Mario Collepardi

La ricerca sul cemento in Italia

Estratto da «Il Cemento» - Anno 77° / luglio-settembre 1980
Reprinted from «Il Cemento» - Vol. 77° / july-september 1980

LA RICERCA SUL CEMENTO IN ITALIA

Mario Collepardi (*)

Il Prof. Collepardi è stato incaricato dalla Cement Division dell'American Ceramic Society di preparare il rapporto riguardante la ricerca sul cemento in Italia nel periodo 1976-1978, che apparirà in lingua inglese sul "Cement Research Progress 1978". Analoghi rapporti sono stati pubblicati negli anni precedenti sulla ricerca in Francia ed in Germania. Mentre ringraziamo l'American Ceramic Society per aver autorizzato la pubblicazione del rapporto nella versione italiana sulla nostra rivista, desideriamo evidenziare che il numero e la qualità dei lavori recensiti dal Prof. Collepardi testimoniano il valore dei ricercatori italiani operanti nel campo del cemento. Ciò conferma la validità della lunga e gloriosa tradizione della ricerca scientifica in Italia in questo particolare settore, e giustifica l'interesse dei ricercatori degli altri Paesi al nostro lavoro (N.d.R.).

ARGOMENTI

1. Introduzione
2. Metodi di analisi e composizione del cemento
3. Cemento Portland
   3.1 Idratazione del C_3S
   3.2 Idratazione degli alluminati di calcio
   3.3 Idratazione del cemento Portland
4. Pozzolana e cemento pozzolanico
5. Loppa e cemento d'altoforno
   5.1 Devitrificazione delle loppe
   5.2 Idratazione delle loppe
   5.3 Idratazione del cemento d'altoforno
6. Proprietà delle paste fresche ed indurite
   6.1 Paste fresche
   6.2 Paste indurite
7. Additivi
8. Calcestruzzi
   8.1 Calcestruzzi ordinari
   8.2 Calcestruzzi speciali
9. Gesso
10. Bibliografia

1. INTRODUZIONE

Nel 1977 l'Italia è stato il più grande produttore di cemento in Europa ed il quarto nel mondo con una produzione di circa 38 milioni di tonnellate di cemento. Tuttavia, non esistono organizzazioni industriali né enti o istituti nazionali che siano esclusivamente impegnati con la ricerca sulla fabbricazione del cemento e sulla utilizzazione del calcestruzzo. Solo tre società, che rappresentano circa il 60% della produzione del cemento, ed un produttore di additivi, hanno i loro laboratori di ricerca. La ricerca nell'Università è eseguita in alcuni laboratori di Chimica Applicata, nelle Facoltà di Ingegneria, i quali, in alcuni casi, cooperano con i centri di ricerca privati dei produttori di cemento o di additivi. Questo rapporto riguarda i risultati ottenuti dal 1976 nel campo dei leganti e, in particolare, dei cementi.

2. METODI DI ANALISI E COMPOSIZIONE DEL CEMENTO

Un nuovo titolatore per l'analisi chimica delle materie prime, dei clinker e dei cementi è stato messo a punto da Francardi [1]. Questo strumento esegue qualsiasi titolazione accuratamente ed automaticamente utilizzando un qualsiasi indicatore, purché il suo punto finale di viraggio non sia influenzato dall'eccesso di titolante.

Pintor [2] ha confrontato il granulometro laser e lo strumento

(*) Dipartimento di Scienza dei Materiali - Università di Ancona.

Bahco, basato sull'analisi con setacci, per determinare la dimensione delle particelle di cemento. L'autore ha osservato che i risultati ottenuti con i due metodi coincidono sia per il cemento portland che per quello pozzolanico. Tuttavia, l'autore ha suggerito ulteriori miglioramenti nella costruzione del granulometro laser. Olivero ed altri [3] hanno trovato che, variando gradualmente la velocità dei mulini e senza praticamente alcuna interruzione nelle operazioni di macinazione, possono essere ottenuti i materiali con differenti distribuzioni granulometriche. Lo stoccaggio all'aria aperta del clinker rende più difficile la macinazione [4] e la resistenza meccanica dei cementi è sensibilmente ridotta a un 50-60% del valore iniziale. Eliminando i prodotti polverulenti che si formano durante lo stoccaggio all'aria per mezzo di classificatori prima della macinazione, è possibile ripristinare una resistenza meccanica pari all'80-90% del suo valore iniziale.

Tavasci [5, 6] ha eseguito delle osservazioni al microscopio a riflessione sulle materie prime e sui clinker. In particolare, l'autore ha messo in evidenza le difficoltà di applicare questa tecnica all'osservazione dei calcari e delle marne ed ha suggerito il modo di superare queste difficoltà. Egli ha inoltre osservato le strutture microscopiche di differenti beliti nel clinker [6].

Sabatelli e Valenti [7] hanno trovato che ioni estranei introdotti nel reticolo del C_3S influenzano le curve di taratura per la determinazione quantitativa della alite attraverso l'analisi per diffrazione dei raggi X. Per esempio, le curve di taratura, ottenute usando l'ossido di magnesio come standard interno, sono delle linee rette aventi differenti pendenze per il C_3S puro e per le aliti contenenti separatamente gli ioni Mg^{2+}, Al^{3+} ed Fe^{3+}.

Massazza e Costa [8] hanno determinato il calore di soluzioni in acido cloridrico 4N di soluzioni solide C_3A-N_3A ed hanno calcolato il calore di formazione della soluzione solida $N_x\ C_{3-x}\ A$ a partire dagli ossidi e dagli elementi. L'entalpia di formazione della soluzione solida $N_x\ C_{3-x}\ A$ aumenta con il contenuto di sodio, mentre le differenze nelle forme polimorfiche non influenzano sostanzialmente il calore di formazione.

Barone e Cipollaro [9] hanno trovato che la determinazione della perdita al fuoco sui cementi d'altoforno, secondo le norme italiane, mostra una scarsa riproducibilità. Gli autori hanno suggerito un nuovo metodo di analisi che porterebbe a risultati più accurati e riproducibili anche di quelli ottenibili con i metodi ASTM.

3. CEMENTO PORTLAND

Circa il 52% del cemento prodotto in Italia è cemento portland. Inoltre, il clinker di cemento portland è utilizzato anche per la produzione dei cementi pozzolanici e d'altoforno. Per questo motivo, l'idratazione del cemento portland e dei suoi costituenti mineralogici puri, viene studiata piuttosto estensivamente.

