

2013

Quadrimestrale
Anno XVIII
Numero 59

ENCO

JOURNAL

PERIODICO SULLA TECNOLOGIA DEI MATERIALI DA COSTRUZIONE

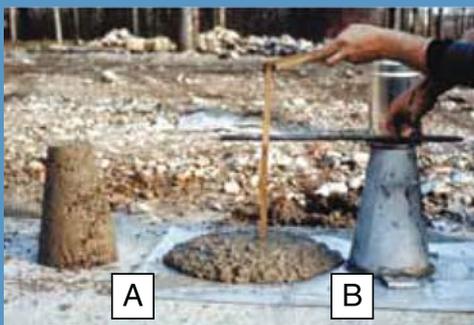
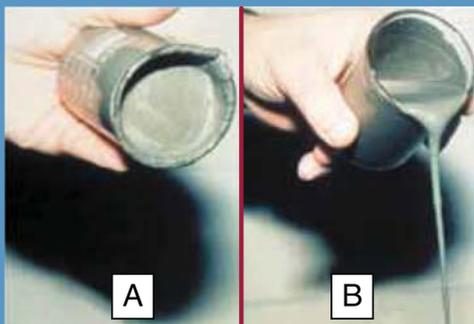
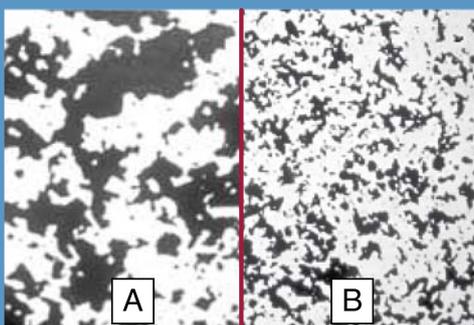
SPECIALE ADDITIVI



SE VUOI CONOSCERE COME SI MIGLIORA IL CALCESTRUZZO

GLI ADDITIVI PER CALCESTRUZZO

Come funzionano e come si impiegano



MARIO COLLEPARDI
ACI Honorary Member

Enco srl - Via delle Industrie 18/20 - 31050 Ponzano Veneto (TV)
Tel. 0422 963 771 - Fax 0422 963 237 - info@encosrl.it
acquistabile dal sito www.encoshop.com

PERIODICO SULLA TECNOLOGIA DEI MATERIALI DA COSTRUZIONE

Quadrimestrale - Anno XVIII - Numero 59

Direttore Mario Collepari

ADDITIVI DEL CALCESTRUZZO

Questo numero di Enco Journal è completamente dedicato agli additivi del calcestruzzo. La ragione di questa scelta è dovuta alla rilevante importanza assunta dagli additivi nel progresso delle prestazioni del calcestruzzo nonostante la piccola quantità di questi prodotti rispetto a quelle degli altri ingredienti. Tra tutti gli additivi due sono le categorie che sovrastano le altre per la loro influenza sulle prestazioni del calcestruzzo: gli additivi superfluidificanti e quelli che riducono il ritiro, e di essi si parlerà in questo editoriale.

Fin dalla scoperta nel 1931 della legge di Abrams -che correla l'incremento della resistenza meccanica del calcestruzzo con la diminuzione del rapporto acqua/cemento- molte ricerche furono indirizzate alla scoperta di prodotti chimici che consentissero di ridurre il rapporto acqua/cemento senza penalizzare la lavorabilità del calcestruzzo fresco. Queste ricerche portarono alla scoperta di un sottoprodotto industriale -ottenuto nella lavorazione per estrarre la cellulosa dal legno- come agente capace di ridurre l'acqua del 5-7% a pari lavorabilità del calcestruzzo o di aumentare la fluidità dell'impasto (di 4-5 cm di slump) a pari quantità di acqua. Questo prodotto, noto con il nome di ligninsolfonato, è stato largamente impiegato come materia prima per produrre gli additivi riduttori d'acqua o fluidificanti del calcestruzzo fresco impiegati nella misura dello 0,2-0,3% rispetto al peso del cemento. Spesso per compensare gli effetti collaterali (eccessivo ritardo nell'idratazione del cemento con rallentamento iniziale della resistenza meccanica) al ligninsolfonato venivano aggiunte piccole quantità di trietanolamina per accelerare la presa e/o di cloruro di calcio per accelerare l'indurimento.

