

INFLUENZA DEGLI ADDITIVI SULLE CARATTERISTICHE REOLOGICHE DEL CALCESTRUZZO

THE INFLUENCE OF ADMIXTURES ON CONCRETE RHEOLOGICAL PROPERTIES

Mario Collepari

1. INTRODUZIONE

Le proprietà reologiche del calcestruzzo dipendono da numerosi parametri, alcuni dei quali concernenti la composizione dell'impasto, altri invece che non riguardano direttamente la composizione del conglomerato ma piuttosto le condizioni di mescolamento, la temperatura ed il tempo [1].

In Tabella I è mostrata, in modo schematico, l'influenza di questi parametri sulla lavorabilità del calcestruzzo. Si può osservare come gli additivi possano modificare la lavorabilità del calcestruzzo sostanzialmente in due modi: o modificando la cinetica di idratazione del cemento, e quindi l'andamento della lavorabilità in funzione del tempo (acceleranti e ritardanti), o modificando direttamente le proprietà reologiche della pasta cementizia (aeranti, fluidificanti e superfluidificanti). Naturalmente l'importanza di questi additivi nel modificare la lavorabilità del calcestruzzo dipende fortemente dall'entità del loro effetto e, da questo punto di vista, i fluidificanti e soprattutto i superfluidificanti presentano un interesse decisamente superiore a quello degli altri additivi. Per questa ragione, tenuto conto del cambiamento radicale che si può realizzare sui cantieri per la messa in opera del calcestruzzo con superfluidificanti, questi additivi verranno esaminati nel presente rapporto in maggior dettaglio.

2. ADDITIVI ACCELERANTI

2.1. Definizione di additivi acceleranti

Gli additivi acceleranti sono quelli che fanno aumentare la velocità di idratazione del cemento.

1. INTRODUCTION

The rheological properties of concrete are affected by numerous parameters which regard both the composition of the mix and mixing conditions, temperature and time of mixing [1].

Table I schematically shows the influence of these parameters on the workability of concrete. It can be observed how admixtures can modify workability mainly in two ways: either modifying the kinetics of hydration of the cement and therefore the course of workability as a function of time (accelerating and retarding admixtures), or modifying the rheological properties of cement pastes (air entraining agents, plasticizers and superplasticizers).

Obviously the importance of these admixtures in modifying the workability of concrete greatly depends upon the magnitude of their effect. From this viewpoint plasticizers and, above all, superplasticizers are much more interesting than other admixtures. For this reason, considering the thorough change which can be realized on work-sites by placing concrete with superplasticizers, this report will examine these admixtures more in detail.

2. ACCELERATING ADMIXTURES

2.1. Definition of accelerating admixtures

An accelerating admixture is a product which accelerates the rate of hydration of cement.

INFLUENZA DEGLI ADDITIVI SULLE CARATTERISTICHE REOLOGICHE DEL CALCESTRUZZO

THE INFLUENCE OF ADMIXTURES ON CONCRETE RHEOLOGICAL PROPERTIES

Mario Collepari

TABELLA I
Fattori che influenzano la lavorabilità del calcestruzzo

Parametri intrinseci (riguardanti la miscela) - <i>Intrinsic parameters (concerning mix)</i>			Parametri esterni (non riguardanti la miscela) - <i>External parameters (not concerning mix)</i>
Fuidità della pasta di cemento <i>Fluidity of cement paste</i>	Tipo di inerte <i>Type of aggregate</i>	Rapporto pasta di cemento/inerte <i>Cement paste/aggregate ratio</i>	
- Rapporto acqua, cemento - <i>Water/cement ratio</i> - finezza - <i>fineness</i> - contenuto di C ₃ A - C ₂ A - <i>content</i> - contenuto di gesso - <i>gypsum content</i> - contenuto di alcali - <i>alkali content</i> - Additivi - <i>Admixtures</i> - fluidificanti - <i>plasticizers</i> - superfluidificanti - <i>superplasticizers</i> - aeranti - <i>air entraining agents</i>	- Diametro massimo - <i>Maximum size</i> - Granulometria e contenuto di fine - <i>Grading and content of very fine particles (≤ 300 μm)</i> - Angolarità - <i>Angularity</i> - Porosità (perdita di lavorabilità) - <i>Porosity (workability loss)</i>	- Rapporto cemento/inerte - <i>Cement/aggregate ratio</i> - Aggiunte minerali (pozzolana, loppa, cenere volante) - <i>Mineral additions (pozzolana, slag, fly ash)</i>	- Condizioni di mescolamento - <i>Mixing conditions</i> - Temperatura - <i>Temperature</i> - Tempo (perdita di lavorabilità: additivi acceleranti e ritardanti) - <i>Time (workability loss: accelerating and retarding admixtures)</i>

TABLE I
Factors affecting concrete workability

A seconda che l'accelerazione avvenga nel periodo di presa o di indurimento, questi additivi possono essere suddivisi in acceleranti di presa o di indurimento. I primi accorciano i tempi di presa, mentre i secondi fanno aumentare prevalentemente la resistenza meccanica iniziale. Sebbene questi ultimi siano quelli che presentano un interesse tecnologico più generale e di più vasta portata, tuttavia gli acceleranti di presa — dal particolare punto di vista delle proprietà reologiche — sono indubbiamente altrettanto importanti. Essi consentono, infatti, la soluzione di un problema tipicamente reologico quale è quello dell'applicazione a spruzzo degli impasti cementizi su pareti verticali o sulle volte delle gallerie (fig. 1).

According to whether acceleration occurs during the time of setting or of hardening, this admixture is called setting or hardening accelerator. The former shortens setting times, the latter increases initial strength mainly. Although the hardening accelerator meets a more general and more important technological interest, nevertheless setting accelerators — from the viewpoint of their rheological properties — are also very important. In fact, they solve a typical rheological problem, that is, the spray application of cement pastes on vertical walls or tunnel vaults (fig. 1).

2.2. Influenza degli additivi acceleranti sull'idratazione del cemento

Sostanzialmente gli acceleranti di presa accelerano la idratazione del C₃A (*), mentre gli acceleranti di indurimento accelerano l'idratazione del C₂S. A causa della reazione con l'acqua, la superficie dei granuli di cemento viene radicalmente modificata, come è mostrato in fig. 2, per la formazione di prodotti idratati aventi un'area superficiale circa 100 volte maggiore di quella del cemento anidro (0,3-0,5 m²/g).

Gli acceleranti di presa più comunemente prodotti sono a base di silicato o carbonato di sodio. Il silicato provoca una presa da rapida a istantanea a seconda che il dosaggio sia rispettivamente di qualche per mille o qualche per cento rispetto al peso di cemento. Esso è per lo più impiegato per malte a presa rapida ed in particolare per arrestare in breve tempo fughe di liquidi da contenitori o tubazioni in calcestruzzo. Il silicato di sodio non è in realtà un accelerante vero e

2.2. Influenza di accelerating admixtures on the hydration of cement

Setting accelerators accelerate the hydration of C₃A (*), while hardening accelerators accelerate the hydration of C₂S. Because of the reaction with water, the surface of cement grains modifies substantially, as shown in fig. 2, due to the formation of hydrated materials whose surface area is about 100 times higher than that of anhydrous cement (0,3 to 0,5 m²/g).

The most widely setting accelerators are silicate or sodium carbonate based. Silicate causes rapid to instantaneous set according to whether its dosage is a few per thousands or percent by weight of cement respectively. It is used mostly for rapid setting mortars and, particularly, to seal leaks of concrete containers or pipes against liquids. Actually sodium silicate is not a real accelerator, as its action does not accelerate the

(*) C = CaO; A = Al₂O₃; S = SiO₂.

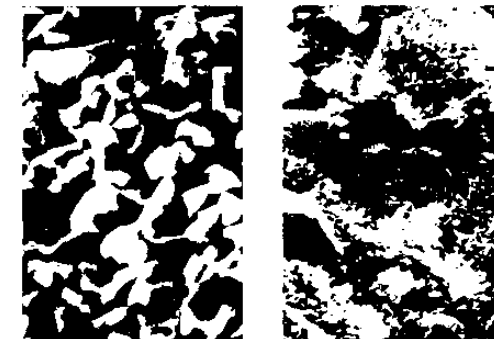
(*) C = CaO; A = Al₂O₃; S = SiO₂.

proprio, poiché la sua azione non si esplica attraverso un'accelerazione del processo di idratazione del cemento, ma provoca una presa più rapida a causa della precipitazione del silicato di calcio idrato, per reazione tra lo ione silicato e lo ione Ca²⁺ presente nella fase acquosa, e quindi dell'aumento del rapporto solido/liquido nella pasta cementizia.

Il carbonato di sodio, ed anche quello di potassio, è il prodotto di base più comunemente impiegato per la produzione di acceleranti di presa. La sua azione sull'idratazione del cemento è stata studiata da numerosi autori [2-7]. L'aggiunta di carbonato alcalino, in genere in misura di qualche per cento, provoca una sensibile riduzione del tempo iniziale e finale di presa, ma anche della resistenza a compressione ed a flessione sia alle brevi che alle lunghe stagionature [6-7]. Secondo Hansen [2] l'azione accelerante della presa da parte del carbonato alcalino è dovuta alla precipitazione del CaCO₃. Niël [6] ritiene, invece, che il ritardo dell'idratazione del C₃A da parte del gesso sia molto meno efficace in assenza di Ca(OH)₂ e che questo sia trasformato in CaCO₃ per l'azione degli ioni CO₃⁻². L'ipotesi di Niël si basa sull'osservazione che, in presenza di K₂CO₃, la presa rapida è accompagnata da una maggiore evoluzione di calore di idratazione, fenomeno non giustificabile con la sola precipitazione del CaCO₃. Collepari, Marcialis e Massidda [7] hanno trovato che in presenza di Na₂CO₃ si verifica sia la precipitazione del CaCO₃, che una più rapida idratazione del C₃A, ma anche e soprattutto una rapida idratazione iniziale del C₂S probabilmente a causa dell'elevata forza ionica della fase acquosa che dopo alcuni minuti

process of the hydration of cement, but causes a more rapid set because of the precipitation of hydrated calcium silicate, due to the reaction between the silicate ion and the Ca²⁺ ion present in the aqueous phase, and therefore because of the increase of the solid/liquid ratio in the cement paste.

Sodium carbonate and potassium carbonate too are the most widely used base products in the manufacture of setting accelerators. Their action on the hydration of cement has been studied by several authors [2-7]. The addition of alkaline carbonate — generally a small percent is enough — causes a considerable reduction in the initial and final setting time, and also in compressive and flexural strengths both at early and later ages [6-7]. According to Hansen [2] the accelerating action of alkaline carbonate on set is due to the precipitation of CaCO₃. Niël [6] thinks that the retardation in the hydration of C₃A caused by gypsum is much less effective when Ca(OH)₂ is absent and that this one is changed into CaCO₃ because of the action of the CO₃⁻² ions. Niël's hypothesis is based on the observation that, when K₂CO₃ is present, the rapid set is accompanied by a higher evolution of heat of hydration, which is not justifiable only by the precipitation of CaCO₃. Collepari, Marcialis and Massidda [7] have found that in the presence of Na₂CO₃ both the precipitation of CaCO₃, a more rapid hydration of C₃A, and, above all, a rapid initial hydration of C₂S occur, possibly because of the high ionic strength of the aqueous phase which after a few minutes contains almost solely SO₄⁻².



2 - Microfotografia al microscopio elettronico a scansione di cemento anidro (A) ed idratato (B)

2 - Scanning electron micrograph of anhydrous (A) and hydrated (B) cement

1 - Pompaggio ed applicazione a spruzzo di una malta
1 - Pumping and spraying mortar

contiene quasi esclusivamente ioni SO_4^{2-} , OH^- ed Na^+ . Secondo gli autori, la rapida idratazione iniziale del C_3S contribuisce in modo determinante alla presa rapida del cemento Portland. Tuttavia, la precipitazione del CaCO_3 nei pori capillari del cemento idratato provoca successivamente un forte ritardo nell'idratazione del C_3S quando la reazione è controllata dal processo di diffusione: ciò determina un minor grado di idratazione del C_3S e quindi un indurimento più lento, anche se preceduto da una presa più rapida.

Gli acceleranti di indurimento sono notevolmente più interessanti di quelli che agiscono sulla presa. L'interesse deriva dalla possibilità di ovviare agli inconvenienti provocati dalle condizioni climatiche avverse, ed in particolare dalle basse temperature: per questo motivo, essi sono spesso denominati, sia pure impropriamente, additivi antigelo.

L'additivo accelerante più diffuso è il cloruro di calcio, in genere impiegato in misura di qualche per cento rispetto al peso del cemento. Esso esercita un'azione accelerante quasi esclusivamente sull'idratazione del C_3S . Ne consegue un tempo di presa leggermente più breve, ma soprattutto un notevole incremento della resistenza meccanica soprattutto alle brevi stagionature. Purtroppo, l'aggiunta di cloruro non deve superare certi limiti nel caso di strutture in c.a. e deve essere esclusa per le strutture in c.a.p., per l'azione corrosiva esplicata nei confronti dei ferri di armatura.

Molti altri prodotti sono stati provati al fine di trovare un accelerante in alternativa al cloruro. Alcuni di essi sono in effetti impiegati per formulare additivi acceleranti, ma nessuno presenta le caratteristiche del cloruro di calcio e soprattutto il suo basso costo. Tra i prodotti normalmente impiegati i più diffusi sono la trietanolammina, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$, ed il formiato di calcio, $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$, ma molti altri sali, quali per esempio il nitrato di calcio [8], il tiosolfato di potassio [9], ecc., possono essere impiegati. L'azione accelerante della maggior parte degli elettroliti si esplica sull'idratazione dei silicati e del C_3S in particolare [10-13].

Ramachandran [14-16] ha studiato molto approfonditamente l'azione della trietanolammina sull'idratazione dei composti puri (C_3A e C_3S) e del cemento Portland. La trietanolammina agisce da accelerante sulla idratazione del C_3A sia favorendo la formazione di alluminati idrati esagonali, sia promuovendone la conversione nell'idrato cubico: in presenza di gesso la trietanolammina accelera la produzione di ettringite come anche la trasformazione di questa in monosolfatoalluminato [14].

Nell'esaminare il ruolo della trietanolammina sull'idratazione del cemento, Ramachandran [16] ha trovato che essa ritarda l'idratazione del C_3S ed accelera quella del C_3A . In dosaggi di qualche per mille rispetto al peso di cemento la resistenza meccanica della pasta cementizia risulta diminuita. Risultati analoghi sono stati ottenuti da Lieber e Richartz [17].

Questi dati mettono in evidenza il diverso meccanismo di azione della trietanolammina rispetto al cloruro di

OH^- and Na^+ ions. According to these authors, the rapid initial hydration of C_3S strongly contributes to the rapid set of Portland cement. However the precipitation of CaCO_3 into the capillary pores of hydrated cement causes a strong retardation in the hydration of C_3S soon afterwards, when the reaction is controlled by the process of dispersion; this causes a lower hydration of C_3S and therefore a slower hardening, even if preceded by a more rapid set.

Hardening accelerators are considerably more interesting than setting accelerators because they permit to compensate for the effects of adverse climatic conditions, particularly low temperature: for this reason they are often, wrongly called « antifreeze » admixtures.

The best known accelerating admixture is calcium chloride which is generally used in the amount of a small percentage by weight of cement. It promotes the acceleration of almost only the hydration of C_3S . Therefore setting times are slightly shorter and, above all, strength increases considerably especially at early ages. Unfortunately the addition of calcium chloride must be limited in reinforced concrete structures and must be even eliminated in prestressed concrete because of its corrosive action against reinforcement.

Many other chemicals have been tested in order to find an accelerator other than chloride. Some of them are actually used in the formulation of accelerating admixtures, but none of them has the properties of calcium chloride and above all, its low cost. Among the most usually employed materials, the most widely used are triethanolamine, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$, and calcium formate, $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$. Many other salts, such as for instance calcium nitrate [8], potassium thiosulphate [9], etc. can also be used. Most electrolytes accelerate the hydration of silicates and C_3S in particular [10-13].