3.1. Idratazione del C_3S

Sabatelli e Valenti [10, 11] hanno studiato l'idratazione del C_3S e di differenti campioni di alite contenenti l'1% di MgO, Al_2O_3 o Fe_2O_3. A parità di grado di idratazione, la composizione del C-S-H è sensibilmente diversa per il C_3S puro e per le aliti. Alla stessa stagionatura, maggiore è il contenuto di idrossido di calcio, più alta è la resistenza meccanica, mentre il rapporto CH/resistenza meccanica cambia con il tipo di alite. Perullo ed altri [12] hanno determinato il contenuto di idrossido di calcio in paste di C_3S od in miscele di CH e C-S-H con l'analisi termogravimetrica e mediante l'estrazione con solventi. Essi hanno trovato che il primo metodo fornisce valori inferiori a quelli del secondo. Gli autori ritengono che il CH possa parzialmente reagire con il C-S-H durante il riscaldamento nell'analisi termogravimetrica.

Marchese [13-15] ha studiato la microstruttura di paste stagionate a lungo di C_3S e di alite. Egli ha confrontato le aree corrispondenti alle due superfici di frattura che si originano da un singolo granulo. Sono presenti delle vaste zone di C-S-H amorfo, mentre delle forme aciculari e subgranulari si formano nei pori dalla forma irregolare. Si osservano anche delle masse lamellari di CH, mentre una certa quantità di CH può essere presente anche all'interno della struttura del C-S-H. I cammini della frattura hanno un carattere transparticellare. Marchese [16] ha anche esaminato, con il microscopio elettronico a scansione, l'influenza dell'acqua e delle soluzioni di NaCl ed $MgSO_4$ sulla microstruttura delle paste di alite stagionate per quattro anni. In particolare, quando il CH è esposto all'attacco dell'$MgSO_4$, si formano l'$Mg(OH)_2$ ed il $CaSO_4 2H_2O$, mentre il C-S-H appare molto più resistente all'azione degli agenti aggressivi.

3.2. Idratazione degli alluminati di calcio

Collepardi e collaboratori [17-19] hanno studiato l'influenza della calce, del gesso e del solfato di sodio sull'idratazione del C_3A. I risultati hanno confermato che il ritardo nell'idratazione del C_3A è dovuto alla formazione di una pellicola di ettringite sui granuli di C_3A, mentre il meccanismo di adsorbimento degli ioni solfato è stato escluso in quanto il solfato di sodio non ritarda l'idratazione.

È stata anche esaminata l'influenza di alcune pozzolane italiane sull'idratazione del C_3A con e senza aggiunta di calce e gesso [20]. L'aggiunta di pozzolana abbassa il calore che si sviluppa per idratazione del C_3A. La combinazione della calce con il C_3A ed i suoi prodotti di idratazione è favorita dalla presenza di pozzolana, ma il meccanismo di reazione è diverso a seconda che il gesso sia presente o no. La pozzolana di origine vulcanica in presenza di calce accelera, inoltre, la trasformazione degli alluminati idrati esagonali nella forma cubica C_3AH_6.

Negro ed altri [21] hanno studiato l'idratazione del CA in presenza di quarzo o $CACO_3$ a 5-40 °C. La conversione del CAH_{10} e C_2AH_8 nella fase cubica C_3AH_6 è fortemente impedita dalla presenza del $CaCO_3$ il quale provoca la formazione del $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot H_{11}$. Secondo gli autori, il mono-carboalluminato ridurrebbe la porosità a causa del suo alto volume molare e ciò renderebbe la pasta di cemento più durevole.

L'idratazione di soluzioni solide ferriche nell'intervallo di composizione C_2F - C_6A_2F è stata studiata a 5-50 °C da

Stafferi e Amicarelli [22]. Essi hanno confermato che gli idrati esagonali sono più stabili alle temperature più basse: l'idrato esagonale ha la composizione di $C_2(A, F)H_8$ per le soluzioni solide ferriche più ricche in Al_2O_3, mentre il $C_4(A, F)H_x$ si forma per le soluzioni solide più ricche in Fe_2O_3. In presenza di CH alcune velocità di idratazione risultano accelerate, mentre la natura dei prodotti non viene sostanzialmente modificata.

3.3. Idratazione del cemento Portland

Massazza [23] ha esaminato l'influenza del gesso sull'idratazione del cemento portland. Frigione e Marra [24] hanno studiato, a parità di area superficiale specifica, la relazione esistente tra la distribuzione dimensionale delle particelle e la resistenza meccanica a compressione. Essi hanno dimostrato che il volume del cemento idratato e quindi la resistenza meccanica a compressione, aumenta restringendo lo spettro granulometrico. Inoltre, lo spessore del cemento idratato, dipende fortemente dalla dimensione delle particelle di cemento. Chiocchio e Turriziani [25] hanno studiato l'influenza del trattamento a vapore a 50-80 °C sulla resistenza meccanica delle paste e sul grado di idratazione del cemento portland. Poiché il grado di idratazione delle paste trattate a vapore non è più basso di quello delle paste stagionate a temperatura ambiente, la minore resistenza meccanica registrata alle lunghe stagionature sui provini trattati a vapore, viene attribuita ad un effetto fisico come, per esempio, all'espansione delle bolle d'aria.

4. POZZOLANA E CEMENTO POZZOLANICO

Le pozzolane ed i cementi pozzolanici hanno sempre giocato un ruolo importante nella ricerca sul cemento in Italia in quanto i cementi pozzolanici rappresentano circa il 40% della produzione totale. Massazza [26] ha riesaminato i lavori pubblicati recentemente sulle pozzolane e sui cementi pozzolanici.

Inizialmente le pozzolane furono impiegate per produrre dei cementi con un basso calore di idratazione e/o con una alta resistenza chimica particolarmente all'attacco dei solfati [27]. La crisi energetica ha aumentato enormemente l'interesse per i processi che richiedono un minor consumo di energia e le pozzolane possono essere usate oggi anche per risparmiare energia rimpiazzando una discreta proporzione di clinker nei cementi portland.

La reazione tra l'idrossido di calcio e la pozzolana è generalmente considerata essere la più importante per spiegare le prestazioni dei cementi pozzolanici, sebbene Collepardi ed altri [20] hanno trovato che le pozzolane possono anche influenzare l'idratazione dei composti del clinker come il C_3A. La reazione calce-pozzolana è stata studiata da molti ricercatori [28-32]. Costa e Massazza [28] hanno trovato che non vi è una generale correlazione fra la resistenza meccanica e la quantità di calce combinata con la pozzolana, mentre la correlazione tra la resistenza meccanica e l'area superficiale specifica dei prodotti è abbastanza buona e migliora soprattutto se si tiene conto della porosità delle paste. Vi è, inoltre, una stretta relazione fra l'area superficiale specifica delle pozzolane e la quantità di calce combinata a 7 giorni, mentre questa correlazione diminuisce alle stagionature più lunghe. Rossi e Forchielli [29] hanno studiato la cinetica della reazione tra l'idrossido di calcio ed alcune pozzolane naturali trattate termicamente (700 °C) allo scopo di trovare una correlazione tra l'area superficiale specifica o la porosità delle pozzolane e la loro reattività nei confronti della calce. I risultati ottenuti suggeriscono che tale correlazione non esiste, mentre essa è stata osservata confrontando pozzolane diverse, ma solo dopo un lungo periodo di reazione. In alcuni casi sembra che il trattamento termico delle pozzolane faccia aumentare la frazione di fasi « attive » capaci di reagire con la calce.