Fino a tutti gli anni '70 del secolo scorso il ligninsolfonato o altri sottoprodotti industriali -come quelli derivati dalla produzione del gluconato o dalla lavorazione degli sciroppi d'amido- sono stati impiegati a questo scopo. All'inizio degli anni '80 apparvero sul mercato i primi prodotti polimerici di sintesi chimica scoperti in Giappone (polinaftalensolfonato o PNS) e in Germania (polimelaminsolfonato PMS). Questi polimeri -impiegati in forma di soluzione acquosa e dosati in misura di circa l'1% sul cemento- consentivano di quadruplicare le prestazioni rispetto ai tradizionali fluidificanti in termini di riduzione d'acqua e incremento della resistenza meccanica o di aumento nello slump del calcestruzzo fresco. A questi prodotti venne assegnato il nome di superfluidificanti. Solo verso la fine degli anni '90 apparvero sul mercato nuovi polimeri ancor più efficaci del PNS o PMS in termini di maggior riduzione dell'acqua di impasto e di conservazione della lavorabilità durante il trasporto anche in climi caldi. Con questi ultimi polimeri (detti policarbossilici) si è aperta una nuova strada e ogni giorno vengono proposti nuovi policarbossilati con prestazioni migliorate.

Uno dei punti deboli del calcestruzzo è la sua vulnerabilità agli ambienti esterni solitamente insaturi di vapore che provocano il ritiro del calcestruzzo e la sua fessurazione, al punto che si potrebbe dire: "il calcestruzzo è un ottimo materiale purché valutato tra due fessure". Alla fine degli anni '90 furono scoperti gli additivi che riducono il ritiro igrometrico noti con l'acronimo inglese di SRA (Shrinkage-Reducing Admixtures). Tuttavia, solo in questo decennio si sono apprezzati questi additivi per ridurre o eliminare completamente le fessure provocate dall'essiccamento del calcestruzzo soprattutto se impiegati in combinazione con i superfluidificanti policarbossilici.

Mario Collepari
ACI Honorary Member

In copertina: Influenza di un additivo superfluidificante su un impasto cementizio fresco

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

**Direttore
Responsabile**
MARIO COLLEPARDI

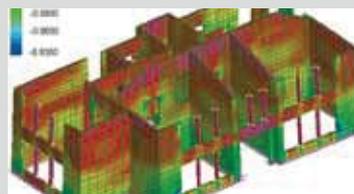
Redazione
ROBERTO TROLI
SILVIA COLLEPARDI
ANTONIO BORSOI
J. JACOB OGOUMAH OLAGOT

EDITORE
Enco srl
Ponzano Vto (TV) - Via delle Industrie, 18/20
Tel. 0422.963771 - Fax 0422.963237
info@encosrl

COMPOSIZIONE
ISABELLA CAPOGNA
ALESSANDRA GALLETTI
MARA MENEGHEL

COSA PUÒ FARE ENCO PER VOI

**Diagnosticare
il degrado e il dissesto
delle costruzioni**



**Riparare le costruzioni
danneggiate**

**Mettere a punto il
calcestruzzo per le
nuove costruzioni**



**Assistenza nelle
contestazioni legali**



**Corsi di
formazione e di
specializzazione
on line**



ADDITIVI PER IL CALCESTRUZZO



Mario Collepari

*Enco, Ponzano Veneto (TV) - info@encosrl.it

Questo numero di Enco Journal è interamente dedicato agli additivi per calcestruzzo. Gli additivi sono prodotti chimici aggiunti, solitamente in piccole quantità, agli altri ingredienti del calcestruzzo al fine di migliorarne una o più prestazioni. I più importanti progressi realizzati nel calcestruzzo negli ultimi 30 anni sono dovuti all'impiego degli additivi. A seconda della funzione coinvolta nel miglioramento gli additivi possono essere classificati in vari tipi, i più importanti dei quali, in ordine alfabetico, sono: **acceleranti**, **aeranti**, **anti-ritiro**, **battericidi** (o **fungicidi**), **fluidificanti** (o **riduttori di acqua**), **idrofobizzanti**, **inibitori di corrosione**, **ritardanti**, **superfluidificanti** (o **super-riduttori di acqua**). Nel seguito sono descritti i più importanti additivi esistenti in commercio, i loro funzionamenti e i modi di impiego

Un eccellente manuale sugli additivi (*"Concrete Admixtures Handbook: properties, science and technology"*, Noyes Publication, 2nd Edition, 1995) è stato scritto da **V. S. Ramachandran**. Un altro ottimo libro sugli additivi è stato scritto da **M.R. Rixom** e **Noel P. Mailvaganam** intitolato *"Chemical Admixtures for Concrete"*, E&FN Spon, 1999. Recentemente **M. Collepari** ha pubblicato *"Gli additivi per calcestruzzo: come funzionano e come si impiegano"*, Edizioni Tintoretto, Dicembre 2012.