Ramachandran [14-16] has investigated the action of triethanolamine on the hydration of pure compounds (C_3A and C_3S) and of Portland cement. Triethanolamine acts as an accelerator of the hydration of C_3A promoting both the formation of hydrated exagonal aluminates and their conversion into cubic hydrate: in the presence of gypsum triethanolamine accelerates the production of ettringite and the change of this one into monosulphatoluminate [14].

Investigating the action of triethanolamine on the hydration of cement, Ramachandran [16] has found that it retards the hydration of C_3S and accelerates that of C_3A . At dosages of a few per thousands by weight of cement, the strength of cement paste lowers. Similar results have been obtained by Lieber and Richartz [17].

These data point out the different action of triethanolamine with respect to that of calcium chloride. One

calcio. Si potrebbe pensare che essa si comporti più come un accelerante di presa che un accelerante di indurimento, dal momento che accelera l'idratazione del C_3A ma ritarda quella del C_3S .

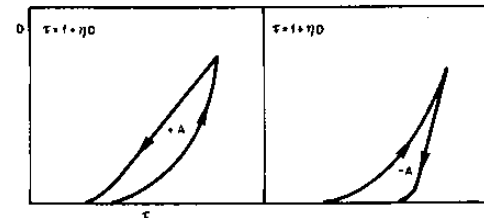
In effetti occorre tener conto che l'azione della trietanolammina risulta complessivamente accelerante dell'indurimento se il suo dosaggio è di circa 0,025%, mentre essa si comporta da ritardante con un dosaggio superiore a 0,06% [9]. E' probabile che i dosaggi più elevati ritardino eccessivamente l'idratazione del C_3S .

Il formiato di calcio agisce da accelerante di indurimento oltre che di presa quando viene aggiunto in misura di qualche per cento rispetto al peso di cemento [9, 18, 19]. E' probabile che l'azione accelerante del formiato di calcio sia simile a quella di molti altri elettroliti ed agisca sostanzialmente da accelerante nei confronti del C_3S [10, 12, 13], sebbene formi un sale complesso con il C_3A , $[\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{HCOO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, simile al monosolfatoalluminato idrato [20]. Il maggior limite all'impiego del formiato di calcio consiste nel costo relativamente elevato per il suo dosaggio (1-3%), oltre che nella sua limitata solubilità in acqua che ne impedisce un impiego come additivo sotto forma di soluzione acquosa: esso, pertanto, deve essere impiegato sotto forma di polvere da sciogliere preliminarmente nell'acqua di impasto per il calcestruzzo.

2.3. Influenza degli additivi acceleranti sulle proprietà reologiche degli impasti cementizi

Per quanto concerne le proprietà reologiche l'aggiunta del cloruro fa aumentare, dopo circa 30 minuti di idratazione, il limite di scorrimento delle paste cementizie, mentre non provoca una significativa variazione nella viscosità plastica [21]. A tempi più lunghi, invece, l'aggiunta del cloruro fa aumentare notevolmente sia il limite di scorrimento che la viscosità plastica, come è mostrato nella Tabella II che riassume i parametri reologici relativi alla fig. 3. Il cloruro, inoltre, fa aumentare il grado di tixotropia della pasta di cemento, rilevabile attraverso la misura dell'area del ciclo di isteresi riportato in fig. 3. Ciò è in accordo con l'ipotesi che la tixotropia delle paste di cemento sia da attribuire prevalentemente ai legami che si stabiliscono tra le particelle di silicato di calcio idrato [22] la cui produzione è appunto accelerata dall'aggiunta del cloruro.

In sostanza, la determinazione delle proprietà reologiche della pasta di cemento contenente cloruro è in



could think that triethanolamine acts as a setting accelerator rather than a hardening accelerator since it accelerates the hydration of C_3A and retards that of C_3S .

As a matter of fact it must be considered that the action of triethanolamine accelerates hardening if the dosage is about 0,025%, while it retards hardening if a dosage higher than 0,06% is used [9]. It is possible that higher dosages retard the hydration of C_3S exaggeratedly.

Calcium formate acts as a hardening accelerator, besides being a setting accelerator, when it is added in the amount of a small percentage by weight of cement [9, 18, 19]. It is probable that the accelerating action of calcium formate is similar to that of many other electrolytes and acts as an accelerator of C_3S [10, 12, 13], although it forms a complex salt with C_3A , $[\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{HCOO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, like hydrated monosulphatoluminate [20]. The greatest limit to the use of calcium formate is its relatively high cost for its dosage (1 to 3%), besides its inadequate solubility in water, which does not allow its use as an admixture in aqueous solution. Therefore it must be used in powder form and dissolved in mixing water before adding the other components.

2.3. Influenza di acceleranti additivi sulle proprietà reologiche di impasti cementizi

As regards rheological properties, chloride increases the yield stress of cement pastes, after a 30 minute period approx. of hydration, while it does not vary plastic viscosity significantly [21]. On the contrary, at later ages, chloride increases both yield stress and plastic viscosity as shown in Table II which sums up the rheological parameters shown in fig. 3. Moreover, chloride increases the degree of thixotropy of cement paste, which is surveyed by the measure of the area of the hysteresis loop shown in fig. 3. This is in accordance with the hypothesis that the thixotropy of cement pastes is mainly due to the bonds among the particles of hydrated calcium silicate [22] whose production in fact is accelerated by the addition of chloride.

Summing up, the rheological properties of cement paste containing chloride conform to the more rapid loss

3 - Andamento schematico del gradiente di scorrimento (D) in funzione della tensione di scorrimento (τ) per fluido tixotropico (a sinistra) ed antitixotropico (a destra)

3 - Shear rate (D) as a function of shear stress (τ) for thixotropic (left) and anti-thixotropic (right) fluid

TABELLA II
Effetto del cloruro di calcio sulle proprietà reologiche delle paste di cemento [21]

Tipo di cemento - Type of cement	f (dine/cm ²)	η (centipoise)	A (Unità arbitrarie - Arbitrary unit)	% CaCl ₂	Tempo di idratazione (ore - hours)
Portland medio contenuto C ₃ S - Portland average content of C ₃ S (a/c - w/c = 0,40)	80	145	- 3,5	0	0,5
	115	150	+ 3	2	0,5
Portland medio contenuto C ₃ S - Portland average content of C ₃ S (a/c - w/c = 0,40)	85	165	- 2	0	1,0
	200	700	+ 9	2	1,0
Portland alto contenuto C ₃ S - Portland high content of C ₃ S 3800 cm ² /g (a/c - w/c = 0,40)	70	90	- 3	0	0,5
	180	105	- 1	2	0,5
Portland alto contenuto C ₃ S - Portland high content of C ₃ S 3800 cm ² /g (a/c - w/c = 0,35)	95	130	0	0	0,5
	200	125	+ 1	2	0,5
Portland ferrico - Sulfate resistant (a/c - w/c = 0,40)	125	155	- 5	0	0,5
	235	165	+ 0,5	2	0,5
Portland ferrico - Sulfate resistant (a/c - w/c = 0,40)	130	185	- 4,5	0	3,0
	400	350	+ 8,0	2	3,0

f = limite di scorrimento - yield point.

η = viscosità plastica - plastic viscosity.

A = area del ciclo di isteresi; i valori positivi indicano un comportamento tixotropico, quelli negativi un comportamento anti-tixotropico; v. figura 3 / hysteresis loop; positive values indicate a thixotropic behaviour; negative values indicate an anti-thixotropic behaviour: see fig. 3.

accordo con la più rapida perdita di lavorabilità del calcestruzzo additivato rispetto a quello privo di additivo accelerante.

3. ADDITIVI RITARDANTI

3.1. Definizione di additivi ritardanti

L'aggiunta di un additivo ritardante ha lo scopo di rallentare la presa del cemento, per conservare più a lungo la lavorabilità, e consentire quindi un trasporto del calcestruzzo a lunga distanza soprattutto quando la temperatura è molto elevata [23].

Naturalmente il ritardo dell'idratazione del cemento, necessario per allungare i tempi di presa, comporta una bassa resistenza meccanica del calcestruzzo alle brevi stagionature. Tuttavia, come si verifica anche per il ritardo provocato dalla bassa temperatura, all'azione ritardante iniziale segue un aumento della resistenza meccanica alle lunghe stagionature rispetto al calcestruzzo non additivato.

I ritardanti più comunemente impiegati sono costituiti dai carboidrati, quali i monosaccaridi ed i polisaccaridi, gli acidi idrossicarbossilici e dicarbossilici tra i prodotti organici, ed i fosfati, i borati, i sali di piombo e di zinco tra quelli inorganici [24].

3.2. Influenza degli additivi ritardanti sull'idratazione del cemento

Secondo Hansen [25] il ritardo provocato da molti prodotti organici deve essere attribuito al loro adsorbimento, mediante il gruppo HO-CH, sulla superficie

TABLE II
Effect of calcium chloride on the rheological properties of cement pastes [21]

Tipo di cemento - Type of cement	f (dine/cm ²)	η (centipoise)	A (Unità arbitrarie - Arbitrary unit)	% CaCl ₂	Tempo di idratazione (ore - hours)
Portland medio contenuto C ₃ S - Portland average content of C ₃ S (a/c - w/c = 0,40)	80	145	- 3,5	0	0,5
	115	150	+ 3	2	0,5
Portland medio contenuto C ₃ S - Portland average content of C ₃ S (a/c - w/c = 0,40)	85	165	- 2	0	1,0
	200	700	+ 9	2	1,0
Portland alto contenuto C ₃ S - Portland high content of C ₃ S 3800 cm ² /g (a/c - w/c = 0,40)	70	90	- 3	0	0,5
	180	105	- 1	2	0,5
Portland alto contenuto C ₃ S - Portland high content of C ₃ S 3800 cm ² /g (a/c - w/c = 0,35)	95	130	0	0	0,5
	200	125	+ 1	2	0,5
Portland ferrico - Sulfate resistant (a/c - w/c = 0,40)	125	155	- 5	0	0,5
	235	165	+ 0,5	2	0,5
Portland ferrico - Sulfate resistant (a/c - w/c = 0,40)	130	185	- 4,5	0	3,0
	400	350	+ 8,0	2	3,0

of workability of concrete containing the admixture with respect to the one without accelerator.

3. RETARDING ADMIXTURES

3.1. Definition of retarding admixtures

Retarding admixtures slow down the setting of cement, extend workability, therefore allow concrete to be handled over long distances especially when temperature is very high [23].

Obviously the retardation of the hydration of cement — necessary to extend setting times — slows down strength at early ages. However, as it occurs also in case of retardation caused by low temperature, the initial retarding action is followed by increased strength at later ages with respect to concrete not containing the admixtures.

The most commonly used retarding admixtures are based on carbohydrates, such as monosaccharides and polysaccharides, hydroxycarboxylic and dicarboxylic acids among organic chemicals, and phosphates, borates, lead and zinc salts among inorganic chemicals [24].

3.2. Influence of retarding admixtures on the hydration of cement

Hansen [25] states that the retardation caused by many organic chemicals is due to their adsorption, by the HO-CH group, on the surface of cement grains, so that

dei granuli di cemento, in modo da impedire, per un certo tempo, il contatto con l'acqua. Steynour [26] ritiene che il gruppo funzionale responsabile dell'adsorbimento sia il gruppo ossidrilico (OH), incluso quello, non dissociato, appartenente ad alcuni prodotti inorganici. Vivian [24] suggerisce che l'adsorbimento avvenga per mezzo del gruppo ossidrilico o carbossilico (COOH), mentre Taplin [27] ha trovato che, salvo qualche eccezione, tutti i prodotti organici che posseggono il gruppo α-idrossi-carbonilico (HO-C-C=O) sono dei forti ritardanti.

Secondo Vivian [24] mentre i fosfati ed i borati potrebbero essere adsorbiti come i prodotti organici per mezzo del gruppo ossidrilico, i sali di piombo e di zinco potrebbero formare dei precipitati insolubili dei corrispondenti idrossidi sui granuli di cemento ritardandone l'idratazione.

Bruere [28] ha supportato con i suoi dati la teoria di Taplin [27] secondo il quale i composti contenenti il gruppo α-idrossi-carbonilico sono degli efficaci ritardanti, ed ha trovato che alcuni zuccheri pur non avendo questo gruppo funzionale, agiscono da ritardanti perché nell'ambiente acquoso alcalino sono capaci di formare questo gruppo.

Daugherty e Kowalewski [29], in uno studio dell'idratazione del C₃A, hanno trovato che molti prodotti organici, contenenti gruppi ossidrilici, carbossilici o carbonilici, si comportano come ritardanti o acceleranti a seconda della loro concentrazione. In ogni caso, i prodotti con il gruppo ossidrilico, come gli zuccheri, tendono a ritardare, e quelli con il gruppo carbossilico tendono ad accelerare l'idratazione del C₃A. Ciò non esclude, tuttavia, che questi prodotti possano comportarsi da ritardanti nell'idratazione degli altri composti del cemento. Young [30-31] ha tentato di fornire una interpretazione sul meccanismo dell'azione ritardante dei prodotti organici sull'idratazione del C₃S e C₃A. Secondo Young, il ritardo nell'idratazione del C₃S può essere causato da un avvelenamento dei nuclei di idrossido di calcio da parte dei prodotti organici: secondo questa teoria il periodo di induzione nell'idratazione del C₃S sarebbe correlato con la crescita dei cristalli di Ca(OH)₂.

Ancora più complessa sarebbe, secondo Young, l'azione degli additivi ritardanti sull'idratazione del C₃A: ne accelererebbero la dissoluzione nella fase acquosa grazie alla formazione di complessi con gli ioni alluminati, e ciò spiegherebbe come alcuni autori [29] possano trovare anche degli effetti acceleranti sul C₃A con dei prodotti comunemente ritenuti dei ritardanti del cemento. Successivamente avviene la precipitazione degli alluminati idrati insolubili, la cui crescita cristallina è ritardata dalla presenza di additivi nella fase acquosa. Lentamente i prodotti organici vengono incorporati nei prodotti solidi fino alla loro completa rimozione dalla soluzione acquosa.

Dal punto di vista pratico, è interessante notare che Daugherty e Kowalewski [32], in una indagine riguardante l'azione di 30 additivi commerciali o preparati in laboratorio su diversi cementi a temperature com-

the contact with water is hindered for some time. Steynour [26] thinks that the functional group responsible for the adsorption in the hydroxyl groups (OH), including the group, non dissociated, belonging to some inorganic chemicals. Vivian [24] states that adsorption occurs by the hydroxyl or carboxylic group (COOH), while Taplin [27] has found that, some cases excepted, all the organic chemicals which have the α-hydroxyl-carboxylic group (HO-C-C=O) are strong retarders.

According to Vivian [24] phosphates and borates could be adsorbed like organic chemicals by the hydroxyl group, while lead and zinc salts could form insoluble precipitates of corresponding hydroxides on cement grains, retarding their hydration.

Bruere [28] has supported, by his data, Taplin's theory [27] according to which the compounds containing the α-hydroxy-carboxylic group are effective retarders. He has also found that some sugars, even though they do not have this functional group, act as retarders because they are able to yield this group in the alkaline solution.

Daugherty and Kowalewski [29], studying the hydration of C₃A have found that several organic chemicals, containing hydroxyl carboxyl or carboxylic groups, act as retarders or accelerators depending on their concentration. In any case, the chemicals containing the hydroxyl group, such as sugars, tend to retard the hydration of C₃A, while those containing the carboxyl group tend to accelerate it. However this does not exclude that these chemicals can act as retarders in the hydration of the other cement compounds. Young [30-31] has tried to explain the mechanism of the retarding action of organic chemicals on the hydration of C₃S and C₃A. In his opinion, the retardation in the hydration of C₃S can be caused by the organic chemicals that poison the nuclei of calcium hydroxide: according to this theory the period of induction in the hydration of C₃S seems to be correlated to the growth of Ca(OH)₂ crystals.