L'apparente disaccordo tra questi risultati ed i dati ottenuti da Massazza e Costa [28] ed alcune altre discrepanze osservate in altri lavori, hanno indotto Costa e Massazza [20] a riesaminare in profondità l'influenza dei trattamenti termici sulla struttura e sulla reattività delle pozzolane. Usando tecniche diverse, Costa e Massazza [30], hanno osservato che la trasformazione causata dal trattamento termico (600-900 °C) può avere un effetto positivo (aumento delle fasi attive vetrose, zeolitiche ed argillose) e un'influenza negativa (diminuzione della superficie specifica ed aumento del residuo insolubile). Pertanto il trattamento termico potrà provocare una attivazione od una disattivazione a seconda della temperatura e del tempo del trattamento termico. Una buona correlazione esistente tra l'area superficiale specifica e la quantità di calce combinata, trovata quando sono esaminate pozzolane naturali differenti [28], non è stata invece osservata quando l'area superficiale specifica e la reattività nei confronti della calce sono variate attraverso diversi trattamenti termici effettuati sullo stesso materiale pozzolanico, confermando così i risultati ottenuti da Rossi e Forchielli [29]. Tuttavia, non è possibile confrontare le variazioni da una pozzolana naturale all'altra, causate da lente modifiche, con quelle molto più drastiche causate dai trattamenti termici effettuati su un'unica pozzolana.

Collepardi ed altri [31] hanno esaminato la reazione tra il CH ed alcune pozzolane in campioni compattati ed idratati con un trattamento a vapore a bassa pressione. Sono state studiate la cinetica di reazione e la natura dei prodotti ottenuti a 50-90 °C ed inoltre sono state esaminate alcune proprietà come la porosità, la resistenza meccanica e la struttura morfologica. L'uso di pozzolane in sostituzione di sabbia silicea, rende possibile la produzione di materiali aventi resistenze meccaniche (450-550 Kg/cm^2) paragonabili a quelle osservate con i cosiddetti mattoni calce-sabbia, con il grande vantaggio però di usare per il processo una temperatura molto più bassa. La combinazione della calce con le argille trattate a 400-1000 °C è stata esaminata da Usai [32]. Il riscaldamento abbassa l'area superficiale specifica delle argille, mentre la decomposizione termica nell'intervallo di 400-700 °C, provoca la formazione di silice amorfa responsabile dell'attività pozzolanica. Temperature più elevate provocano la cristallizzazione e la combinazione della silice con l'allumina, così che la massima reattività delle argille trattate termicamente avviene dopo un trattamento termico di circa 700 °C.

5. LOPPA E CEMENTO D'ALTOFORNO

Il cemento d'altoforno rappresenta solo il 7% del cemento prodotto in Italia. Tuttavia, la quantità di loppa disponi-

bile va aumentando rapidamente a causa del grande sviluppo nella produzione dell'acciaio. Per questo motivo, oltre ad aumentare la percentuale di loppa nel cemento d'altoforno e ad incrementare l'uso di questo cemento, vi sono dei forti incentivi a utilizzazioni alternative della loppa. Per questa ragione la ricerca sulla loppa è basata sui seguenti tre argomenti: I) devitrificazione delle loppe; II) idratazione della loppa come legante quando mescolato solo con acqua o con soluzioni alcaline; III) idratazione del cemento d'altoforno.

5.1. Devitrificazione delle loppe

Sono state eseguite in Italia alcune investigazioni per trovare le condizioni più favorevoli nell'uso di loppe d'altoforno nella produzione dei cementi d'altoforno e nei materiali vetroceramici. Questi ultimi non possono essere ottenuti con i tradizionali processi come, per esempio, la sinterizzazione delle polveri, in quanto si richiede un processo di devitrificazione delle loppe. Durante gli ultimi anni la devitrificazione di loppe industriali o sintetiche è stata studiata da molti ricercatori [33-36].

Secondo Mascolo ed altri [33] la devitrificazione in uno stadio singolo è possibile per loppe con alti rapporti C/S solo se il rapporto Mg/Al è basso; per rapporti elevati in Mg/Al si osservano delle fasi intermedie. Con bassi rapporti C/S la formazione di fasi intermedie richiede rapporti ancor più elevati di Mg/Al. Il contenuto di modificatori di reticolo influenza la distribuzione delle varie frazioni ioniche nella struttura vetrosa. Aumentando la quantità di MgO e CaO si riduce il grado di polimerizzazione delle loppe e si aumenta la frazione ionica SiO_4^{-4} favorendo così la formazione di fasi intermedie.

Sassi e Bachiorrini [34] hanno studiato l'influenza dell'ossido ferroso sulla devitrificazione delle loppe sintetiche. Essi hanno trovato che l'ossido ferroso abbassa sempre la temperatura di devitrificazione, particolarmente quando il trattamento termico è eseguito in presenza d'aria in un sistema chiuso. Generalmente l'aggiunta di ossido ferroso favorisce la cristallizzazione di α-wollastonite, mentre in presenza di una corrente di ossigeno, si produce la β-wollastonite. Questo prodotto è forse favorito dalla presenza di ossido ferrico ottenuto attraverso l'ossidazione dell'ossido ferroso in corrente di ossigeno. Negro [35] ha studiato il processo di produzione delle loppe ceramiche usando delle loppe d'altoforno, mentre Murat ed altri [36] hanno esaminato le tecniche sperimentali che possono essere usate nello studio dei processi di devitrificazione dei vetri. Gli autori hanno mostrato alcuni esempi caratteristici riguardanti i vetri silico-alluminosi e le loppe industriali o sintetiche. Si è in particolare sottolineato che certi modificatori di reticolo come gli ioni Fe^{3+} e Mg^{2+} abbassano la stabilità termica dei vetri, mentre un effetto opposto è stato registrato quando il contenuto di allumina è relativamente elevato.

5.2. Idratazione delle loppe

Il trattamento a vapore di miscele compattate di loppa ed acqua o soluzioni alcaline in presenza di gesso ed idrossido di calcio è stato esaminato da alcuni ricercatori [37-39]. I risultati ottenuti da Frigione ed altri [37], suggeriscono nuove e fruttuose applicazioni per le loppe d'altoforno nella preparazione di materiali da costruzione attraverso il trattamento termico ad alte pressioni di miscele compattate a base di loppe macinate mescolate con acqua o soluzioni alcaline. Le resistenze meccaniche più elevate si ottengono in presenza di attivanti alcalini e tra questi il carbonato di sodio appare il più efficace. L'idratazione di loppe d'altoforno in presenza di gesso nell'intervallo di 50-180 °C è stata investigata da Massidda e Sanna [38]. Con un trattamento a vapore ad alta pressione i provini compattati hanno fornito resistenze meccaniche di 700 fino a circa 1000 kg/cm², mentre resistenze meccaniche di circa 300-400 Kg/cm², sono state ottenute con trattamenti a vapore a bassa pressione. Una fase cristallina (plazolite), che si forma nel trattamento ad alta pressione, è stata identificata attraverso l'analisi per diffrazione dei raggi X. Questa fase riempie i pori iniziali e modifica sostanzialmente la struttura porosa dei provini compattati.