ADDITIVI ACCELERANTI

Gli additivi acceleranti hanno la funzione di modificare il **grado di idratazione** del cemento (cioè la frazione di cemento idratato) solo alle brevi stagionature e modificano, quindi, le prestazioni del calcestruzzo in corso di esecuzione ma non le prestazioni delle strutture in esercizio.

Gli acceleranti fanno aumentare il grado di idratazione del cemento durante le prime ore in modo da accorciare i tempi di presa – **additivi acceleranti di presa** – o di incrementare la resistenza

meccanica nei primi giorni – **additivi acceleranti di indurimento** – soprattutto nei climi invernali quando la bassa temperatura rallenta il decorso della reazione iniziale tra l'acqua ed il cemento, soprattutto se esiste il rischio di **gelo**. L'effetto accelerante serve, per esempio, all'impresa per stagionare e rifinire più in fretta un pavimento in calcestruzzo che presenta **tempi di presa** troppo lunghi, o per **scasserare** più in fretta i getti di calcestruzzo senza immobilizzare troppo a lungo le **casseforme**. Gli additivi acceleranti non modificano la resistenza meccanica del calcestruzzo alle lunghe stagionature, cioè in servizio, e pertanto le prestazioni delle strutture in opera non risentono beneficamente dell'eventuale presenza di acceleranti. Le materie prime più impiegate per formulare gli additivi acceleranti di indurimento sono il **nitrato di calcio**, il **tiocianato di sodio**, e la **trietanolammina** nota come **TEA**.

Particolarmente interessanti, sempre per ragioni esecutive, sono gli acceleranti di presa per il **calcestruzzo proiettato** – noto come **shotcrete** in Inglese, o **spritz beton** in Tedesco –, detto anche **gunite** dall'Inglese *to gun* che significa "sparare". Questi additivi consentono di spruzzare un **betoncino** (caratterizzato da inerti con una pezzatura massima di 8-10 mm) in galleria con uno **sfrido** minimo grazie all'accelerazione della presa. Essi consentono, inoltre, di accelerare anche l'indurimento nelle prime 24 ore senza penalizzazione delle prestazioni meccaniche in servizio, purché si impieghino acceleranti privi di alcali (*alkali-free*). Gli acceleranti alcalini, infatti, quelli a base di silicato o alluminato o carbonato di sodio – oltre ad essere molto caustici per i danni che provocano all'epidermide ed alle mucose degli operai – penalizzano le resistenze meccaniche alle lunghe stagionature, cioè le prestazioni in servizio. Gli acceleranti *alkali-free* (a base di solfato ferrico o di alluminio), invece, non riducono le prestazioni

in servizio e, proprio per l'assenza di alcali, non sono caustici per chi lavora con il calcestruzzo spruzzato (P. Zaffaroni, C. Pistolesi, E. Dal Negro, L. Coppola and M. Collepari, "Calcestruzzi Proiettati ad Alte Prestazioni/High Performance Shotcrete", *Industria Italiana del Cemento*, n. 756, Luglio/Agosto 2000, pp. 598-605). La Figura 1 mostra le tipiche prestazioni ottenibili con acceleranti *alkali-free* e con quelli a base di silicato di sodio in un *calcestruzzo proiettato*.

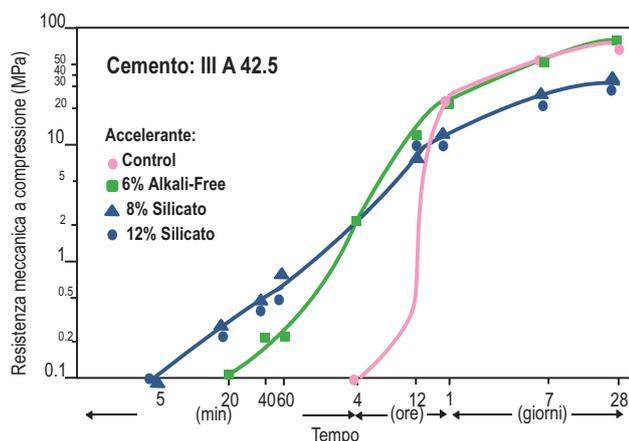


Fig. 1 – Influenza degli additivi acceleranti di presa sulla resistenza meccanica del calcestruzzo proiettato

ADDITIVI AERANTI

Gli additivi aeranti (*air-entraining agents, AEA*, in Inglese) modificano le prestazioni del calcestruzzo in servizio migliorandone la resistenza al ghiaccio cioè le prestazioni in servizio delle strutture che si trovano in *classe di esposizione XF*.