In Young's opinion the action of retarding admixtures on the hydration of C₃A is even more complex: retarders seem to accelerate the dissolution in the aqueous phase thanks to the formation of complexes with aluminate ions and this seems to explain why several authors [29] find that some chemicals, which are commonly believed to be cement retarders, also have accelerating effects on C₃A. Afterwards, the precipitation of insoluble hydrated aluminates takes place, and their crystalline growth is retarded by the presence of admixtures in the aqueous phase. The organic chemicals are incorporated slowly into the solid products until their elimination from the aqueous solution is completed.

From a practical point of view, it is interesting to notice that Daugherty and Kowalewski [32], in a survey on the action of 30 admixtures, either commercial or prepared in laboratory, on different types of ce-

prese tra 21,1°C e 43,3°C, hanno messo in evidenza la inadeguatezza della norma A.S.T.M. C 494 che definisce la categoria degli additivi ritardanti. Questa norma in realtà è stata concepita per i cementi Portland normali da idratare a temperatura ambiente (20°C). Quando si impiegano cementi diversi e si lavora a temperature più elevate, per esempio a 30-50°C, le quali appunto richiedono l'impiego di un additivo ritardante, la norma risulta inadeguata.

Si verifica spesso, per esempio, che un additivo ritardante, il quale risponde a tutti i requisiti della norma A.S.T.M. C 494, di fatto non sia poi in grado di garantire il ritardo richiesto dalle condizioni pratiche di impiego per le particolari condizioni climatiche e le esigenze di lavoro. Per esempio, se occorre trasportare il calcestruzzo in autobetoniere per 2-3 ore a 30-40°C, senza perdere significativamente la lavorabilità dell'impasto, è necessario impiegare additivi molto più ritardanti di quelli previsti dalla norma A.S.T.M.

In linea di massima è possibile controllare l'entità del ritardo attraverso il dosaggio di additivi che è generalmente dell'ordine di qualche per mille rispetto al peso del cemento. Tuttavia, è sempre consigliabile eseguire delle prove preliminari per verificare l'azione dell'additivo sul particolare cemento da impiegare e nelle condizioni sperimentali le più vicine possibile a quelle di lavoro.

3.3. Influenza degli additivi ritardanti sulle proprietà reologiche degli impasti cementizi

L'influenza di un additivo ritardante commerciale sulle proprietà della pasta di cemento è mostrata in Tabella III [21]. L'aggiunta dell'additivo ritardante non modifica sensibilmente le caratteristiche reologiche dell'impasto durante i primi 30 min di idratazione. Dopo 250 min, però, si registra una forte diminuzione del limite di scorrimento e della viscosità plastica rispetto alla pasta di cemento priva di additivo. In altre parole

TABELLA III

Influenza di un additivo ritardante sulle proprietà reologiche della pasta di cemento Portland (a medio contenuto di C₃S); acqua/cemento = 0,35 [21]

	f (dine/cm ²)			η (centipoise)			A (Unità arbitrarie - Arbitrary units)		
	30'	160'	250'	30'	160'	250'	30'	160'	250'
Tempo di idratazione - Hydration time									
Ritardante - Retarder: 0%	125	165	240	180	200	250	+ 1	+ 1,5	+ 2
Ritardante - Retarder: 0,1%	125	150	245	180	200	245	+ 1	+ 1	+ 2
Ritardante - Retarder: 0,3%	110	130	160	140	175	210	+ 1	+ 1	+ 2
Ritardante - Retarder: 0,6%	110	125	150	160	180	210	+ 1,5	+ 1,5	+ 2

t = limite di scorrimento - yield point.

η = viscosità plastica - plastic viscosity.

A = area del ciclo di isteresi; i valori positivi indicano un comportamento tixotropico, quelli negativi un comportamento anti-tixotropico: v. figura 3 / hysteresis loop; positive values indicate a thixotropic behaviour; negative values indicate an antithixotropic behaviour: see fig. 3.

ment at temperatures ranging between 21,1 and 43,3°C, have pointed out the inadequacy of the A.S.T.M. C 494 standard which defines the category of retarding admixtures. Actually this standard was devised for normal Portland cement to be hydrated at ambient temperature (20°C). When different cements are used and works are executed at higher temperatures (30 to 50°C for example), which in fact, require the use of retarding admixtures, the standard is inadequate.

It often occurs, for instance, that a retarding admixture, which meets all the requirements of the A.S.T.M. C 494 standard, does not guarantee the retardation required by the operating conditions for the particular climatic conditions of the work in question. For instance, if concrete has to be handled at 30-40°C for 2 to 3 hours, without losing workability significantly, the admixtures shall be much more retarding than the ones provided by the A.S.T.M. standard.

Usually the needed retardation can be obtained by the dosage of admixtures, which is generally a few per thousands by weight of cement. However preliminary tests under conditions expected on the work are always advisable in order to evaluate the action of the admixture on the cement in question.

3.3. Influence of retarding admixtures on the rheological properties of cement mixes

Table III [21] shows the influence of a commercial retarding admixture on the properties of cement paste. During the first 30 mins of hydration the addition of the retarding admixture does not modify the rheological properties of the mix significantly. But, after 250 mins, yield stress and plastic viscosity lower strongly with respect to the cement paste without admixture. In other words after 250 mins, the mixes containing

TABLE III

Influence of a retarding admixture on the rheological properties of a Portland cement paste (with an average content of C₃S); w/c = 0,35 [21]

le paste contenenti il ritardante (3-6% rispetto al cemento) presentano dopo 250 min. caratteristiche reologiche simili a quelle dell'impasto non additivato dopo 160 min. L'aggiunta di ritardante non provoca, invece, alcuna modifica nell'area del ciclo di isteresi (fig. 3) rispetto alla pasta di cemento priva di additivo. Nell'insieme, la determinazione delle proprietà reologiche sulla pasta di cemento additivata con ritardante conferma il comportamento del corrispondente calcestruzzo che conserva nel tempo una più elevata lavorabilità rispetto al calcestruzzo privo di additivo.

4. ADDITIVI AERANTI

4.1. Definizione di additivi aeranti

Gli additivi aeranti sono aggiunti al calcestruzzo soprattutto per migliorare la resistenza ai cicli di gelo-disgelo attraverso la formazione di un sistema di microbolle d'aria (del diametro di qualche centinaio di μm) omogeneamente distribuite nella pasta cementizia presente nel calcestruzzo. Le azioni secondarie di un aerante, che sono quelle che maggiormente interessano dal punto di vista delle proprietà reologiche, sono costituite da un miglioramento della lavorabilità e da un aumento di coesione del calcestruzzo fresco.

Esistono diversi prodotti chimici che possono essere impiegati quali materie prime fondamentali per produrre aeranti: acido abietinico, sali di acidi grassi (acido oleico o caprico), alchil-arilsolfonati, alchilsolfonati, sali di alchilammonio, alchilfenolo etossilato. I primi quattro, più comunemente usati, sono di tipo anionico, il quinto è di tipo cationico, il sesto di tipo non-ionico.

4.2. Influenza degli additivi aeranti sulle proprietà reologiche degli impasti cementizi

L'effetto positivo dell'aerante sulla lavorabilità del calcestruzzo è generalmente attribuito alla formazione delle microbolle sferiche e deformabili che facilitano lo scorrimento del calcestruzzo.

Se, in particolare, l'introduzione delle microbolle è accompagnata da una riduzione di un volume equivalente di sabbia, la minore superficie specifica dell'inerte porta ad una minore richiesta d'acqua a pari lavorabilità dell'impasto, o ad una maggiore lavorabilità a pari rapporto a/c. L'incremento di lavorabilità dipende dal dosaggio di cemento e può raggiungere valori di 3-5 cm di slump per calcestruzzi magri (200-250 kg di cemento per m³ di calcestruzzo) mentre diviene più modesto (1-3 cm di slump) per impasti più ricchi di cemento.

Bruere [33-35] ha tuttavia dimostrato — mediante prove eseguite in assenza di aria — che l'aggiunta di additivo aerante di tipo ionico provoca un miglioramento della lavorabilità anche per l'adsorbimento dei prodotti sulle particelle di cemento.

Un altro aspetto importante degli additivi aeranti riguarda la coesione del calcestruzzo e la stabilità delle microbolle e cioè la resistenza ad esser espulse dall'impasto, per esempio, a seguito della vibrazione. E' pos-

the retarder (3-6% by weight of cement) have rheological properties similar to those of a mix without admixture after 160 mins. On the contrary the addition of the retarder does not modify the area of the hysteresis loop (fig. 3) with respect to the cement paste without admixture. As a whole, the rheological properties of the cement paste with the retarding admixture are the same as those of the corresponding concrete whose workability is higher than that of the concrete without admixture.

4. AIR-ENTRAINING ADMIXTURES

4.1. Definition of air-entraining admixtures

Air-entraining admixtures are added to concrete above all to improve its resistance to freeze-thaw cycles through the formation of a system of minute air bubbles (a few hundreds μm in diameter), homogeneously distributed in the cement paste of the concrete. The secondary actions of air-entraining admixtures, which mostly affect rheological properties, are the improved workability and increased cohesion of fresh concrete.

Various chemicals can be used as basic raw materials in the production of air-entraining admixtures, namely: abietinic acid, salt of fat acids (oleic or capric acid), alkyl-aryl sulphonate, alkyl sulphonate, alkylammonium salts, alkylphenol ethoxylate. The first four ones — the most widely used ones — are anionic types, the fifth one is cationic type, the sixth one is non-ionic type.

4.2. Influence of air-entraining admixtures on the rheological properties of cement pastes

The positive effect of the air entraining admixture on concrete workability is generally due to the formation of spherical deformable, minute bubbles which make the flow of concrete easier.

If, in addition to the introduction of minute bubbles, a lower equivalent volume of sand is used, the lower specific surface of the aggregate leads to a lower water demand for equal workability or to higher workability or equal w/c ratio. Improved workability depends on the dosage of cement and can attain slump values of 3 to 5 cm in the case of lean concretes (200-250 kg of cement per m³ of concrete) or more moderate slump values (1 to 3 cm) with higher cement content.

Bruere [33-35] has also demonstrated — by tests executed in air free ambient — that the addition of the ionic type air-entraining admixtures improves workability also because of the adsorption of the products on cement particles.

Another important aspect of air-entraining admixtures is the cohesion of concrete and the stability of microbubbles, that is to say their resistance to be ejected from the mixture, after vibration for instance. The sta-

sibile aumentare la stabilità del sistema di microbolle se queste sono adsorbite dalle particelle solide: l'adsorbimento provoca anche una riduzione nella separazione delle particelle solide dall'acqua, e quindi una sensibile diminuzione della segregazione e del bleeding. Conseguentemente, la maggiore coesione ed omogeneità dell'impasto, unitamente alla mancanza di continuità tra una microbolla e l'altra, provocano una diminuzione nella permeabilità del calcestruzzo.

Sebbene la quantità di aerante aggiunto possa variare entro certi limiti, in relazione al tipo di prodotto ed alla qualità degli inerti e del cemento, in generale il dosaggio di additivo è molto basso e difficilmente supera il valore di 0,05% rispetto al peso di cemento.

In Tabella IV sono mostrate le proprietà reologiche di una pasta di cemento additivata (0,03%) con un aerante commerciale in confronto al corrispondente impasto privo di additivo [21]. Si osserva un leggero aumento del limite di scorrimento e della viscosità plastica, oltre che una tendenza ad un comportamento antitixotropico, per effetto dell'aggiunta dell'aerante. Questi risultati sono difficilmente conciliabili con l'aumento di lavorabilità ed al tempo stesso di coesione dei calcestruzzi provocato dall'aggiunta di aerante. È probabile che la presenza di sabbia e di inerte grosso nel calcestruzzo possa modificare sostanzialmente il ruolo giocato dall'aerante. Sarebbe opportuno che ulteriori ricerche chiarissero quest'aspetto del problema.

5. ADDITIVI FLUIDIFICANTI

5.1. Definizione di additivo fluidificante

Sono definiti fluidificanti quegli additivi che, aggiunti ad un impasto cementizio, a pari rapporto acqua/cemento, ne aumentano la lavorabilità, oppure a pari lavorabilità consentono di ridurre l'acqua di impasto. I fluidificanti possono quindi essere intercambiabilmente chiamati riduttori d'acqua. Le normative riguardanti questi additivi — per esempio la norma UNI [36] e quella A.S.T.M. C 494 [37] — prendono in considerazione proprio la riduzione dell'acqua di impasto

ability of the microbubbles system can be improved if these are adsorbed by solid particles: adsorption also reduces the separation of the solid particles from water and, therefore, lowers segregation and bleeding considerably. Consequently, the higher cohesion and homogeneity of the mixture, together with the non-connection of the microbubbles lower the permeability of concrete.

Though the amount of air-entraining admixture may vary depending on the type of product and on the quality of aggregates and cement, the dosage of admixture is generally very low and it is hardly over 0,05% by weight of cement.

The rheological properties of a cement paste containing a commercial air-entraining admixture (0,03%) compared to those of the corresponding mixture without admixture [21] are shown in Table IV. Due to the addition of the air-entraining admixture, a slight increase in the yield stress and plastic viscosity and a tendency to an antithixotropic performance are observed. These results are hardly compatible with the improved workability and, at the same time, the improved cohesion of concrete caused by the addition of the air-entraining admixture. It is probable that sand and coarse aggregate modify the action of the air-entraining admixture substantially. Further investigations should be made to clear up this aspect of the problem.

5. PLASTICIZING ADMIXTURE

5.1. Definition of plasticizing admixtures

The admixtures which, added to a cement paste, at equal water/cement ratio, improve workability or, at equal workability, allow mixing water to be reduced, are called plasticizers. Alternatively they can be called water reducers. In fact the standards concerning these admixtures — UNI [36] and A.S.T.M. C 494 [37] for instance — allow for the reduction of mixing water rather than the improved rheological properties and

TABELLA IV

Influenza di un additivo aerante sulle caratteristiche reologiche della pasta di cemento Portland a medio contenuto di C₃S (acqua/cemento = 0,33; aggiunta dell'additivo = 0,3%) [21]

	f (dine/cm ²)		η _p (centipoise)		A (Unità arbitrarie - Arbitrary unit)	
	30'	150'	30'	150'	30'	150'
Tempo di idratazione - Hydration time	30'	150'	30'	150'	30'	150'
Senza additivo - Without admixture	125	150	180	200	1	2
Con additivo - With admixture	145	180	200	240	-3	-3

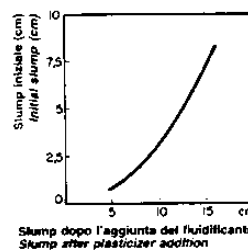
f = limite di scorrimento - yield point.

η_p = viscosità plastica - plastic viscosity.

A = area del ciclo di isteresi: i valori positivi indicano un comportamento tixotropico, quelli negativi un comportamento antitixotropico: v. figura 3 / hysteresis loop; positive values indicate a thixotropic behaviour; negative values indicate an antithixotropic behaviour: see fig. 3.

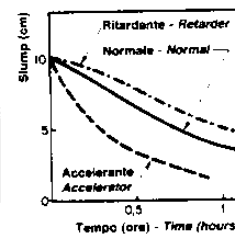
TABELLA IV

Influenza di un agente aerante sulle caratteristiche reologiche di una pasta di cemento Portland con un contenuto medio di C₃S (w/c = 0,33; additivo: 0,3% per peso di cemento) [21]



Slump dopo l'aggiunta del fluidificante / Slump after plasticizer addition

4



5

4 - Influenza di un additivo fluidificante sulla variazione di lavorabilità di un calcestruzzo (pari a/c); 5 - Influenza del tipo di fluidificante sulla perdita di lavorabilità

4 - Influence of a plasticizer on the slump change of a concrete at a given w/c ratio; 5 - Influence of plasticizer type on slump loss

piuttosto che il miglioramento delle proprietà reologiche e definiscono fluidificanti quegli additivi che consentono una riduzione nell'acqua di impasto di almeno il 5% a pari lavorabilità.

Per quanto concerne la variazione delle proprietà reologiche, la fig 4 mostra schematicamente la lavorabilità del calcestruzzo additivato con fluidificante in funzione della lavorabilità del calcestruzzo prima dell'aggiunta dell'additivo.