Le miscele compattate di loppa, idrossido di calcio e acqua, stagionate a vapore ad alta pressione, sono state studiate da Sabatelli [39]. La resistenza meccanica viene aumentata innalzando la pressione di stampaggio dei provini compattati ed incrementando la finezza di macinazione delle loppe. Temperature più elevate del trattamento a vapore non sempre favoriscono l'aumento nella resistenza meccanica. Il contenuto di idrossido di calcio, corrispondente al massimo valore nella resistenza meccanica, non è costante e ciò dipende da altri parametri come la pressione di vapore in autoclave e la finezza di macinazione.

Sersale ed altri [40] hanno studiato l'idratazione di loppe industriali in presenza di NaOH e Na_2CO_3. Dei normali provini di malta a base di loppa, sabbia e soluzioni alcaline, sono stati stagionati a temperatura ambiente, oppure trattati a vapore a bassa ed alta pressione. Sono state ottenute resistenze meccaniche di 100-500 Kg/cm² e si è trovato che temperature più alte di stagionatura provocano aumenti nella resistenza meccanica. Tuttavia, una più alta temperatura nella stagionatura richiede un minor contenuto di NaOH o di Na_2CO_3 per ottenere la stessa resistenza meccanica. Nell'esaminare la natura della fase legante, sono stati identificati il C-S-H e l'idrogranato attraverso la diffrazione dei raggi X e l'osservazione al microscopio elettronico a scansione. Questi risultati sembrano essere molto interessanti da un punto di vista pratico in quanto sarebbe possibile ottenere materiali da costruzione con buone prestazioni, utilizzando soltanto dei sottoprodotti come le loppe d'altoforno e le soluzioni alcaline.

5.3. Idratazione del cemento d'altoforno

Frigione e Sersale [41] hanno studiato l'influenza del contenuto di gesso sul calore di idratazione, sulla resistenza meccanica e sulla resistenza all'attacco solfatico per cementi ad alto contenuto di loppa (85% di loppa e 15% di clinker). Per ottenere cementi con un basso calore di idratazione e con resistenze meccaniche simili a quelle normalmente trovate con i cementi portland, il contenuto di gesso dovrebbe essere inferiore al 4%. Tuttavia, con contenuti di gesso più elevati, la resistenza all'attacco solfatico viene migliorata. Gli autori suggeriscono che un contenuto in gesso di circa 4% dovrebbe rappresentare il miglior compromesso per le summenzionate caratteristiche. Mascolo, Nastro e Saba-

telli [42-44] hanno esaminato l'influenza del contenuto di MgO nelle loppe sulle proprietà dei cementi d'altoforno. La positiva influenza dell'MgO, nell'intervallo di 5-15%, sulla resistenza meccanica di malte compattate, è stata confermata anche sui provini trattati a vapore ad alta pressione [42]. L'aumento nel contenuto di MgO migliora la resistenza meccanica più di quanto non faccia il rapporto C/S. Quando si usano loppe con un minor grado di polimerizzazione, si ottengono resistenze meccaniche più elevate [43]. Due fasi sono state identificate: M_4A nei campioni stagionati a temperatura ambiente ed $M_5AS_3H_4$ nei campioni autoclavati [44].

6. PROPRIETÀ DELLE PASTE FRESCHE ED INDURITE

6.1. Paste fresche

Frigione [45] ha studiato la falsa presa di paste di cemento portland causata dalla parziale disidratazione del gesso, la quale può non essere rilevata attraverso i metodi normalmente impiegati come quelli specificati dall'ASTM. Con la aereazione che si verifica durante la macinazione nei mulini industriali, la falsa presa si manifesta in diversi modi a seconda della temperatura, ed essa appare generalmente con tempi di mescolamento più brevi e si sviluppa molto lentamente. Se la temperatura nei mulini di macinazione è più alta, la falsa presa si sviluppa rapidamente e sparisce solo se il tempo di mescolamento è superiore ai 5 minuti. Questo tipo di falsa presa può essere messo in evidenza solo attraverso determinati metodi di analisi.

Il comportamento reologico delle paste fresche di cemento con diversi rapporti acqua/cemento, è stato esaminato da Lapasin ed altri [46]. L'area tra la curva di flusso all'equilibrio e quella corrispondente al massimo sforzo di taglio, è stata presa come misura del lavoro fatto nell'unità di tempo per l'unità di volume di pasta cementizia per passare dalla iniziale struttura tixotropica a quella di equilibrio. Secondo gli autori, l'equazione di Tattersall descrive adeguatamente i fenomeni reologici esaminati. Tuttavia, essi hanno trovato, in contrasto con i risultati di Tattersall, che l'energia richiesta, per la rottura della struttura tixotropica, aumenta con la tensione di scorrimento.

6.2. Paste indurite

Marchese ed altri [47-49] hanno studiato la resistenza chimica delle paste di cemento. Marchese [47] e Marchese ed altri [48], hanno esaminato le paste di cemento portland ed i composti puri stagionati a lungo mediante l'analisi per diffrazione dei raggi X effettuata direttamente sulla superficie dei provini. Le principali fasi presenti sono la calcite e l'aragonite. Dopo aver rimosso la patina formata sui provini, le superfici fresche sono state attaccate con acqua potabile, soluzioni di NaCl ed $MgSO_4$, ed acqua di mare. Le fasi osservate sono la calcite, l'aragonite, il $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ e l'$Mg(OH)_2$. L'entità dell'attacco è stata confermata mediante analisi per diffrazione dei raggi X ed analisi termogravimetrica effettuate su porzioni di provini macinati.

Marchese e Sersale [49] hanno studiato l'attacco dell'acqua di mare sulle paste ottenute con cementi portland a basso contenuto di C_3A e cementi d'altoforno. Dopo un po' di tempo, sulla superficie dei provini si forma una patina costituita da aragonite, calcite e gesso. L'attacco dell'acqua di mare sui campioni macinati provoca la formazione di aragonite, di calcite, di ettringite e gesso sulle paste di entrambi i cementi, mentre si forma anche dell'$Mg(OH)_2$ nelle paste preparate con cemento portland. Sono state anche osservate delle modificazioni nella fase C-S-H.

Collepardi [50] ha esaminato i diversi modelli proposti per la struttura della pasta di cemento indurita e li ha messi in relazione con la resistenza meccanica a compressione del calcestruzzo.