In generale si può dire che per effetto dell'aggiunta di un fluidificante — normalmente dosato allo 0,2-0,3% rispetto al peso di cemento — la lavorabilità espressa attraverso la misura dello slump aumenta da 5 a 8 cm. Per una classificazione degli additivi fluidificanti ci si può basare sul tipo di prestazione oppure sulla natura del prodotto principale cui si deve l'effetto. Entrambi gli aspetti della classificazione sono previsti dalle normative, ma il primo interessa più l'utente, mentre il secondo riguarda più il produttore di additivi.

Dal punto di vista delle prestazioni, un additivo fluidificante può essere di tre tipi: normale, ritardante o accelerante. Il primo, quando è impiegato a pari rapporto a/c, fa aumentare la lavorabilità dell'impasto ma non modifica significativamente né i tempi di presa, né le resistenze meccaniche. D'altra parte, quando esso è impiegato a pari lavorabilità dell'impasto, la riduzione del rapporto a/c permette di aumentare la resistenza meccanica alle brevi ed alle lunghe stagionature.

Un additivo fluidificante di tipo accelerante o ritardante si distingue da quello normale, rispettivamente per l'aumento o la diminuzione della resistenza meccanica alle brevi stagionature, quando i calcestruzzi sono tutti confezionati con lo stesso rapporto a/c.

Inoltre, dal particolare punto di vista delle proprietà reologiche, l'additivo fluidificante di tipo accelerante oltre a far aumentare la lavorabilità fa perdere più rapidamente la lavorabilità iniziale ed è quindi raccomandabile solo in climi freddi. Al contrario, l'additivo fluidificante di tipo ritardante consente una maggiore conservazione della lavorabilità, la qualcosa è particolarmente vantaggiosa in climi caldi. In fig. 5 è schematicamente mostrata la lavorabilità di un calcestruzzo in funzione del tempo in presenza dei tre summenzionati tipi di fluidificanti.

define the admixtures which allow a reduction in mixing water of at least 5% at the same workability, as plasticizers.

As far as the variation of the rheological properties is concerned, fig. 4 schematically shows the workability of the concrete containing the plasticizer as a function of the workability of concrete prior to the addition of the admixture.

As a general rule, the addition of a plasticizer — usually at the rate of 0,2 to 0,3% by weight of cement — increases workability expressed by the slump measure, from 5 to 8 cm.

The classification of plasticizing admixtures can be based on the type of performance or on the nature of the main chemical by which the effect is produced. The A.S.T.M. C 494 standard considers both aspects of the classification: the user is more interested in the first aspect, the manufacturer of admixtures in the second one.

As regards performances, there are three types of plasticizing admixture: normal, retarding and accelerating. The normal plasticizer increases the workability of the mix at the same w/c ratio, but it does not modify neither setting times nor strengths significantly. On the other hand, when it is used at the same workability the reduction of the w/c ratio allows strength at early and later ages to be increased.

An accelerating or retarding plasticizer is different from the normal one because it increases or lowers strength at early ages respectively, at the same w/c ratio.

Moreover, as regards rheological properties the accelerating admixture, besides improving workability, causes concrete to lose initial workability more rapidly, and is therefore recommended only in cold climates. On the contrary, the retarding admixture extends workability, which is specially advantageous in hot climates. Fig. 5 schematically shows the workability of concrete containing the three above mentioned types of plasticizer as a function of time.

5.2. Influenza degli additivi fluidificanti sull'idratazione del cemento

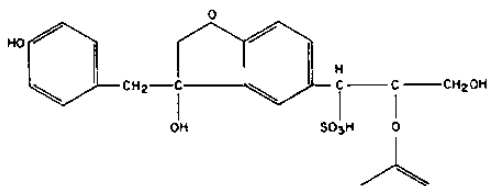
In base alla natura chimica dei prodotti, gli additivi fluidificanti possono essere classificati in tre gruppi, ciascuno dei quali può avere come componente principale il ligninsolfonato, gli acidi idrossi-carbossilici, ed i polimeri idrossilati. Ciascuno di essi può contenere come componenti secondari altri prodotti, originariamente presenti nella materia prima o volutamente aggiunti al componente principale per modificarne le caratteristiche.

Il ligninsolfonato, per esempio, che è un sottoprodotto del processo di estrazione della cellulosa dal legno, è accompagnato solitamente da zuccheri pentosi (xiloso e arabinosio) ed esosi (mannosio, glucosio, fruttosio, ramnosio, galattosio) che conferiscono al prodotto caratteristiche ritardanti [38].

La rimozione degli zuccheri può trasformare il ligninsolfonato da un prodotto per additivo fluidificante ritardante in uno per fluidificante normale. D'altra parte, il ligninsolfonato di per sé tende ad inglobare un po' d'aria (3-4% in volume del calcestruzzo) e pertanto è opportuno o diminuire alquanto l'aria inglobata quando questa, come solitamente avviene, non è desiderata in un additivo fluidificante, o aumentare il volume di aria inglobata fino ad un valore (circa 5%) che rende impiegabile il prodotto come additivo aerante oltre che fluidificante: nel primo caso si mescolerà il ligninsolfonato con un antischiama, nel secondo con un agente tensioattivo. Ciò dimostra la necessità di tagliare il componente principale con altri prodotti per conferire all'additivo le proprietà desiderate. Inoltre, una miscelazione di due o più prodotti si presenta particolarmente vantaggiosa in presenza di un effetto sinergico, quando cioè la miscela è più efficace di quanto ci si può aspettare dalla semplice somma degli effetti dei singoli componenti.

La maggior parte delle ricerche pubblicate sui componenti principali impiegati per gli additivi fluidificanti riguardano il ligninsolfonato, mentre un numero molto minore concerne la vasta categoria degli acidi idrossi-carbossilici. La letteratura scientifica sui polimeri idrossilati, invece, è piuttosto scarsa se si esclude quella di carattere brevettuale.

Il ligninsolfonato è un polimero il cui peso molecolare può variare da qualche centinaio fino a circa



6 - Unità fondamentale del ligninsolfonato

6 - Ligninsulphonate molecule structure

5.2. Influence of admixtures on the hydration of cement

Depending on the chemical nature of components, plasticizing admixtures may be classified into three groups. Every group may have either lignosulphonate, hydroxycarboxylic acids, or hydroxylated polymers as main components. Each group may contain other chemicals — as secondary components — which are either contained in the raw material or added purposely to the main component to modify its properties.

Lignosulphonate, for instance, which is a by-product of the process of extraction of cellulose from wood, is usually accompanied by pentose (xylose and arabinose) and hexose (mannose, glucose, fructose, ramnose, galactose) sugars that give retarding properties to the product [38].

The removal of sugars can change lignosulphonate from a product for plasticizing-retarding admixtures into one for normal plasticizer. On the other hand, lignosulphonate tends to entrain air (3 to 4% in volume of concrete) and therefore it is convenient either to diminish the entrained air when, as usually occurs, it is not desired in a plasticizing admixture, or to increase the volume of entrained air up to a value (about 5%) which allows the product to be used as an air-entraining admixture and as a plasticizer as well: in the first case lignosulphonate will be mixed with an antifoaming product, in the second case with a surface active agent. This demonstrates the need of blending the main component with other chemicals to supply the admixture with the desired properties. Moreover, the mixing of two or more chemicals is particularly advantageous in the presence of a synergic effect, that is to say, when the mixture is more effective than it is expected from the sum of the effects of every single component.

Most of the scientific publications on the main components used in the production of plasticizing admixtures consider lignosulphonate, while a much lower number consider the vast category of hydroxy-carboxylic acids. On the contrary, the scientific literature on hydroxylated polymers, apart from patent literature is rather poor.

Lignosulphonate is a polymer whose molecular weight may vary between a few hundreds and 100 000 ap-

prox. [39], e la cui unità fondamentale è schematicamente mostrata in fig. 6.

I gruppi solfonici (-SO₃H) ed ossidrilici (-OH) potrebbero essere adsorbiti dalle particelle solide di cemento [39-45] ed in particolare dal C₃A che adsorbirebbe il ligninsolfonato più intensamente degli altri costituenti del cemento.

Ramachandran e Feldman [46-47] hanno messo in evidenza che in realtà il ligninsolfonato non è significativamente adsorbito dal C₃A anidro, ma dai suoi prodotti di idratazione ed in particolare dagli alluminati idrati esagonali, C₂AH₆ e C₄AH₁₃. L'adsorbimento irreversibile porterebbe alla formazione di un complesso con le molecole organiche situate tra gli strati cristallini degli alluminati idrati.

Alcuni autori hanno trovato che il ligninsolfonato modifica radicalmente la morfologia degli alluminati idrati favorendo la formazione di cristalli aghiformi in luogo di quelli laminari dal contorno esagonale [48-51], ma altri ricercatori [52-54] non hanno trovato simili trasformazioni morfologiche. È probabile che la percentuale di aggiunta di ligninsolfonato, e soprattutto le modalità di aggiunta, possano giustificare tali discrepanze nei risultati ottenuti.

Alcuni ricercatori [46-47-51] sono dell'opinione che il ligninsolfonato stabilizzi gli idrati esagonali (C₂AH₆ e C₄AH₁₃) e ritardi la loro conversione nella forma cubica (C₃AH₆), ma Chatterji e collaboratori [53-54] ritengono che ciò sia da attribuire soltanto al ritardo nell'idratazione del C₃A che provoca una minore quantità di C₂AH₆.

Il ligninsolfonato ritarda fortemente l'idratazione del C₃S puro anche alle lunghe stagionature, tuttavia se l'idratazione del C₃S avviene in presenza di C₃A il ritardo è limitato soltanto alle brevi stagionature [55]. Young [55] ritiene che i prodotti di idratazione del C₃A adsorbano buona parte del ligninsolfonato, cosicché l'effetto ritardante sull'idratazione del C₃S è sensibilmente ridotto. Monosi ed altri [56] hanno confermato i risultati di Young in uno studio sull'influenza del ligninsolfonato e/o sodio carbonato sull'idratazione del C₃S con e senza aggiunta di C₃A. Se il ligninsolfonato viene aggiunto dopo che il C₃A si è già idratato, l'effetto ritardante del ligninsolfonato sull'idratazione del C₃S torna ad essere molto più evidente [55]. Ciò è in accordo con i risultati di Bruere [57] il quale ha trovato che una aggiunta posticipata di ligninsolfonato ad un impasto cementizio fa aumentare l'effetto ritardante sull'idratazione del cemento.

Secondo alcuni ricercatori [58-59] il ligninsolfonato provoca delle alterazioni nella morfologia del C-S-H e dell'idrossido di calcio ottenuti per idratazione del C₃S e C₂S favorendo la formazione di composti laminari. Ciò spiegherebbe il maggior ritiro da essiccamento talvolta osservato in presenza di ligninsolfonato [60], quando questo è aggiunto in grandi dosi e senza ridurre il rapporto a/c.

Se si considera l'effetto del ligninsolfonato sul cemento anziché sui composti puri, l'interpretazione dei

prox. [39]; its fundamental unit is schematically shown in fig. 6.

Sulphonic (-SO₃H) and hydroxyl (-OH) groups seem to be adsorbed by the solid particles of cement [39-45] and by C₃A in particular which seems to adsorb lignosulphonate more strongly than the other components of cement.

Ramachandran and Feldman [46-47] have pointed out that actually lignosulphonate is not significantly adsorbed by the anhydrous C₃A, but by its products of hydration and, in particular, by the hydrated hexagonal aluminates, C₂AH₆ and C₄AH₁₃. It seems that the irreversible adsorption leads to the formation of a complex whose organic molecules are placed among the crystalline layers of the hydrated aluminates.

Some authors have found that lignosulphonate modifies substantially the morphology of hydrated aluminates by favouring the formation of needle-shaped crystals instead of hexagonal laminar ones [48-51]. But other researchers [52-54] have not found such morphological changes. It is probable that the percentage of lignosulphonate added, and above all the procedures of addition, justify such different results.

Some researchers [46-47-51] think that lignosulphonate stabilizes the hexagonal hydrates (C₂AH₆ and C₄AH₁₃) and retards their change into the cubic shape (C₃AH₆) but Chatterji et al. [53-54] think that this is due only to the retardation in the hydration of C₃A which causes a lower quantity of C₂AH₆.

Lignosulphonate retards the hydration of pure C₃S also at long ages, but, if the hydration of C₃S occurs in the presence of C₃A, the retardation occurs only at early ages [55]. Young [55] believes that the hydration products of C₃A adsorb most lignosulphonate, so that the retarding effect on the hydration of C₃S is reduced considerably. Monosi et al. [56] have confirmed Young's results in a study on the influence of lignosulphonate and/or sodium carbonate on the hydration of C₃S with and without the addition of C₃A. If lignosulphonate is added after C₃A has already been hydrated, the retarding effect of lignosulphonate on the hydration of C₃S is again much more evident [55]. This conforms with Bruere's [57] results that the delayed addition of lignosulphonate to a cement mixture increases the retarding effect on the hydration of cement.

Some researchers [58-59] think that lignosulphonate causes some changes in the morphology of C-S-H and calcium hydroxide obtained by the hydration of C₃S and C₂S favouring the formation of laminar compounds. This seems to explain the higher drying shrinkage that is sometimes observed in the presence of lignosulphonate [60] when great dosages are used without reducing the w/c ratio.

If the effect of lignosulphonate on cement is examined, instead of its effect on pure compounds, the explana-

risultati è ancora più complessa. Tuttavia, si può tentare di descrivere un modello teorico che spieghi l'azione del ligninsolfonato e tenga conto dei diversi risultati sperimentali. La maggior parte delle molecole del ligninsolfonato sono adsorbite attraverso i gruppi -SO₃H ed -OH dalle particelle solide idratate e l'adsorbimento avviene preferenzialmente dove è localizzato il C₃A [43]. Si formano delle pellicole di ligninsolfonato formate da oltre 100 strati molecolari [30], ma questo valore è stato calcolato dall'area superficiale specifica del cemento anidro considerato come adsorbente: in realtà se il ligninsolfonato è adsorbito dai prodotti idratati, come hanno mostrato Ramachandran e Feldman [46-47], e se questi presentano un maggiore sviluppo superficiale del cemento anidro, il numero di strati molecolari diminuisce proporzionalmente.

Il rivestimento delle particelle di cemento idratato con una pellicola di ligninsolfonato modifica il potenziale elettrico [61-62] e fa aumentare la repulsione tra le particelle stesse, cosicché l'agglomeramento viene ridotto e la dispersione favorita. L'adsorbimento irreversibile del ligninsolfonato sui primi prodotti di idratazione del C₃A [46-47] e del C₂S [63], rallenta l'ulteriore processo di idratazione. Tuttavia, Ramachandran ha trovato che se la concentrazione del ligninsolfonato nella fase acquosa scende al di sotto di certi valori (circa 1 g litro) l'idratazione del C₂S risulta accelerata. È probabile che l'iniziale ritardo nell'idratazione del C₂S sia da ascrivere al rivestimento della superficie da parte del ligninsolfonato. Successivamente la idratazione risulta accelerata per l'effetto disperdente dell'additivo che fa aumentare la superficie esposta alla reazione con l'acqua.

Collepari, Marcialis e Solinas [64] hanno tentato di spiegare l'effetto del ligninsolfonato sui tempi di presa, oltre che sulla resistenza meccanica e sul ritiro di alcuni cementi. Secondo questi autori, il ligninsolfonato accelera inizialmente l'idratazione del C₃A, ma dopo la formazione dei primi prodotti di idratazione che adsorbono fortemente il ligninsolfonato, il processo di idratazione degli alluminati risulta fortemente ritardato. A causa di ciò il tempo di inizio presa aumenta di poco o addirittura diminuisce se il cemento è ricco di C₃A. Nel cemento pozzolanico ed in quello d'altoforno, più poveri di C₃A, il tempo di inizio presa è sensibilmente più lungo in presenza di ligninsolfonato. I tempi di fine presa risultano per tutti i cementi notevolmente più lunghi in presenza dell'additivo.

L'azione fluidificante degli acidi idrossi-carbossilici e dei loro sali può essere attribuita all'adsorbimento delle molecole da parte delle particelle di cemento attraverso i gruppi -OH e COOH.

Tra i vari possibili prodotti quelli maggiormente impiegati sono i sali dell'acido gluconico [65-66], salicilico [67], malico [68], citrico [68-69], tartarico [68, 69] e mucico [68, 70]. Essi hanno tutti un'azione ritardante oltre che fluidificante: tuttavia possono essere impiegati per produrre additivi fluidificanti di tipo normale o accelerante, aggiungendo del cloruro o formiato di calcio, oppure della trietanolamina. Alcuni

of the results is still more complex. Nevertheless a theoretic model can give a tentative description of the action of lignosulphonate taking into account the various experimental results. Most lignosulphonate molecules are adsorbed on hydrated solid particles through the -SO₃H and -OH groups and adsorption occurs preferentially in the area where C₃A is [43]. Films of lignosulphonate form, made of more than 100 molecular layers [30]. This value has been estimated from the specific surface area of anhydrous cement considered as an adsorber: actually, if lignosulphonate is adsorbed by hydrated products, as Ramachandran and Feldman [46-47] show, and if the hydrated products have a greater surface growth than anhydrous cement, the number of molecular layers lowers proportionally.

The coating of the particles of the cement hydrated with a film of lignosulphonate modifies the electric potential [61-62] and increases the repulsion among the particles, so that the bunching is reduced and dispersion is favoured. The irreversible adsorption of lignosulphonate on the first hydration products of C₃A [46-47] and C₂S [63] slows down the further hydration process. However, Ramachandran has found that if the concentration of lignosulphonate in the aqueous phase goes below given values (about 1 g/litre), the hydration of C₂S is accelerated. Probably the initial retardation in the hydration of C₂S is due to the coating of the surface by lignosulphonate. Afterwards the hydration is accelerated because of the dispersing action of the admixture which increases the surface exposed to the reaction with water.

Collepari, Marcialis and Solinas [64] have tried to explain the effect of lignosulphonate on the setting times, strength and shrinkage of various cements. In their opinion, lignosulphonate initially accelerates the hydration of C₃A, but after the formation of the first hydration products which strongly adsorb lignosulphonate, the process of hydration of aluminates is strongly retarded. Owing to this retardation, the time of initial set increases slightly or even diminishes, if the cement is rich in C₃A. As regards pozzolanitic and slag cements, which contain lower amounts of C₃A, the time of initial set is considerably longer in the presence of lignosulphonate. The times of final set are considerably longer for all the cements if they contain the admixture.

The plasticizing action of hydroxyl-carboxylic acids and their salts may be due to the adsorption of molecules from the cement particles through the -OH and COOH groups.

Among all the possible chemicals, the salts of glycolic [65-66] salicylic [67], malic [68], citric [68-69], tartaric [68-69] and mucic [68-70] acids are the most widely used. They all have both a retarding and plasticizing action: however they can be used in the manufacture of normal and accelerating plasticizers, by adding a given amount of calcium chloride, calcium formate or triethanolamine. Some data that have not

been published yet [71] show that, unlike lignosulphonate [61-62], the plasticizing effect of gluconate is not due to a variation in the zeta potential but only to the adsorption of the organic product on cement particles.

As far as hydroxylated polymers based plasticizers are concerned, they are obtained by the hydrolysis of the carbohydrates having a higher molecular weight, such as starch or dextrine, and are changed into polymers with a lower molecular weight, containing from 3 to 5 glucosidic units [72].

5.3. Influenza degli additivi fluidificanti sulle proprietà reologiche

Le proprietà reologiche delle paste di cemento additivate con un fluidificante commerciale sono mostrate in Tabella V [21]. Si può osservare che l'aggiunta di additivo provoca una significativa riduzione nel limite di scorrimento e nella viscosità plastica soprattutto durante i primi 30 min di idratazione. A tempi più lunghi (250 min), al contrario di quanto osservato con i ritardanti (Tabella III) l'effetto risulta sensibilmente minore.

L'influenza del fluidificante sulla tixotropia della pasta di cemento, rilevata attraverso l'area del ciclo di isteresi, appare in ogni caso trascurabile. Nell'insieme, la determinazione delle proprietà reologiche sulle paste di cemento additivate con fluidificante conferma il comportamento del corrispondente calcestruzzo che si presenta più lavorabile in presenza dell'additivo.

TABELLA V

Influenza di un additivo fluidificante sulle proprietà reologiche della pasta di cemento Portland (a medio contenuto di C₂S) [21]

Rapporto acqua/cemento w/c ratio	Additivo aggiunto Admixture (%)	Tempo di idratazione Hydration time (min)	f (dine/cm ²)	η (centipoise)	A (Unità arbitrarie - Arbitrary unit)
0,35	0,0	30	125	180	+ 1
0,35	0,0	250	240	250	+ 2
0,35	0,3	30	85	130	0
0,35	0,3	250	235	235	+ 2
0,35	0,6	30	80	130	0
0,35	0,6	250	235	240	+ 1
0,40	0,0	30	80	145	- 2
0,40	0,0	250	100	185	+ 0,5
0,40	0,3	30	60	105	- 2
0,40	0,3	250	80	130	0
0,40	0,6	30	60	100	- 2
0,40	0,6	250	85	135	0

f = limite di scorrimento - yield point.

η = viscosità plastica - plastic viscosity.

A = area del ciclo di isteresi; i valori positivi indicano un comportamento tixotropico, quelli negativi un comportamento anti-tixotropico: v. figura 3 / hysteresis loop; positive values indicate a thixotropic behaviour; negative values indicate an antithixotropic behaviour: see fig. 3.

been published yet [71] show that, unlike lignosulphonate [61-62], the plasticizing effect of gluconate is not due to a variation in the zeta potential but only to the adsorption of the organic product on cement particles.

As far as hydroxylated polymers based plasticizers are concerned, they are obtained by the hydrolysis of the carbohydrates having a higher molecular weight, such as starch or dextrine, and are changed into polymers with a lower molecular weight, containing from 3 to 5 glucosidic units [72].

5.3. Influence of plasticizers on rheological properties

Table V [21] shows the rheological properties of cement mixtures containing a commercial plasticizer. The addition of the admixture causes a considerable reduction of the yield stress and plastic viscosity especially during the first 30 mins of hydration. Unlike retarders (Table III), the effect is much lower after longer periods (250 mins).

The influence of the plasticizer on the thixotropy of the cement mixture, observed through the area of the hysteresis loop, is negligible. On the whole, the rheological properties of the cement mixtures containing the plasticizer are the same as those of the corresponding concrete which is more workable in the presence of the admixture.

TABLE V

Influence of a plasticizer on the rheological properties of a Portland cement paste (with an average content of C₂S) [21]

Rapporto acqua/cemento w/c ratio	Additivo aggiunto Admixture (%)	Tempo di idratazione Hydration time (min)	f (dine/cm ²)	η (centipoise)	A (Unità arbitrarie - Arbitrary unit)
0,35	0,0	30	125	180	+ 1
0,35	0,0	250	240	250	+ 2
0,35	0,3	30	85	130	0
0,35	0,3	250	235	235	+ 2
0,35	0,6	30	80	130	0
0,35	0,6	250	235	240	+ 1
0,40	0,0	30	80	145	- 2
0,40	0,0	250	100	185	+ 0,5
0,40	0,3	30	60	105	- 2
0,40	0,3	250	80	130	0
0,40	0,6	30	60	100	- 2
0,40	0,6	250	85	135	0

f = limite di scorrimento - yield point.

η = viscosità plastica - plastic viscosity.

A = area del ciclo di isteresi; i valori positivi indicano un comportamento tixotropico, quelli negativi un comportamento anti-tixotropico: v. figura 3 / hysteresis loop; positive values indicate a thixotropic behaviour; negative values indicate an antithixotropic behaviour: see fig. 3.

mente l'idratazione iniziale del C₃S e del C₃A. Collepari e coll. [88] hanno trovato che l'effetto ritardante del polimero di naftalinsolfonato sull'idratazione del cemento Portland si esaurisce durante le prime ore e che comunque può essere completamente annullato nelle formulazioni commerciali [89-90].

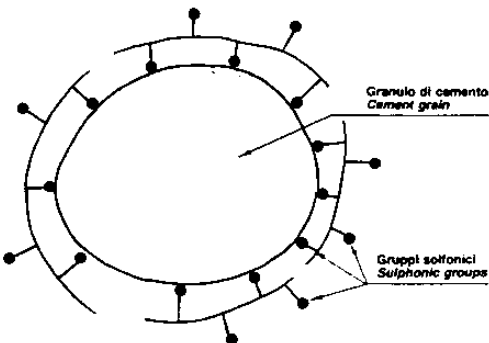
6.3. Meccanismo d'azione dei superfluidificanti

Per quanto concerne il meccanismo d'azione dei superfluidificanti è opinione comune che i polimeri solfonati siano adsorbiti sulla superficie del cemento con una conseguente variazione della carica elettrica presente sulle particelle di cemento [88-91-93].

La fig. 10 mostra schematicamente un granulo di cemento sulla superficie del quale alcune macromolecole di polimero vengono adsorbite grazie ai gruppi solfonici (SO⁻), secondo il modello della « flat adsorption » proposta da Kondo [94]. D'altra parte, un egual numero di gruppi SO⁻, che si trova rivolto verso la fase acquosa, instaura su tutte le particelle un potenziale zeta negativo.

Alcuni risultati sperimentali [88-91-93] portano alla conclusione che tra l'effetto fluidificante e la variazione di potenziale zeta esiste una stretta correlazione: le figg. 11 e 12, per esempio, mostrano l'influenza dell'aggiunta di naftalinsolfonato sodico (come monomero e come polimero) rispettivamente sulla fluidità della pasta cementizia attraverso la misura del minislump [95] e sul potenziale zeta delle particelle di cemento [88]. Si può osservare come il monomero abbia una scarsa influenza sia sulla fluidità che sul potenziale zeta. Al contrario, aggiunte crescenti di polimero fanno aumentare la fluidità e spostano verso valori sempre più negativi il potenziale zeta.

Pertanto questi risultati confermerebbero l'ipotesi che la repulsione tra le particelle di cemento, tutte fortemente caricate negativamente, in presenza del polimero solfonato, sia responsabile della maggiore dispersione delle particelle di cemento nella fase acquosa. Le figg. 13 e 14 documentano l'effetto disperdente provocato dal polimero attraverso l'osservazione al microscopio ottico. Nel sistema acqua/cemento privo di polimero (fig. 13) le particelle di cemento tendono infatti



initial hydration of C₃S and C₃A respectively. Collepari et al. [88] have found that the retarding effect of the naphthalene-sulphonate polymer on the hydration of Portland cement exhausts during the first hours and that anyway it can be neutralized in commercial formulations [89-90].

6.3. Mechanism of action of superplasticizers

It is a common notion that sulphonated polymers are adsorbed on the cement surface with a consequent change of the electric charge of the cement particles [88-91-93].

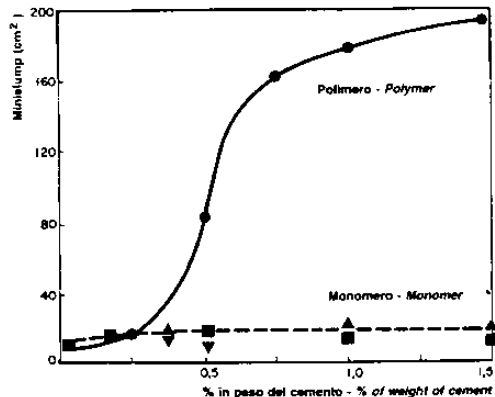
Fig. 10 schematically shows a cement grain: some macromolecules of polymer are adsorbed on its surface (thanks to the sulphonic groups (SO⁻), according to the model of flat adsorption suggested by Kondo [94]. On the other hand, an equal number of SO⁻ groups, which are turned towards the aqueous phase, establishes a negative zeta potential on all the particles.

Some experimental results [88-91-93] point out that there is a close correlation between the plasticizing effect and the variation of zeta potential: figs. 11 and 12 show, for instance, the influence of sodium naphthalene-sulphonate (as a monomer and as a polymer) on the flowability of cement paste by the measure of minislump [95] and on the zeta potential of cement particles [88]. These figures clearly show the low influence of the monomer both on flowability and on zeta potential. On the contrary, increasing additions of polymer increase flowability and move zeta potential towards more and more negative values.

Therefore these results seem to confirm the hypothesis that the repulsion among cement particles, which are all negatively charged, in the presence of the sulphonated polymer, is responsible for the higher dispersion of cement particles in the aqueous phase. Figs 13 and 14 evidence the dispersing effect of the polymer by the optical microscope. In the water/cement system without polymer (fig 13) cement particles tend to flocculate and are shaped like very large agglomerates

10 - Modello schematico di polimero solfonato adsorbito sulla superficie del cemento

10 - Schematic model of a sulphonated polymer adsorbed on the surface of a cement grain

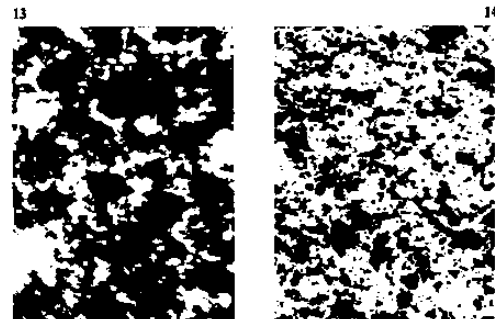


11 - Influenza del monomero e del polimero di naftalinsolfonato sulla fluidità (minislump) della pasta cementizia [88]

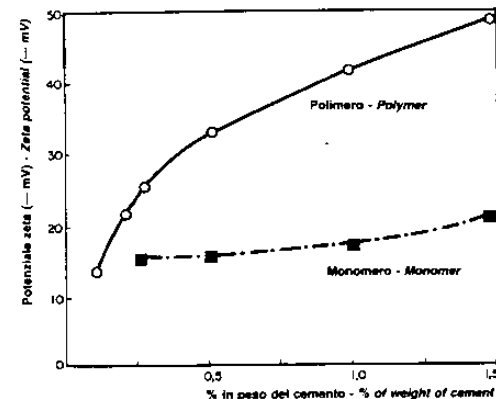
11 - Influence of monomer and polymer (sulphonated naphthalene) on the fluidity (minislump) of a cement paste [88]

a flocculare e si presentano per lo più sotto forma di ingombranti agglomerati per i quali si può presumere una scarsa mobilità. In presenza del polimero di naftalinsolfonato sodico, invece, le particelle appaiono sostanzialmente prive degli agglomerati o comunque molto più disperse (fig. 14).

D'altra parte, l'effetto disperdente del polimero solfonato che è alla base del suo potere fluidificante può trovare un'altra spiegazione nell'adsorbimento del polimero stesso sulle particelle di cemento con conseguente effetto di « impedimento sterico ». Secondo questa ipotesi sarebbero le molecole di polimero adsorbite sulle particelle di cemento ad impedirne la flocculazione, mentre la variazione del potenziale zeta sarebbe soltanto una conseguenza (inessenziale per la fluidità) dell'adsorbimento di molecole cariche negativamente per la presenza dei gruppi solfonici. La fig. 15, che mostra come varia la percentuale di polimero e di monomero adsorbito dal cemento in funzione della sua aggiunta, confermerebbe questa ipotesi se confrontata con la fig. 13 [88].



13 - Flocculation of cement particles; 14 - Dispersion of cement particles caused by a superplasticizer addition



12 - Influenza del monomero e del polimero di naftalinsolfonato sul potenziale zeta del cemento [88]

12 - Influence of monomer and polymer (sulphonated naphthalene) on the zeta-potential of hydrated cement [88]

merates with, presumably, low mobility. In the presence of the sodium naphthalene-sulphonate polymer, on the contrary, the particles are practically without agglomerates or, anyhow, are much more dispersed (fig. 14).