7. ADDITIVI

Massazza [51] ha fatto un ben documentato rapporto sui lavori riguardanti gli additivi per cemento e calcestruzzo pubblicati durante gli ultimi 7 anni.

L'uso dei superfluidificanti si è molto sviluppato recentemente e nella sola Italia, negli ultimi tre anni, si calcola che siano stati prodotti 2,5 milioni di metri cubi di calcestruzzo con superfluidificante. Pertanto, un numero considerevole di lavori, sono stati pubblicati sulle proprietà di questi additivi.

Collepardi [52, 53] ha studiato l'influenza dei fluidificanti e dei superfluidificanti sul comportamento reologico e sulla plasticità dei calcestruzzi freschi. Per valutare l'effetto di questi additivi è stato proposto un indice di « reoplasticità » definito come $RPI = 1 \int BdS$ oppure $RPI' = 1/B'$ dove B è la capacità di bleeding, S è lo slump e B' è la capacità di bleeding di calcestruzzi molto fluidi (S = 20 cm). Massazza ed altri [54] hanno studiato l'influenza del polimero naftalen-solfonato condensato con formaldeide (NSF) sull'idratazione del C_3A con e senza aggiunta di gesso. L'additivo ritarda l'idratazione del C_3A e gli autori ritengono che a questo effetto ritardante si debba attribuire la riduzione nel rapporto a/c provocata dal superfluidificante.

Collepardi e collaboratori [55-59] hanno lavorato con un superfluidificante a base di polimero NSF. È stato trovato che in presenza del superfluidificante, il grado di idratazione del C_3S a 3 e 7 giorni aumenta, mentre la composizione e la morfologia del cemento idratato non sono sostanzialmente modificate [55]. Così, l'aumento nella resistenza meccanica e la riduzione nella porosità capillare della pasta cementizia sono sostanzialmente provocati dalla diminuzione nel rapporto a/c e solo in minor misura dal maggior grado di idratazione del C_3S. L'aggiunta dell'additivo a differenti tipi di cemento portland provoca un più lungo periodo di induzione, particolarmente quando è basso il contenuto di C_3A [56]. La velocità di idratazione nel periodo di accelerazione, non viene modificata o è leggermente aumentata. Usando questo superfluidificante in calcestruzzi ordinari o leggeri contenenti cementi portland di tipo I o V ASTM, la resistenza meccanica e la lavorabilità dei calcestruzzi aumentano considerevolmente [55, 57]. Tuttavia, l'effetto di un superfluidificante a base di polimero NSF, dipende dal tipo di additivo commerciale. Un superfluidificante di tipo ritardante a base di polimero NSF è particolarmente idoneo per calcestruzzi nei quali si debba mantenere bassa la perdita di lavorabilità. In questo caso l'idratazione del C_3S e del C_2S viene ritardata durante il primo giorno, mentre alle stagionature successive si osserva un aumento

nel grado di idratazione. Sorprendentemente, la produzione di ettringite per idratazione del C_3A risulta essere accelerata da questo tipo di superfluidificante. Sono state inoltre studiate le proprietà tecnologiche del calcestruzzo nello stato fresco e in quello indurito in presenza di questo superfluidificante con bassa perdita di lavorabilità [58, 59]. Il calcestruzzo « senza slump » (slump = 1-2 cm) non contenente l'additivo e quello molto fluido (slump = 20-24 cm) contenente il superfluidificante, hanno all'incirca lo stesso rapporto a/c e perciò le stesse proprietà nello stato indurito [58, 59].

Turriziani [60] ha esaminato l'influenza di un polimero a base di melamina-solfonata con formaldeide (MSF) come anche di un prodotto NSF sul trattamento a vapore a bassa pressione del calcestruzzo. Maggiori contenuti di C_3A nel cemento e trattamenti termici molto brevi, provocano una riduzione nella resistenza meccanica alle brevi stagionature, particolarmente in presenza del prodotto NSF. Tuttavia, mentre il polimero MSF era un additivo superfluidificante commerciale, il prodotto NSF era un generico agente disperdente, non specificatamente formulato come additivo per calcestruzzi.

8. CALCESTRUZZI

Un esame dettagliato delle proprietà dei calcestruzzi non rientra negli scopi di questo rapporto. Tuttavia, alcuni lavori riguardanti calcestruzzi ordinari sono brevemente esaminati in quanto essi sono in relazione con le proprietà delle paste di cemento, oppure perché essi riguardano dei calcestruzzi speciali, i quali invece sono di particolare interesse per questo rapporto.

8.1. Calcestruzzi ordinari

Negro ed altri [61] e Cussino ed altri [62] hanno studiato il legame che si stabilisce tra gli aggregati ed i composti puri del cemento. Nelle miscele contenenti aggregati calcarei e C_3A o C_4AF è stato trovato il $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$ [61]. Sono state esaminate alcune miscele preparate usando cementi portland con diversi contenuti di C_3A ed aggregati silicei o calcarei. Il legame che si stabilisce tra la pasta di cemento e gli aggregati silicei è più debole di quello che si forma tra la stessa pasta di cemento e gli aggregati calcarei. Inoltre, in un periodo di tempo compreso tra 28 giorni e 2 anni, la resistenza meccanica a compressione ed a flessione aumenta molto di più quando sono impiegati gli aggregati calcarei e cementi ricchi in C_4AF.

Rosa [63], in uno studio sulla corrosione dell'acciaio provocato dalla presenza di cloruro in calcestruzzi armati, critica il metodo per la determinazione del cloruro totale mediante estrazione con acqua, che è prescritto da alcune normative. Egli consiglia di determinare il contenuto di cloruro libero per estrazione con alcool etilico in quanto solo gli ioni cloruro liberi sono responsabili della corrosione dell'acciaio. L'applicazione di una sorgente di neutroni per la misura dell'umidità nel calcestruzzo, è stata valutata da Dell'Erba e Mancini [64]. Collepardi e Valente [65] hanno esaminato l'influenza delle alte temperature sulle proprietà della pasta cementizia del calcestruzzo e del calcestruzzo armato.

8.2. Calcestruzzi speciali

Tognon ed altri [66, 67], hanno studiato la produzione di calcestruzzi prefabbricati con altissima resistenza meccanica. Resistenze meccaniche a compressione di 1500-1700 Kg/cm^2, sono state raggiunte autoclavando calcestruzzi asciutti (S = 0,5 cm) contenenti additivi superfluidificanti, aggregati quarzosi, cemento portland e materiale siliceo fine.

Tognon e Noris [68] hanno descritto una cinquantina di strutture eseguite in calcestruzzo leggero in tutto il mondo, mentre Buzzi [69] ha confrontato le proprietà dei calcestruzzi ordinari e leggeri ottenuti in prefabbricazione. Maura [70] ha studiato i calcestruzzi leggeri preparati con polistirolo espanso sostituito, usando degli aggregati di polistirolo alogenato e solfonato. La lavorabilità dei calcestruzzi freschi risulta essere migliorata ed in particolare la segregazione è completamente eliminata quando si usa un polistirolo solfonato con un basso grado di sostituzione. Rio [71-74], ha studiato la proprietà dei calcestruzzi leggeri polimero impregnati (PIC) ed ha confrontato le prestazioni dei calcestruzzi polimero impregnati con quelle dei conglomerati fibro-rinforzati [72, 74]. Bassan [75] ha suggerito un modello per descrivere il comportamento dei calcestruzzi fibro-rinforzati sotto l'azione degli urti.

9. GESSO

In Italia si consumano circa 3,5 milioni di tonnellate di gesso per anno. Circa il 40% viene utilizzato nella produzione del cemento, un 30% nella produzione del gesso legante ed il rimanente 30% è destinato ad altri usi, soprattutto per industrie chimiche.

Colussi [76] ha esaminato l'influenza del trattamento termico sulle proprietà meccaniche delle paste di gesso. Un trattamento a temperature di 600-800 °C e non più lungo di 5 minuti, porta alla formazione di un legante con resistenze meccaniche a flessione più elevate e tempi di presa più brevi di quelli ottenibili con gesso trattato tradizionalmente. L'effetto viene attribuito alla minore dimensione dei grani e, in minor misura, ad alcuni difetti che si producono nel reticolo del solfato di calcio. Colussi ed altri [77] hanno studiato l'influenza della temperatura e dell'umidità relativa durante la stagionatura sulla resistenza meccanica dei gessi trattati a 500-600 °C. Per temperature di stagionatura più basse (25 °C), più alta è l'umidità relativa, più bassa è la resistenza meccanica. Al contrario, a temperature di stagionatura più alte (80 °C), un aumento dell'umidità relativa provoca un aumento nella resistenza meccanica. L'effetto combinato della temperatura e dell'umidità relativa potrebbe modificare la dimensione dei cristalli di $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ e questo potrebbe spiegare l'influenza sulla resistenza meccanica. Bachiorrini ed altri [78-83], hanno esaminato approfonditamente il sistema $CaSO_4$-H_2O e le proprietà tecnologiche concernenti questo sistema. La trasformazione di anidrite III in anidrite II è stata esaminata mediante analisi per diffrazione dei raggi X ed analisi termica differenziale [78]. In presenza di vapore acqueo, di fluoruro o di fosfato, la temperatura di transizione che è di circa 360 °C per il solfato di calcio puro, viene aumentata,

mentre una maggiore finezza abbassa la velocità di trasformazione.

Un certo numero di lavori [79-82] è stato destinato ai metodi analitici sul gesso. Sassi e Bachiorrini [79] hanno messo a punto un nuovo metodo per determinare il P_2O_5 nel fosfogesso, mentre la spettroscopia IR e Raman, è stata usata [80, 81] nello studio del sistema $CaSO_4 \cdot H_2O$. In particolare, Bachiorrini e Murat [82] hanno applicato la spettroscopia IR all'analisi qualitativa delle forme α e β del $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$.

Un'aggiunta di solo 1,25% di fibre vetrose raddoppia la resistenza a flessione di malte a base di gesso [83]. Ulteriori miglioramenti possono essere ottenuti se le fibre sono trattate chimicamente, oppure se la malta di gesso fibrorinforzata viene spruzzata invece di essere premiscelata a secco.

10. BIBLIOGRAFIA

[1] FRANCARDI M.T.: "T.A.F. a new automatic titrator", Cemento *74*, 59-68 (1977).

[2] PINTOR G.: "A Comparison Between the Bahco and the Laser Granulometer in the Determination of Particle Size", Cemento, *74* 15-22 (1977).

[3] OLIVERO L., CAIRE F., PINTOR G., BIANCHI P.: "Versatility of Variable-Speed Cement Mills", Zem.-Kalk-Gips, *12*, 644-646 (1977).

[4] CUSSINO L., PINTOR G.: "Problems associated with the grinding of clinker stored in the open air", Zem.-Kalk-Gips, *13* (7) 332-334 (1978).

[5] TAVASCI B.: "Observations of Limestones and Marls under Microscopic Reflection", Cemento, *73*, 139-156 (1976).

[6] TAVASCI B.: "On the Belite Constitution", Cemento, *75*, 363-368 (1978).

[7] SABATELLI V., VALENTI G.L.: "Quantitative X-Ray Diffraction Analysis of Synthetic Alites", Cemento, *73*, 139-161 (1976).

[8] MASSAZZA F., COSTA V.: "Enthalpy of Formations for 3 (CaO, $Na_2O) \cdot Al_2O_3$ Solid Solutions", Cemento, *75*, 263-270 (1978).

[9] BARONE P., CIPOLLARO W.: "The Determination of Loss on Ignition in Blast-Furnace Cements. Proposal for Modifying the Present Procedure Prescribed by Italian Specifications", Cemento, *73*, 187-194 (1976).

[10] SABATELLI V., VALENTI G.L.: "Hydraulic Behaviour of Solid Solutions of Tricalcium Silicate. III. Relationship between Calcium Hydroxide and Strength", Rend. Accad. Sci. Fis. Mat. Soc. Naz. Sci. Lett. Art. Napoli, Ser. IV, *43*, 444-449 (1976).

[11] VALENTI G.L., SABATELLI V.: "The Compositions of the Hydration Products of Synthetic Alites", Ann. Chim., *66*, 551-555 (1976).

[12] PERULLO A., SABATELLI V., VALENTI G.L.: "Assessment of Calcium Hydroxide, in the Presence of Calcium Silicate Hydrates, by Solvent Extraction and Thermogravimetric Analysis", Rend. Accad. Sci. Fis. Mat. Soc. Naz. Sci. Lett. Art. Napoli, Ser. IV, *43*, 438-443 (1976).

[13] MARCHESE B.: "A Scanning Electron Microscopy Contribution to the Study on Cement Pastes. III. Microstructure of Very Long Aged Tricalcium Silicate and Alite Pastes", Cemento, *73*, 195-208 (1976).

[14] MARCHESE B.: "SEM Topography of Twin Fracture Surfaces of Alite Pastes 3 Years Old", Cem. Concr. Res., *7* (1) 9-8 (1977).

[15] MARCHESE B.: Comment on "Composition and Morphology of Hydrated Tricalcium Silicate", J. Amer. Ceram. Soc., 459-461 (1977).

[12] MARCHESE B.; "Microstructure of Mature Alite Pastes", J. Amer. Ceram. Soc., *61*, 349-355 (1978).

[17] COLLEPARDI M., BALDINI G., PAURI M., CORRADI M.: "Tricalcium aluminate hydration in the presence of lime, gypsum or sodium sulphate", Cem. Concr. Res., *8* (5) 571-580 (1978).