On the other hand, the dispersing effect of the sulphonated polymer, which is the basis of its plasticizing power, can also be explained by the adsorption of the polymer on cement particles with the consequent effect of steric impediment. According to this hypothesis the molecules of the polymer, adsorbed on cement particles, prevent flocculation, while the variation of the zeta potential is only a consequence (unnecessary for flowability) of the adsorption of molecule which are negatively charged for the presence of sulphonic groups. Fig. 15, showing how the percentage of polymer and monomer adsorbed by cement varies as a function of its addition, confirm this hypothesis if it is compared to fig. 13 [88].

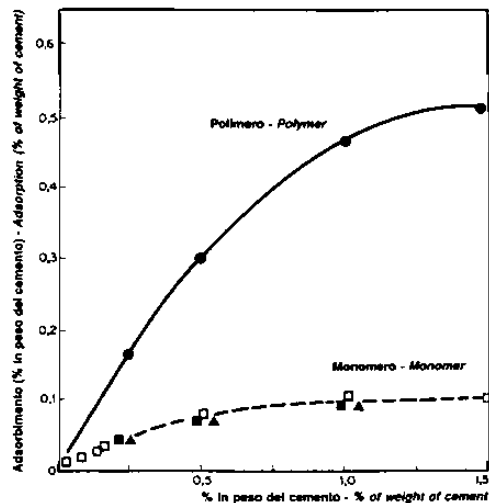
13 - Particelle di cemento agglomerate; 14 - Particelle di cemento disperse per effetto del superfluidificante

13 - Flocculation of cement particles; 14 - Dispersion of cement particles caused by a superplasticizer addition

Alcuni recenti risultati [96] hanno messo in evidenza che l'ipotesi basata sull'adsorbimento del polimero, come parametro determinante l'effetto fluidificante del polimero di naftalino-solfonato, sia più convincente che non quella basata sulla variazione del potenziale zeta. Ciò si basa sul fatto che a parità di variazioni nella fluidità della pasta di cemento, causate da polimeri di naftalino-solfonato di diverso peso molecolare, corrisponde una sostanziale identità nella quantità di polimero adsorbito, mentre ciò non si verifica se si confronta la variazione di fluidità con la variazione di potenziale zeta provocata da polimeri di diverso peso molecolare.

Rimane, infine, da segnalare l'ipotesi avanzata da Massazza e Costa [97] secondo i quali il polimero di naftalino-solfonato, come anche il lignosolfonato, in conseguenza dell'adsorbimento sulla superficie del cemento, modificano la morfologia dell'ettringite favorendo una struttura cristallina più fine. Ciò avrebbe due conseguenze entrambe favorevoli ad un impasto cementizio più fluido: da una parte un maggior rallentamento della idratazione del C₃A, e dall'altra l'eliminazione delle lunghe fibre di ettringite che, intrecciandosi tra loro e formando dei « ponti » tra le particelle di cemento, provocano una maggiore perdita di lavorabilità.

6.4. Influenza dei superfluidificanti sulle proprietà reologiche
Tra tutti gli additivi i superfluidificanti sono di gran lunga quelli che modificano maggiormente le proprie-



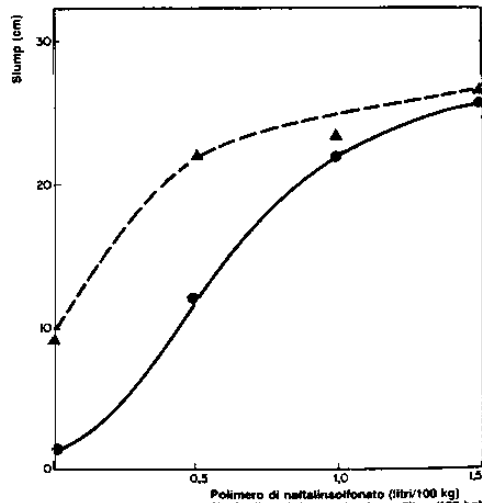
15 - Adsorbimento del monomero e del polimero di naftalino-solfonato [88]

15 - Adsorption of monomer and polymer (sulphonated naphthalene) [88]

Some recent results [96] have pointed out that the hypothesis based on the adsorption of the polymer, as a parameter which determines the plasticizing effect of the naphthalene-sulphonated polymer, is more believable than the hypothesis based on the variation of the zeta potential. This is based on the fact that at equal variations in the flowability of cement paste, due to naphthalene-sulphonate polymers of different molecular weight, the same amount of polymer is adsorbed, while this does not occur if the variation of flowability is compared to the variation of zeta potential caused by polymers of different molecular weight.

Finally, Massazza and Costa [97] have formulated the hypothesis that the naphthalene-sulphonate polymer, as well as lignosulphonate, owing to the adsorption on the cement surface, modify ettringite's morphology thus favouring a finer crystalline structure. The two consequences, which favour a more flowable cement paste, are: on one side a greater slowing down of the C₃A hydration and on the other the removal of the long fibers of ettringite, that, interlacing and forming « bridges » among cement particles, cause a greater loss of workability.

6.4. Influence of superplasticizers on rheological properties
Superplasticizers are by far the admixtures which modify the rheological properties of concrete the most.



16 - Influenza del dosaggio di superfluidificante sulla variazione di lavorabilità (slump). Il superfluidificante è una soluzione acquosa al 40% di naftalino-solfonato

16 - Influence of the superplasticizer dose on the concrete slump. The superplasticizer is a 40% sulphonated naphthalene polymer in aqueous solution

tà reologiche del calcestruzzo. L'influenza dei superfluidificanti sulla lavorabilità del calcestruzzo è rappresentata nella fig. 7, dove si vede che per effetto dell'aggiunta di un superfluidificante si può arrivare a trasformare un calcestruzzo di consistenza rigida (slump circa 2 cm) in un calcestruzzo pressoché autolivellante con slump di oltre 22 cm. Naturalmente, la variazione di lavorabilità dipende dal dosaggio di additivo e dalla lavorabilità del calcestruzzo prima dell'aggiunta.

In fig. 16 è mostrato, a titolo di esempio, come aumenta lo slump in funzione della percentuale di superfluidificante partendo da un calcestruzzo di consistenza rigida (slump 1 cm) o di consistenza plastica (slump 9 cm). Si può vedere come per ottenere un calcestruzzo pressoché autolivellante (slump 22 cm) si richieda un dosaggio di additivo pari a circa 0,5 oppure 1 litro per quintale di cemento, a seconda che la lavorabilità iniziale dell'impasto sia rispettivamente di 1 oppure di 9 cm di slump. Naturalmente il calcestruzzo additivato ottenuto a partire dallo slump più basso presenta, a pari lavorabilità finale (22 cm di slump), un minor rapporto acqua/cemento e quindi caratteristiche chimiche, fisiche e meccaniche nello stato indurito decisamente più elevate di quelle del calcestruzzo ottenuto a partire dallo slump di 9 cm.

Val la pena di precisare che prima dell'avvento dei superfluidificanti la lavorabilità di un calcestruzzo di buona qualità difficilmente superava uno slump di 10 cm. Anzi, un'elevata lavorabilità del calcestruzzo fresco era generalmente sinonimo di scarsa qualità del calcestruzzo indurito, essendo tacitamente ammesso che un'elevata lavorabilità era raggiunta solo per mezzo di un'eccessiva aggiunta di acqua.

Ancora oggi l'UNI [98] e l'American Concrete Institute [99], sebbene sia già vigente una normativa per la regolamentazione degli additivi superfluidificanti [36-37], definiscono « fluido » un calcestruzzo con uno slump compreso nell'intervallo di 10-16 cm e di 15-17,5 cm rispettivamente. Pertanto l'impiego dei superfluidificanti, con i quali è possibile confezionare conglomerati di maggiore fluidità, ha costretto tecnici ed operatori all'impiego di termini quali « superfluidi », « extrafluidi », « autolivellanti », per individuare calcestruzzi aventi uno slump maggiore di quello indicato dalle normative per il calcestruzzo « fluido ».

Oltre alla fluidità, esiste un'altra proprietà che caratterizza lo stato reologico del calcestruzzo fresco: la segregazione. Essa indica la capacità del conglomerato a « smiscelarsi » con tendenza dell'acqua a raccogliersi sulla superficie (bleeding o essudazione) e degli inerti più grossi a depositarsi sul fondo (sedimentazione). Per quanto ciò non sia rigorosamente corretto, si può assumere in prima approssimazione la misura del bleeding come una valutazione della segregazione del calcestruzzo.

Un calcestruzzo segregabile comporta una serie di conseguenze negative quali, per esempio, una scarsa omogeneità del materiale, una minore aderenza all'acciaio (l'acqua di bleeding nella risalita tende ad arrestarsi in parte sotto i ferri di armatura), una maggiore tendenza

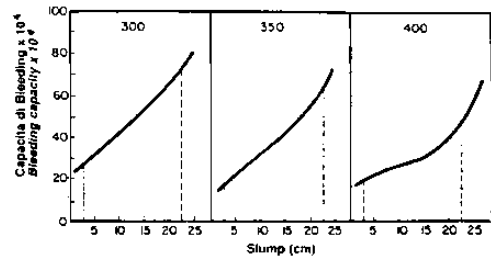
The influence of superplasticizers on the workability of concrete is shown in fig. 7: the addition of a superplasticizer can change a stiff concrete (having a 2 cm slump approx.) into a self levelling concrete with a slump of over 22 cm. Obviously, the different workability depends on the dosage of admixture and the workability of concrete before the addition. As an example, fig. 16 shows how slump increases as a function of the percentage of superplasticizer according to whether concrete of stiff (slump = 1 cm) or plastic (slump = 9 cm) consistency is used. To obtain an almost self-levelling concrete (slump = 22 cm) 0,5 or 1 litre of admixture per 100 kg of cement are necessary, according to whether the initial slump of the mixture was 1 or 9 cm respectively. Obviously, at the same final workability (slump = 22 cm), the concrete with the admixture and with the lower slump has a lower water/cement ratio and therefore its chemical, physical and mechanical properties in the hardened state will be much higher than those of the concrete whose initial slump was 9 cm.

Note that, before superplasticizers were found, the workability of good quality concrete hardly had a slump over 10 cm. In fact, the high workability of fresh concrete was generally synonymous with poor quality hardened concrete, as it was a general belief that the high workability of concrete was achieved only by an excess addition of water.

Still today both UNI [98] and the American Concrete Institute [99] define concretes having a slump in the range of 10-16 cm and 15-17,5 cm respectively, as « flowable », though there are already standards to regulate the employment of superplasticizers [36-37]. Therefore the use of superplasticizers, which allow the manufacture of more flowable concrete, has forced manufacturers and users to use words, such as « superflowable », « extraflowable », « self-levelling », to distinguish concretes with a higher slump than that indicated by standards for « flowable » concrete.

In addition to flowability, segregation is another rheological property of freshly mixed concrete. Segregation is the ability of the mix to separate, water tending to collect on the surface (bleeding) and coarse aggregates to deposit at the bottom (sedimentation). The measure of bleeding may be assumed as an evaluation of concrete segregation, although this is not strictly right.

A segregating concrete has a number of negative consequences, such as, for instance, the poor homogeneity of the material, lower bond to steel (bleed water tends to collect under reinforcement), higher tendency to obstruct the pump (the cement paste makes aggregates



17 - Influenza della lavorabilità (slump) sul bleeding del calcestruzzo. Dosaggi di cemento: 300, 350 e 400 kg/m² [100]

17 - Bleeding capacity as a function of slump. Figures show cement contents: 300, 350 and 400 kg/m² [100]

al bloccaggio della pompa (la pasta di cemento « anticipa » gli inerti che tendono così a formare un « tappo » nella tubazione), una minore resistenza ai cicli di gelo-disgelo delle pavimentazioni (per il maggior rapporto acqua/cemento sulla superficie), ecc.

In generale un calcestruzzo è tanto più segregabile quanto minore è il contenuto di cemento e quanto maggiore è la sua fluidità. La fig. 17 mostra l'influenza dello slump e del contenuto di cemento sulla capacità di bleeding (volume totale di acqua essudata/volume di calcestruzzo). Si può vedere come il bleeding aumenti con la lavorabilità e come tale aumento sia più marcato per l'impasto meno ricco in cemento [100].

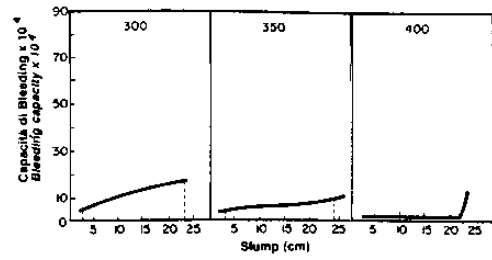
L'aggiunta di un superfluidificante, grazie alla riduzione dell'acqua di impasto, consente anche una riduzione del bleeding come è mostrato in fig. 18 [100]. E' stato proposto [99, 100] di definire « reoplastico » un calcestruzzo che oltre ad essere molto fluido si presenti anche molto coesivo e quindi con una bassa tendenza alla segregazione ed al bleeding.

L'area che si trova al di sotto della curva, per ciascuno dei grafici delle figg. 17 e 18, è tanto maggiore quanto maggiore è la tendenza al bleeding del calcestruzzo, soprattutto nella zona dello slump vicino a 22 cm. E' stato proposto di assumere il reciproco di quest'area

$$\frac{1}{\int B dS} \quad \text{dove } B \text{ è la capacità di bleeding ed } S = 22 \text{ è lo slump}$$

come una misura del cosiddetto « indice di reoplasticità » [100]. In alternativa si potrebbe più semplicemente definire « indice di reoplasticità » (1/B') il reciproco della capacità di bleeding (B') di un calcestruzzo portato alla lavorabilità di 22 cm [100, 101]. Tattersall [102] ha criticato l'introduzione di un nuovo termine come « indice di reoplasticità » e considera il bleeding non quantitativamente correlabile con la segregazione. Tuttavia è un dato di fatto che il bleeding è una forma di segregazione e che, allo stato attuale, si è in grado di valutare quantitativamente e facilmente il bleeding ma non la segregazione [103].

E' bene precisare che l'impiego di un superfluidifi-



18 - Influenza della lavorabilità (slump) sulla capacità di bleeding del calcestruzzo in presenza di additivo superfluidificante. Dosaggi di cemento: 300, 350 e 400 kg/m² [100]

18 - Bleeding capacity as a function of slump in the presence of superfluidificator. Figures show cement contents: 300, 350 and 400 kg/m² [100]

flow first, so that they tend to obstruct the pipe), lower resistance to freeze-thaw cycles of floors (due to the higher water/cement ratio on the surface), etc.

As a general rule, concrete is the more segregating, the lower the cement content and the higher its flowability are. Fig. 17 shows the influence of the slump and of the cement content on bleeding capacity (total volume of bleeding to the volume of concrete). Improving workability, bleeding increases and this increase is more considerable when a lower amount of cement is used [100].

The addition of a superplasticizer, owing to the reduction of mixing water, also allows bleeding to be reduced, as shown in fig. 18 [100]. It has been suggested [99-100] to define the concrete which, besides being very flowable, is also very cohesive and therefore has a low tendency to segregation and bleeding, as « rheoplastic ».

In the graphs of figs. 17 and 18, the more concrete tends to bleeding, especially when the slump is in the range of 22 cm, the greater the area below the curve. It has been suggested the reciprocal of this area

$$\frac{1}{\int B dS} \quad \text{where } B \text{ is the bleeding capacity and } S = 22 \text{ is the slump}$$

be assumed as the measure of the so-called « index of rheoplasticity » [100]. Alternatively, the reciprocal of the bleeding capacity (B') of concrete with 22 cm workability can, more simply, be defined as « index of rheoplasticity » (1/B') [100, 101]. Tattersall [102] has criticized the introduction of a new term, such as « index of rheoplasticity », and asserts that bleeding and segregation cannot be correlated quantitatively. But, undoubtedly, bleeding is a form of segregation and, at present, can be assessed quantitatively and easily, while segregation cannot [103].

Nevertheless, the use of a superplasticizer does not

TABELLA VI

Influenza della temperatura e del tipo di superfluidificante (A: tipo ritardante; C: tipo accelerante) sulla perdita di lavorabilità [104]

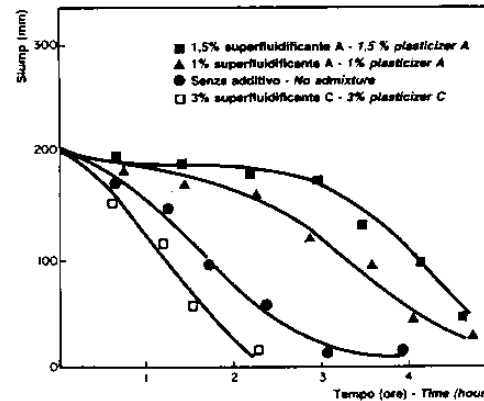
Tempo (ore)	Slump (mm) del calcestruzzo contenente:				
	Superfluidificante A			Superfluidificante C	
	4°C	21°C	42°C	5°C	19°C
0	220	220	210	210	220
0,5	205	200	195	190	100
1	210	195	185	195	60
2	210	200	150	120	15
4	185	140	30	40	0

cante non significa ottenere automaticamente un calcestruzzo reoplastico giacché occorre tener conto anche della distribuzione granulometrica degli inerti oltre che del contenuto di cemento: in generale calcestruzzi molto fluidi con dosaggi di cemento inferiori a 300 kg/m³ e poveri di parti fini (< 0,3 mm) della sabbia tendono a segregare indipendentemente dall'aggiunta di superfluidificanti.

8.5. Conservazione della lavorabilità dei calcestruzzi con superfluidificanti

E' opinione comune che i calcestruzzi con superfluidificanti perdono più rapidamente la loro lavorabilità iniziale [73-76]. La perdita di lavorabilità dipende fondamentalmente dai seguenti parametri: a) tipo e dosaggio di superfluidificanti; b) temperatura; c) tipo di cemento; d) lavorabilità iniziale.

a) La scelta di un adeguato superfluidificante di tipo ritardante [104] consente, in linea di massima, di con-



19 - Influenza del tipo di superfluidificante sulla perdita di lavorabilità nel tempo [104]

19 - Influence of superplasticizer type on slump loss [104]

TABLE VI

Influence of temperature and type of superplasticizer on slump loss (A: retarding type; C: accelerating type) [104]

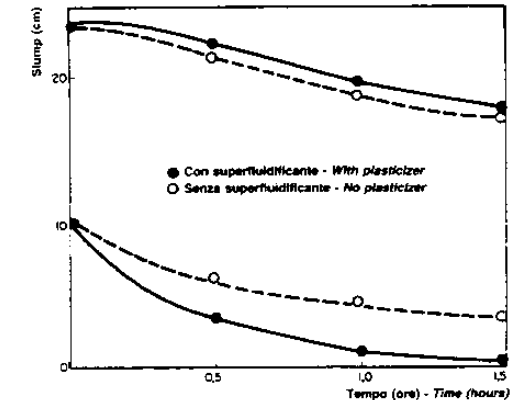
Time (hours)	Slump (mm):				
	Superplasticizer A			Superplasticizer C	
	4°C	21°C	42°C	5°C	19°C
0	220	220	210	210	220
0,5	205	200	195	190	100
1	210	195	185	195	60
2	210	200	150	120	15
4	185	140	30	40	0

mean that rheoplastic concrete be obtained automatically. As a matter of fact the particle size distribution of aggregates and the content of cement must also be taken into account. Usually very flowable concretes, containing less than 300 kg/m³ cement and a low amount of fine particles (< 0,3 mm) in the sand, tend to segregate independently of the addition of superplasticizers.

8.5. The extension of workability of concretes with superplasticizers

It's a common notion that the concrete containing a superplasticizer loses initial workability more rapidly [73-76]. The loss of workability basically depends on the following parameters: a) type and dosage of superplasticizer; b) temperature; c) type of cement; d) initial workability.

a) As a rule, the choice of a suitable retarding superplasticizer [104] allows workability to be extended



20 - Influenza della lavorabilità iniziale sulla perdita di lavorabilità nel tempo di calcestruzzi con superfluidificante e senza superfluidificante

20 - Influence of initial slump on slump loss with and without superplasticizer

servare sufficientemente a lungo la lavorabilità per consentire il trasporto con autobetoniere, con benne o con pompe senza alcun problema come è mostrato in fig. 19. Sempre dalla fig. 19 si può vedere come aumentando il dosaggio del superfluidificante di tipo ritardante è possibile conservare più a lungo la lavorabilità dell'impasto.

b) L'impiego del superfluidificante di tipo ritardante diventa indispensabile in climi caldi, dove l'elevata temperatura tende ad aggravare il problema della falsa presa [104]. La Tabella VI mostra come varia la perdita di lavorabilità a diverse temperature per due tipi di superfluidificanti [104].

c) E' stato mostrato [105] che calcestruzzi confezionati con cementi più ricchi in C₃A presentano una maggiore perdita di lavorabilità in presenza di superfluidificanti. Inoltre, un maggior contenuto di solfati riduce significativamente la perdita di lavorabilità [106]. Tuttavia, l'aspetto più importante riguarda la tendenza alla falsa presa. Cementi aerati in ambienti umidi presentano solitamente una maggiore tendenza alla falsa presa che si aggrava in presenza di superfluidificanti.

d) Il parametro forse più importante nel determinare la perdita di lavorabilità è rappresentato dalla lavorabilità iniziale. In fig. 20 è mostrato come diminuisce la lavorabilità in funzione del tempo per calcestruzzi di diversa lavorabilità iniziale. Partendo con calcestruzzi di consistenza plastica, la perdita di lavorabilità è maggiore in quello contenente l'additivo superfluidificante. Se, invece, la lavorabilità iniziale è molto elevata (per esempio 24 cm) il calcestruzzo con superfluidificante conserva la sua fluidità più o meno come quello senza additivo.

6.6. Vantaggi pratici nell'impiego dei superfluidificanti

L'aggiunta di additivi superfluidificanti consente fondamentalmente di trasformare un calcestruzzo asciutto con basso rapporto acqua/cemento — e quindi di caratteristiche potenzialmente elevate nello stato indurito (alta resistenza meccanica, bassa permeabilità, basso ritiro, elevata durabilità, ecc.) — in un calcestruzzo molto fluido di rapida e facile messa in opera avente le stesse caratteristiche, nello stato indurito, di quello asciutto non additivato. Ciò implica sostanzialmente due conseguenze, l'una riguardante l'impresa e l'altra il progettista.

Per l'impresa la rapidità di messa in opera del calcestruzzo si tramuta immediatamente in economia di esecuzione. Naturalmente il vantaggio economico derivante da una diminuzione di manodopera e di tempo di esecuzione deve risultare superiore all'extra-costo derivante dall'aggiunta di superfluidificante. Tale condizione è normalmente verificata nella maggior parte delle opere in calcestruzzo armato e diviene sempre più evidente quanto più densa è l'armatura e quanto più complicata è la forma della struttura. A solo titolo di esempio si può citare il caso dei getti massivi per fondazioni [107]. Le figg. 21 e 22 mostrano alcune fasi del

enough to transport concrete by truckmixers, conveying buckets or pumps without any problem, as shown in fig. 19. Fig. 19 also shows how a higher dosage of retarding superplasticizer allows the workability of the mix to be extended.

b) The use of retarding superplasticizers becomes absolutely necessary in hot climates, where high temperature tends to worsen the problem of false set [104]. Table VI shows the loss of workability of two types of superplasticizer [104] at different temperatures.

c) It has been demonstrated [105] that concretes manufactured with cements containing large amounts of C₃A lose workability more in the presence of superplasticizers. Moreover, a higher content of sulphates reduces the loss of workability significantly [106]. However, the most important aspect is the tendency to false set. In damp ambient air-entrained cement usually have a higher tendency to false set that worsens in the presence of superplasticizers.

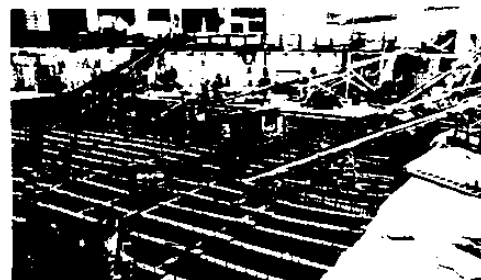
d) Initial workability is, perhaps, the most important parameter to assess the loss of workability. Fig. 20 shows how workability diminishes as a function of time in concretes of different initial workability. Comparing concretes of plastic consistencies, the loss of workability is higher in the concrete containing the superplasticizer. But, if initial workability is very high (24 cm for instance) the concrete with the superplasticizer maintains its flowability roughly the same period of time as concrete without superplasticizer.

6.6. Practical advantages of the use of superplasticizers

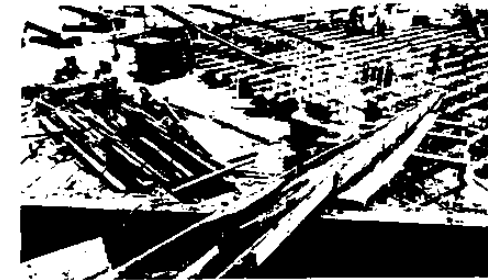
The use of superplasticizers allows stiff concrete with low water/cement ratio — therefore with high potential properties in the hardened state (high strength, low permeability, low shrinkage, high durability, etc.) — to be changed into a very flowable concrete which is easy and quick to place and has the same properties, in the hardened state, as a stiff concrete without admixture. This implies mainly two consequences, one for the contractor, the other for the designer.

For the contractor the rapid placement of concrete allows economies to be realized during the execution of the work. Obviously the saving due to the employment of less manpower and less time of execution, must be higher than the cost of the addition of the superplasticizer. This usually occurs in most reinforced concrete works and is more and more advantageous the more intricate the reinforcement and the more complicate the shape of the structure are. As an example, massive pours for foundation slabs [107] will be cited.

Figs. 21 and 22 show some stages of the placement of



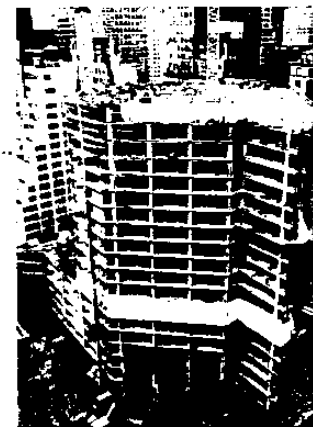
21



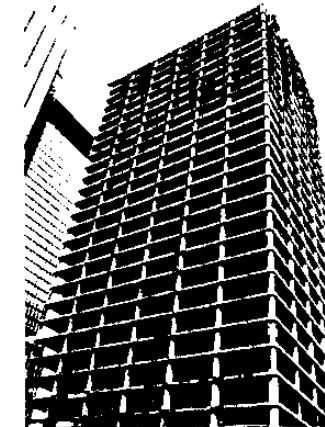
22



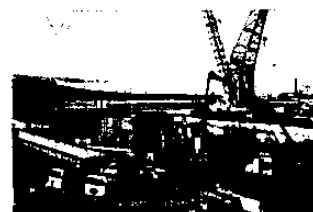
23



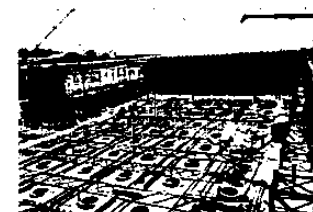
24



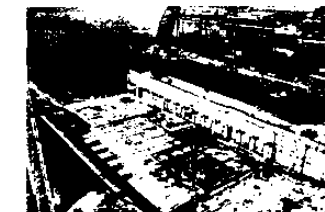
25



26



27



28

21-22 - Esempi di applicazione di calcestruzzo reoplastico per getto in una fondazione (New York); 23-24-25 - Esempi di applicazione di calcestruzzo reoplastico ad alta resistenza meccanica per la costruzione di grattacieli (New York); 26-27-28 - Esempi di applicazione di un calcestruzzo reoplastico per getti subacquei (Bacino di carenaggio S. Marco, Trieste)

21-22 - Pour of rheoplastic concrete in a foundation building (New York); 23-24-25 - High strength rheoplastic concrete for skyscrapers construction (New York); 26-27-28 - Rheoplastic concrete placed under water (S. Marco dry dock, Trieste, Italy)

getto di una fondazione per grattacieli a New York. In questa circostanza l'impiego dei superfluidificanti ha consentito di gettare in 6 ore e 45 minuti 1030 m³ di calcestruzzo autolivellante (slump 23 ± 2 cm) utilizzando 25 autobetoniere ed un congruo numero di canalette, rinunciando completamente all'impiego delle pompe per il trasporto e dei vibratori per la compattezza del conglomerato.

Analogamente, l'impiego del calcestruzzo reoplastico ha consentito di costruire grattacieli in calcestruzzo (resistenza meccanica a compressione = 850 kg/m²) con velocità di avanzamento pari a 1 piano ogni 2 giorni, in buona competizione con la tecnica tradizionale che si basa sull'impiego di acciaio (figg. 23-25). Quest'aspetto del problema è particolarmente significativo perché, con l'impiego di calcestruzzi molto fluidi ma al tempo stesso di elevate qualità meccaniche, è possibile arrivare a modificare radicalmente la tecnologia costruttiva tradizionale.

Per quanto concerne il progettista, l'impiego di calcestruzzi molto fluidi, ma con basso rapporto acqua/cemento, consente di pensare a nuove soluzioni costruttive che risultino meno dipendenti dalla quantità e soprattutto dalla qualità della manodopera. A solo titolo di esempio, si può menzionare, a questo proposito, la costruzione della platea di fondazione del bacino di carenaggio S. Marco a Trieste [108], dove sono stati gettati circa 40 000 m³ di calcestruzzo reoplastico in subacqueo (figg. 26-28) sfruttando, da una parte, l'autolivellamento del conglomerato sul fondo del mare per la posa in opera in assenza di vibrazione, e, dall'altra, la grande coesione dell'impasto per resistere al dilavamento da parte dell'acqua del mare [108].

In conclusione l'impiego dei superfluidificanti consente di conciliare le antitetiche esigenze di elevata qualità del conglomerato indurito (conseguibili solo con bassi rapporti acqua/cemento) e di grande lavorabilità dell'impasto per realizzare le strutture nel modo più rapido ed affidabile possibile.

Aprile 1982

Dipartimento di Scienza dei Materiali e della Terra - Facoltà di Ingegneria, Università di Ancona - 30, Via della Montagnola - Ancona.

Su questo articolo è aperta la discussione fino al 30 Settembre 1983.

a foundation slab for high-rise constructions in New York. The use of superplasticizers allowed 1030 m³ of self-levelling (slump = 23 ± 2 cm) concrete to be placed in 6 hrs 45 mins, employing 25 truck mixers and a consistent number of chutes, thus eliminating use of pumps for the transport and vibrators for the compaction of the mix.

Moreover, the use of rheoplastic concrete has made the speed of concreting for the construction of skyscrapers (compressive strength = 850 kg/m²) — 1 floor every 2 days — competitive with the traditional use of steel (figs. 23-25). This is particularly important, as the use of very flowable concrete which has, at the same time, high mechanical properties, may modify the traditional construction technology thoroughly.

As far as the designer is concerned, the use of very flowable concrete, but with a low water/cement ratio, allows new construction techniques to be produced, which are less dependent on the quantity and, above all, the quality of manpower. The placement of the foundation slab for the construction of the San Marco dry dock, Trieste [108] — 40 000 m³ of rheoplastic concrete were poured underwater — exploited the self-levelling underwater of the material placed with vibration, on one side, and the great cohesion of the mix to minimize the washing away by sea-water on the other [108].

Summing up, contrasting requirements, such as high quality of the hardened material (obtainable with low water/cement ratio) and extended workability of the mix to execute structures rapidly and reliably, can be met using superplasticizers.

April, 1982

Discussion on this Paper is open until 30th September 1983.