[18] COLLEPARDI M., BALDINI G., PAURI M., CORRADI M.: "Mechanism of Retardation of Tricalcium Aluminate by Calcium Sulphate", J. Amer. Ceram. Soc. (in stampa - *in press*).

[19] COLLEPARDI M., CORRADI M., BALDINI G., PAURI M.: "Effect of Gypsum on the Hydration of Tricalcium Aluminate", Cemento, *75*, 169-176 (1978).

[20] COLLEPARDI M., BALDINI G., PAURI M., CORRADI M.: "The Effect of Pozzolanas on the Tricalcium Aluminate Hydration", Cem. Concr. Res., *8*, 741-752 (1978).

[21] NEGRO A., CUSSINO L., BACHIORRINI A.: "The Hydration of Monocalcium Aluminate in the Presence of Quartz and Calcium Carbonate", Cemento *75*, 285-290 (1978).

[22] STAFFERI L., AMICARELLI V.: "Studies on Hydration Products of Ferrite Phase Constituents of Cements", Att. Accad. Sci. Torino, *110*, 269-274 (1976).

[23] MASSAZZA F.: "Gypsum in Cement", La Prefabbricazione, *13* 155-159 (1977).

[24] FRIGIONE G., MARRA S.: "Relationship between Particle Size Distribution and Compressive Strength in Portland Cement", Cem. Concr. Res., *6* (1) 113-128 (1976).

[25] CHIOCCHIO G., TURRIZIANI R.: "Curing at 50-80 °C and then at Room Temperature of Cement Pastes", Cemento, *75*, 165-168 (1978).

[26] MASSAZZA F.: "Chemistry of pozzolanic additions and mixed cements", Cemento, *73*, 3-38 (1976).

[27] MASSAZZA F.: "Behaviour of Pozzolanic Cements to Sulfate Attack", Second Reunion 32 RCA (RILEM), Athens (1978).

[28] MASSAZZA F., COSTA U.: "Factors Determining the Development of Mechanical Strength in Lime-Pozzolana Pastes", Proc. XII Conf. Silicate Ind. Silicate Sci. (SILICONF), Budapest, 1974, 537-552.

[29] ROSSI G., FORCHIELLI L.: "Porous Structure and Reactivity with Lime of Some Natural Italian Pozzolanas", Cemento, *73*, 215-221 (1976).

[30] COSTA U., MASSAZZA F.: "Influence of the thermal treatment on the reactivity of some natural pozzolanas", Cemento, *74*, 105-122 (1977).

[31] COLLEPARDI M., MARCIALIS A., MASSIDDA L., SANNA U.: "Low Pressure Steam Curing of Compacted Lime-Pozzolana Mixtures", Cem. Concr. Res., *6* (4) 497-506 (1976).

[32] USAI G.: "Pozzolanic Reactivity of Roasted Clays", Att. Facoltà Ingegneria, *7* 343-348 (1976).

[33] MASCOLO G., BURI A., MAROTTA A., SABATELLI V.: "Devitrification Behaviour of Industrial and Synthetic Slags", Ann. Chim., *66*, 251-260 (1976).

[34] SASSI F., BACHIORRINI A.: "Influence of Iron (II) Oxide on Devitrification of Synthetic Slags", Silicates Ind., *41*, 423-426 (1976).

[35] NEGRO A.: "Use of Blast-Furnace Slag for the Manufacture of Vitroceramics: The 'Ceramic Slags'", Ind. Ceram., *696*, 441-443 (1976).

[36] MURAT M., BACHIORRINI A., NEGRO A.: "Assessment of Vitreous Materials by Data Concerning Thermal Devitrification Phenomena", Rev. Phys. Appl., *12*, 653-666 (1977).

[37] FRIGIONE G., AIELLO R., SERSALE R., COLELLA C.: "Manufacts Obtained by Compaction and Hydrothermal Treatment of Powdered Blast Furnace Slags", Silicates Ind., *42*, 219-222 (1977).

[38] MASSIDDA L., SANNA U.: "Structure and Characteristics of Compacts of Blast-Furnace Slag Activated by $CaSO_4 \cdot 2H_2O$", Cem. Concr. Res. (in stampa - *in press*).

[39] SABATELLI V.: "Manufacts Obtained by Steam Curing of Compacted Mixtures of Blast Furnace Slag and Lime", Rend. Accad. Sci. Fis. Mat. Soc. Sci. Lett. Art. Napoli, Ser. IV, *18*, 301-311 (1976).

[40] SERSALE R., AIELLO R., COLELLA C., FRIGIONE G.: "Blast Furnace Slags", Silicates Ind., *41*, 513-519 (1976).

[41] FRIGIONE G., SERSALE R.: "Relation Between Gypsum Content and Mechanical Behaviour of High Slag Blast-Furnace Cements", in "Hydraulic Cement Pastes: Their Structure and Properties", pp. 326-329 (Cement Concr. Assoc., Slough, U.K., 1976).

[42] MASCOLO G., NASTRO A., SABATELLI V.: "Influence of Magnesia on the Hydraulic Behaviour of Synthetic Slags. II. Steam Cured Slag Cements With Variable Slag/Clinker Ratio", Rend. Accad. Sci. Fis. Mat. Soc. Sci. Lett. Art. Napoli., Ser. IV, *18* 1-7 (1976).

[43] NASTRO A., MASCOLO G.: "Influence of Magnesia on the Hydraulic Behaviour of Synthetic Slags. III. Slags with Constant $(CaO + MgO)/SiO_2$ Ratio", Rend. Accad. Sci. Fis. Mat. Soc. Sci. Lett. Art. Napoli., Ser. IV, *18*, 7-8 (1976).