BIBLIOGRAFIA - REFERENCES

- COLLEPARDI M.: *Scienza e Tecnologia del calcestruzzo*, Hoepli, Milano (1980).
- HANSEN W.C.: *IV Congresso sulla Chimica del Cemento*, Vol. 1, 387, Washington, D.C. (1960).
- STENOUR H.H.: *The setting of portland cement*, Portland Cem. Assoc., Chicago (1958).
- BATSCHIEV G.N., NIKOLOVA A.B.: *Zement-Kalk-Gips*, 6, 263 (1968).
- BUBNIKOV P.P., NIKITINA N.V.: *Cement*, Leningrad, 34, 10 (1968).
- NIEL E.M.M.G.: *V Congresso sulla Chimica del Cemento*, Vol. 11, 472, Tokyo (1968).
- COLLEPARDI M., MARCIALIS A., MASSIDDA L.: *Annali di Chimica*, 63, 83 (1973).
- VAVRIN F.: «Effect of Chemical Additions on Hydrating Processes and Hardening of Cement», *VI Congresso sulla Chimica del Cemento*, principal paper, Mosca (1974).
- ROSSKOPF P.A., LINTON F.J., PEPPER R.B.: *J. Testing and Evaluation*, 3, 303 (1975).
- COLLEPARDI M., MASSIDDA L.: *J. Amer. Cer. Soc.*, 54, 419 (1971).
- YOUNG J.F., BERGER R.L., LAWRENCE F.V.: *Cem. Concr. Res.*, 3, 869 (1973).
- COLLEPARDI M., ROSSI G., SPIGA M.C.: *Annali di Chimica*, 61, 137 (1971).
- KANTRO D.L.: *J. Testing and Evaluation*, 3, 312 (1975).
- RAMACHANDRAN V.S.: *Cem. Concr. Res.*, 3, 41 (1973).
- RAMACHANDRAN V.S.: *J. Appl. Chem. and Biotechnology*, 22, 1125 (1972).
- RAMACHANDRAN V.S.: *Cem. Concr. Res.*, 6, 623 (1976).
- LIEBER W., RICHARTZ W.: *Zement-Kalk-Gips*, 5, 403 (1972).
- BENSTED J.: «Early Hydration Behaviour of Portland Cement in Water, Calcium Chloride and Calcium Formate Solutions», *Int. Conf. on Cement and Concrete admixtures and improving additives*, Mons, Belgio - Belgium (1977).
- RIXOM M.R.: *Chemical admixtures for Concrete*, E. & F.N. Spon Ltd, London (1978).
- RAMACHANDRAN V.S.: *Termochimica Acta*, 3, 343 (1972).
- COLLEPARDI M.: *Il cemento*, 68, 99-106 (1971).
- ISHI-SHALOM M., GREENBERG S.A.: *Fourth International Symposium on the Chemistry of Cement*, Vol. 11, 731, Washington D.C. (1960).
- COLLEPARDI M.: *Scienza e Tecnologia del calcestruzzo*, 335-337, Ed. Hoepli, Milano (1980).
- VIVIAN H.E.: *IV Congresso sulla Chimica del Cemento*, Vol. 11, 909, Washington (1960).
- HANSEN W.C.: *III Congresso sulla Chimica del Cemento*, 598, Londra - London (1952).
- STENOUR H.H.: *III Congresso sulla Chimica del Cemento*, 627, Londra - London (1952).
- TAPLIN J.H.: *IV Congresso sulla Chimica del Cemento*, Vol. 11, 924, Washington (1960).
- BRUERE G.M.: *Nature*, 212, 7 (1966).
- DAUGHERTY K., KOWALEWSKI M.J.: *V Congresso sulla Chimica del Cemento*, Vol. 11, 42, Tokyo (1968).
- YOUNG J.F.: *Cem. Concr. Res.*, 2, 415 (1972).
- YOUNG J.F.: *Transp. Res. Rec.*, 564, 1 (1976).
- DAUGHERTY K., KOWALEWSKI M.J.: *Transp. Res. Rec.*, 566, 10 (1976).
- BRUERE G.M.: *J. Am. Concr. Inst.*, 26, 905 (1955).
- BRUERE G.M.: *J. Am. Concr. Inst.*, 27, 1115 (1956).
- BRUERE G.M.: *J. Appl. Sci.*, 9, 349 (1958).
- NORTHA UNI 8145.
- NORTHA ASTM C 494 - 80.
- JOISEL A.: «Physical Chemistry of Admixtures for Cement and Concrete», 40, Soisy, Parigi - Paris (1973).
- ERNSBERGER F.M.: *J. Physics and Colloid Chemistry*, 52, 267 (1948).
- ERNSBERGER F.M., FRANCE W.G.: *Ind. Eng. Chem.*, 37, 598 (1945).
- LUKYANOVA O.I., SEGALOVA E.E., REBINDER P.A.: *Kolloidnyi Zhurnal*, 19, 82 (1957).
- BLANK B., ROSSINGTON D.R., WEINLAND L.A.: *J. Amer. Cer. Soc.*, 46, 395 (1963).
- ROSSINGTON D.R., RUNK E.J.: *J. Amer. Cer. Soc.*, 51, 46 (1968).
- MANABE T., KAWADA N.: *Rev. 13th General Meeting, Jap. Cem. Eng. Assoc.*, 40, Tokyo (1959).
- KAWADA N., NISHIYAMA M.: *Rev. 14th General Meeting, Jap. Cem. Eng. Assoc.*, 25 (1960).
- RAMACHANDRAN V.S., FELDMAN R.F.: *Cement Technology*, 2, 121 (1971).
- RAMACHANDRAN V.S., FELDMAN R.F.: *Matériaux et Constructions*, 5, 67 (1972).
- SHEKHITER A.B., SERB-SERBINA N.N., REBINDER P.A.: *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 89, 120 (1953).
- ADAMOVICH A.N.: *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 103, 853 (1955).
- CREPAZ E., SEMENZA E.C.: *Sixième Congrès des Grands Barrages*, Vol. 111, 815, New York (1958).
- YOUNG J.F.: *Mag. Concr. Res.*, 14, 137 (1962).
- TEHONOV V.A., THOMIROVA L.A.: *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 27, 1067 (1954).
- CHATTERJI J.: *Indian Concrete Journal*, 4, 151 (1967).
- GUPTA P., CHATTERJI S., JEFFERY J.N.: *Cement Technology*, 3, 1 (1972).
- YOUNG J.F.: *J. Amer. Cer. Soc.*, 52, 44 (1969).
- MUNOSI S., MORICONI G., COLLEPARDI M.: «Combined effect of lignosulfonate and carbonate on pure Portland clinker compounds hydration. III. Hydration of tricalcium silicate alone and in the presence of tricalcium aluminate» in corso di pubblicazione su *Cem. Concr. Res.* - to be edited in *Cem. Concr. Res.*.
- BRUERE G.M.: *Nature*, 199, 32 (1963).
- CLACH T.D., SWENSON E.G.: *Cem. Concr. Res.*, 1, 159 (1971).
- DOBSON V.H.: *Proceeding of the Intern. Symp. on Admixtures for Mortar and Concrete*, 59, Brussels (1967).
- FELDMAN R.F., SWENSON E.G.: *Cem. Concr. Res.*, 5, 25 (1975).
- ZHURAVIY U.F.: *J. Appl. Chem. (USSR)*, 25, 1317 (1952).
- ROSIGNOLI D., CORRADI M., LEMBINI R.: «New chemical additives in the manufacture of precast concrete products: research approach and their influence on several parameters of commercial production», *8th Int. Congress of the Precast Concrete Industry*, BIBM 75, Siresa, Italy (1975).
- RAMACHANDRAN V.S.: *Cem. Concr. Res.*, 2, 179 (1972).
- COLLEPARDI M., MARCIALIS A., SOLINAS V.: *Il Cemento*, 70, 3 (1973).
- COOK H.K.: *Proceedings of the Int. Symp. on Admixtures for Mortar and Concrete*, 135, Brussels (1967).
- DAMIELSON U.: *Proceedings of the Int. Symp. on Admixtures for Mortar and Concrete*, 58, Brussels (1967).
- DIAMOND S.: *J. Amer. Cer. Soc.*, 54, 273 (1971).
- MIELENZ R.: *V Congresso sulla Chimica del Cemento*, Vol. IV, 1, Tokyo (1968).
- BRUERE G.M.: *Constructional Review*, Australia, 37, 16 (1964).
- CHATELAIN B.: *Public Roads*, 31, 126 (1961).
- CORRADI M.: *Comunicazione privata / Private communication*.
- RIXOM M.R.: *Chemical Admixtures for Concrete*, 11, E. & F. N. Spon Ltd., London (1978).
- «Superplasticizers in Concrete» SP-62, American Concrete Institute, Detroit, 427 (1979).
- «Superplasticizers in Concrete» Transportation Research Record No. 720, Transportation Research Board, 44 (1979).
- Proceedings of the International Congress on Admixtures, Concrete International 80*, Londra - London, The Construction Press (1980).
- «Developments in the Use of Superplasticizers», SP-68, American Concrete Institute, Detroit, 561 (1981).
- «Superplasticizing Admixtures in Concrete» Joint Working Party Report No. 45/030, Cement Admixtures Assoc., Cement and Concr. Assoc., 32, Londra - London.
- MALOTRA V.M.: *Concrete International*, 66-81, Maggio - May (1981).
- WHITTING D.: *Effects of High-Range Water Reducers on Some Properties of Fresh and Hardened Concrete*, PCA Research and Development Bulletin, 14 (1979).
- MILESTONE N.B.: *Cem. Concr. Res.*, 6, 89 (1976).
- LAPASIN R., LONGO V., RAUGELI S.: *7th International Congress on the Chemistry of Cement*, Vol. 11, VI-135, Parigi - Paris (1980).
- MASSAZZA F., TESTOLIN M.: «Recenti sviluppi nell'impiego degli additivi per cemento e calcestruzzo / Latest developments in the use of admixtures for cement and concrete», *Il Cemento*, 77, 2, 73-146 (1980).
- AGNESBERGER A., KRIEGER H.: *Zement-Kalk-Gips*, 22, 297 (1969).
- AGNESBERGER A., FAH N.L., REY T.: *J. Amer. Concr. Inst.*, 68, 608 (1971).
- WITTMANN F.H.: «Influence of Water Reducing Admixtures on the Rheological Behaviour, Capillary Shrinkage and Structure of Cement Paste», *Int. Conf. on Cement and Concrete admixtures and improving additives*, Mons, Belgio - Belgium (1977).
- SIERRA R., TINTERER M.J.: «Action des fluidifiants sur le processus d'hydratation des ciments et de leur constituant», *Int. Conf. on Cement and Concrete admixture and improving additives*, Mons, Belgio - Belgium (1977).
- MASSAZZA F., COSTA U., CORNELLA E.: «Influence of β-Naphtalene sulfonate Formaldehyde Condensate Superplasticizing

- Admixture on C_3A Hydration», *Seminar on Reaction of Aluminates during the setting of Cements*, Eindhoven Olanda - The Netherlands (1977).
- [88] COLLEPARDI M., CORRADI M., BALDINI G., PAURI M.: *7th International Congress on the Chemistry of Cements*, Vol. III, VI-20, Parigi - Paris (1980).
- [89] COLLEPARDI M., MASSIDA L.: *Proc. Conf. Hydraulic Cement Pastes: Their Structure and Properties*, 256, Sheffield, Gran Bretagna - U.K. (1976).
- [90] COLLEPARDI M., CORRADI M.: *Silicates Industriels*, 44, 13 (1979).
- [91] DAINON M., ROY D.M.: *Cement and Concr. Research*, 9, 103-110 (1979).
- [92] HATTORI K.: «Experiences with Mighty Superplasticizer in Japan», *Superplasticizers in Concrete*, 37-66, SP-62, ACI, Detroit (1979).
- [93] KREJCIER P.C.: «Plasticizers and dispersing admixtures», *Concrete International Proceedings*, 1-16, The Construction Press, London (1980).
- [94] KOSUO R.: «Cement and Cement Hydrate with Organic Reactions», *Report to the Ministry of Education*, N. 3, 35-48 (1976).
- [95] PIRENCHIO W.F., WHITING D.A., KANTRO D.L.: «Water Reduction, Slump Loss and Entrained Air Void Systems as Influenced by Superplasticizers», *Proceedings of an International Symposium Superplasticizers in Concrete*, Vol. 1, 295-324, Ottawa (1978).
- [96] COLLEPARDI M., CORRADI M., VALENTE M.: «Influence of polymerization of Sulfonated Naphtalene Condensate and Its Interaction with cement», *Developments in the Use of Superplasticizers ACI SP-66*, 485-498, Detroit (1981).
- [97] MASSAZZA F., COSTA U.: *7th International Congress on the Chemistry of Cement*, Vol. IV, 529-534, Parigi - Paris (1980).
- [98] Norma UNI 7163.
- [99] *Recommended Practice for Selecting Proportions for normal and Heavyweight Concrete*, ACI Manual of Concrete Practice, Part. 1, 211-1 - 211-20, Detroit (1980).
- [100] COLLEPARDI M.: *Cement and Concrete Research*, 6, 401-408 (1976).
- [101] COLLEPARDI M.: *Il Cemento*, 4, 195-204 (1975).
- [102] TATTERSALL G.H.: *Cement and Concrete Research*, 7, 107-108 (1977).
- [103] NEVILLE A.M.: *Properties of Concrete*, 199-200, Pitman Paperbacks, Londra - London (1973).
- [104] COLLEPARDI M., CORRADI M., VALENTE M.: «Low Slump Loss Superplasticized Concrete», *International Congress on Superplasticizers in Concrete* held in Washington (1979): *Transportation Research Record*.
- [105] COLLEPARDI M., CORRADI M.: «Influence of Naphtalene-Sulfonated Polymer Based Superplasticizers on the Strength of Ordinary and Lightweight Concrete», in ref. 73.
- [106] KHILIL S.M., WARD M.A.: *Effect of Sulphate Content of Cement on Slump Loss of Concretes Containing High Range Water-Reducers (Superplasticizers)*, *Research Record*, Department of Civil Engineering, University of Calgary (1979).
- [107] COLACO J.P., AMES J.B., DUBINSKY E.: *Concrete International*, 6, 23-28 (1981).
- [108] COLLEPARDI M., GENNARI S., TRIANTAFILIS A., ZORZI S.: «L'esecuzione della platea di fondazione del Bacino S. Marco a Trieste mediante getto subacqueo di calcestruzzo reoplastico», *Giornate AICAP 1981*, Ravenna.

Influenza degli additivi sulle caratteristiche reologiche del calcestruzzo - Riassunto - E' stata esaminata l'influenza degli acceleranti, dei ritardanti, degli aeranti, dei fluidificanti e dei superfluidificanti sull'idratazione del cemento e sulle proprietà reologiche degli impasti cementizi. Limitatamente ai superfluidificanti si sono esaminati i possibili meccanismi d'azione ed i vantaggi derivanti nell'impiego pratico.

The influence of admixture on concrete rheological properties - Synopsis - The influence of accelerators, retarders, air-entraining agents, plasticizers and superplasticizers on the cement hydration and rheological properties of cement mixes has been examined. For superplasticizers only, the possible mechanisms of action and the practical advantageous applications have been examined.

L'influence des adjuvants sur les caractéristiques rhéologiques du béton - Résumé - On a examiné l'influence des accélérants, des retardants, des aérants, des plastifiants et des fluidifiants sur l'hydratation du ciment et sur les propriétés rhéologiques des mélanges de ciment. En ce qui concerne plus particulièrement les fluidifiants, on a examiné les mécanismes d'action possibles et les avantages dérivant de l'application pratique.

Einfluss der Zuschläge auf die rheologischen Eigenschaften des Betons - Zusammenfassung - Es wurde der Einfluss der Abbindebeschleuniger, der Abbindeverzögerer, der LP-Stoffe, der fluiden- und der suprafluiden Stoffe auf die Hydratation des Zements und auf die rheologischen Eigenschaften der Zementpasten, geprüft. Begrenzt auf die suprafluiden Stoffe sind auch die mechanischen Aktionsmöglichkeiten und die aus der praktischen Anwendung hervorgehenden Vorteile, geprüft worden.