[44] MASCOLO G., NASTRO A., SABATELLI V.: " Study of the Hydration and Hydraulic Behaviour of Vitreous Blast Furnace Slags in Relation to the MgO Content ", Cemento *74*, 54-62 (1977).
[45] FRIGIONE G.: " False Set of Portland Cement Pastes ", Cemento, *75*, 207-224 (1978).
[46] LAPASIN R., LONGO V., RAJGELY S.: " Rheological Behaviour of Cement Pastes ", Cemento, *73*, 91-102 (1976).
[47] MARCHESE B.: " Chemical Resistance of Cement Pastes. I. Patina Alterations ", Cem. Concr. Res., *8* (4) 501-508 (1978).
[48] MARCHESE B., ANNETTA A., PERNICE P.: " Characterization of the Surface Layer in Cement Pastes ", Rend. Accad. Sci. Fis. Mat. Soc. Naz. Sci. Lett. Art. Napoli, Ser. IV, *44*, 469-489 (1977).
[49] MARCHESE B., SERSALE R.: " Constitution of the Products Originating, by Attack of Sea Water Cement Pastes ", Cemento, *75* (1978).
[50] COLLEPARDI M.: " Scientific and Technological Aspects on the Compressive Strength of Concrete ", La Prefabbricazione, *14* 427-433 (1978).
[51] MASSAZZA F.: " Recent Developments in the Utilization of Additives for Cement and Concrete ", Int. Conf. Cement Concr. Admixtures and Improving Additives, Mons (Belgium), November 1976.
[52] COLLEPARDI M.: " Assessment of the Rheoplasticity of Concretes ", Cem. Concr. Res., *6* (3) 401-408 (1976).
[53] COLLEPARDI M.: " A Reply to G.H. Tattersall's Discussion on Ref. 52 ", Cem. Concr. Res., *7* (1) 109-111 (1976).
[54] MASSAZZA F., COSTA U., CORBELLA E.: " Influence of β-naphtalene sulphonate formaldehyde condensate superplasticizing admixture on C_3A hydration ", Seminar on Reaction of Aluminates during the Setting of Cements, Eindhoven, The Netherlands, Aprile 1977.
[55] COLLEPARDI M., MASSIDDA L.: " The Influence of Water-Reducing Admixtures on the Cement Paste and Concrete Properties ", in " Hydraulic Cement Pastes: Their Structure and Properties ", 256-267 (Cement Concr. Assoc., Slough, U.K., 1976).
[56] COLLEPARDI M., CORRADI M.: " High Strength and Reliable Concrete ", Int. Conf. Cement Concr. Admixtures and Improving Additives, Mons, Belgium, 1977.
[57] COLLEPARDI M., CORRADI M., MORICONI G.: " Very High Strength and Reliable Concretes for Antiseismic Structures ", La Prefabbricazione, *14*, 195-204 (1978).
[58] COLLEPARDI M., CORRADI M., VALENTE M.: " Low Slump Loss Superplasticized Concretes ", Int. Symp. Superplasticizers in Concrete, Transp. Res. Board, Washington, D.C., 1979.
[59] COLLEPARDI M., CORRADI M.: " Influence of Naphtalene-Sulphonated Polymer Based Superplasticizers on the Strength of Ordinary and Light-weight Concretes ", Proc. Int. Symp. Superplasticizers in Concrete, Ottawa, 1978, Vol. II, pp. 451-480 (Ed., V.M. Malhotra, E.E. Berry and T.A. Wheat, CANMET, Ottawa, Canada, 1978).
[60] TURRIZIANI R.: " Superplasticizers and Precasting ", La Prefabbricazione, *13*, 613-617 (1977).
[61] NEGRO A., MURAT M., CUSSINO L.: " Nature and Thermal Stability of Products Between Calcareous Aggregates and Some Cement Phases (C_3A, C_4AF) ", RILEM Collq. on Carbonation, Cement Concr. Assoc., Slough, U.K., 1976.
[62] CUSSINO L., MURAT M., NEGRO A.: " Chemical and Physical Studies about the Bond Between Cement and Calcareous, Siliceous Aggregates in Mortars ", Cemento, *73*, 77-90 (1976).
[63] ROSA M.A.: " For the Correct Analytical Evaluation of the Aggressiveness of Reinforced Prestressed Concrete ", Cemento, *73*, 63-76 (1976).
[64] DELL'ERBA D., MANCINI C.: " Measurement of Moisture in Concretes by Neutron Detector ", La Prefabbricazione, *13*, 343-346 (1977).
[65] COLLEPARDI M., VALENTE M.: " Influence of the High Temperature on the Properties of Reinforced Concrete ", Ind. Ital. Cem., *48*, 481-502 (1978).
[66] TOGNON G.P., URSELLA P., COPPETTI G.: " Very High Strength Concretes for Precasting ", Ind. Ital. Cem., *9*, 699-706 (1977).
[67] TOGNON G.P., COPPETTI G., URSELLA P.: " Very High Strength Concretes for Precasting: Production Technology and Characteristic Properties ", Proc. 9th Int. Cong. Prescast Concr. Ind. (BIBM '79), Vienna, (1978).
[68] TOGNON G.T., NORIS A.: " Lightweight Concrete Utilized for Fifty Important Structures in the World ", Att. Congr. C.T.E. Industr. Edilizia, 9-14, Siena, 1976.
[69] BUZZI S.: " Ordinary and Lightweight Concrete for Prefabrication of Civil Engineering ", Ind. Ital. Cem., *47*, 667-689 (1977).
[70] MAURA G.: " Lightweight Concretes Made with Expanded Substituted Polystyrenes ", Cemento, *75*, 21-29 (1978).
[71] RIO A.: " Contribution to the Evolution of Structural Lightweight Concrete ", La Prefabbricazione, *14*, 261-268 (1977).
[72] RIO A.: " Reinforced Lightweight Concretes ", La Prefabbricazione, *14*, 393-394 (1978).
[73] RIO A.: " Polymer Impregnated Concrete ", Conf. Technol. Design Perspectives Reinf. Concr. Struct., Centro Edile, Milano, 1977.
[74] RIO A.: " Reinforced Cement Concrete ", Ind. Ital. Cem., *9* 689-699 (1977).
[75] BASSAN M.: " Model of Behaviour of Fibre-Reinforced Concretes under Impact Stresses ", Cemento, *74*, 157-170 (1977).
[76] COLUSSI I.: " Performances of Gypsum Materials in the Friuli-Venezia Giulia Area Prepared According to Traditional and New Methods ", Editrice Grillo, Udine, 1976.
[77] COLUSSI I., DE PRETIS A., RICCIARDILLO F.: " Influenza delle condizioni di stagionatura su gessi trattati a temperature elevate ", Influence of Curing Conditions on Gypsum Materials Treated at High Temperature ", Rep. Ist. Chim. Appl. Ind., Univ. Trieste, Rep. 69 (1977).
[78] BACHIORRINI A., NEGRO A.: " Transition Zone between Anhydrite III and Anhydrite II by Study with X-Ray and D.T.A. ", Cim., Betons, Platres, Chaux, (703) 347-353 (1976).
[79] SASSI F., BACHIORRINI A.: " Determination of Phosphoric Anhydride in Phosphogypsum ", Att. Accad. Sci. Torino, *111*, 233-237 (1977).
[80] BACHIORRINI A.: " Studies of Calcium Sulphates by IR and Raman Spectroscopy ", Proc. RILEM Collq. on Calcium Sulphates and Derived Materials, St Remy-les Cheuvreuse, France, 1977, Ed., Murat e M. Foucault.
[81] BACHIORRINI A.: " Utilization of the Infra-red Spectroscopy to Identify the Phases inthe $CaSO_4$ — H_2O System ", Cemento, *74*, 23-28 (1977).
[82] BACHIORRINI A., MURAT M.: " I.R. Spectroscopy in Qualitative Analysis of Alpha and Beta Forms of $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ ", Cemento, *73*, 151-156 (1976).
[83] NEGRO A., BACHIORRINI A.: " The Reinforced Gypsum Plaster ", Cim., Betons, Platres, Chaux (705) 145-149 (1978).