La formazione del ghiaccio che avviene con aumento di volume spinge l'acqua non ancora congelata verso l'esterno e determina una forte pressione idraulica, se il percorso è molto lungo, è capace di danneggiare il calcestruzzo. La presenza di micro-bolle d'aria, tra loro non molto distanti (con una spaziatura, *spacing* in Inglese, di 300-400 μm), consente di allentare la pressione idraulica perché l'acqua sotto pressione per la formazione del ghiaccio è ospitata nelle micro-bolle.

L'*aria inglobata*, in forma di micro-bolle sferiche (Fig. 2), si sviluppa per effetto degli additivi aeranti, mentre l'*aria intrappolata*, in forma di macro-vuoti di forma irregolare, è dovuta alla incompleta *compattazione* del calcestruzzo durante la messa in opera. Solo l'aria inglobata, e non quella intrappolata, ha un'influenza positiva sul

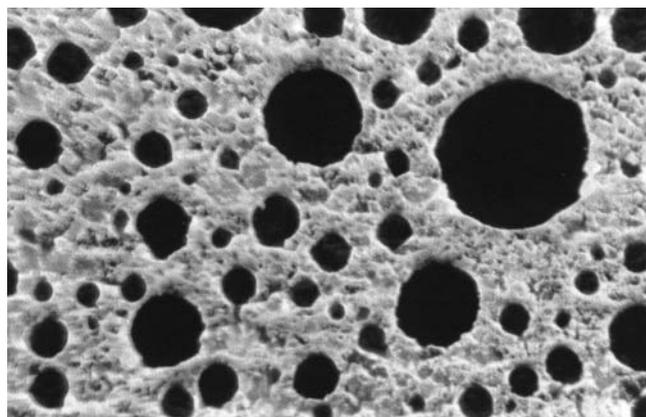


Fig. 2 – Micro-bolle (100-300 μm) d'aria disperse nella pasta di cemento che avvolge gli inerti (da "Il nuovo Calcestruzzo" per gentile concessione di Tiziano Cerulli e Davide Salvioni, Mapei)

comportamento del calcestruzzo quando è esposto a cicli di gelo-disgelo.

Gli additivi aeranti, aggiunti in quantità piccolissima (0,04-0,06% sul peso del cemento) modificano la *tensione superficiale* dell'acqua (e per questo sono detti anche *tensioattivi*), cosicché per effetto dell'agitazione meccanica nella miscelazione del calcestruzzo si formano micro-bolle d'aria con diametro di circa 100-300 μm . Quindi, la formazione delle bolle d'aria è dovuta ad un fenomeno fisico, come quello che provoca la formazione di schiuma allorché si agita acqua in presenza di detersivi, anch'essi prodotti *tensioattivi* ancorché di tipo diverso rispetto agli additivi aeranti. Un'azione collaterale, ma benefica, degli additivi aeranti consiste nella riduzione di circa il 5% nell'*acqua di impasto (a)* per ottenere una determinata *classe di consistenza*.

D'altra parte occorre tener conto che la presenza delle bolle d'aria comporta un aumento di circa il 4% nella porosità e quindi una penalizzazione di circa il 20% nella *resistenza meccanica a compressione del calcestruzzo* alla quale si può far fronte riducendo il *rapporto acqua/cemento (a/c)*.

ADDITIVI ANTI-RITIRO

Gli additivi anti-ritiro sono noti anche come *SRA* (da *Shrinkage-Reducing Admixtures* in Inglese) a base di eteri poliglicolici e polioli che hanno la capacità di ridurre il *ritiro igrometrico* e quello *plastico* provocati dall'evaporazione dell'acqua dal calcestruzzo nello stato rispettivamente indurito e fresco. Gli additivi *SRA* riducono

inoltre il **ritiro autogeno** che si manifesta, anche in assenza di evaporazione di acqua, nei calcestruzzi confezionati con rapporto a/c molto basso ($< 0,40$).

L'iniziale **stagionatura** del calcestruzzo, subito dopo la rimozione delle **casseforme**, è un'operazione tanto importante quanto disattesa sui cantieri di tutto il mondo. La stagionatura consiste nel proteggere la superficie del calcestruzzo dall'evaporazione dell'acqua. L'asciugamento avviene se l'umidità relativa ($U.R.$) dell'ambiente è minore del 95%, ed è aggravato in condizioni di vento e di caldo che favoriscono l'evaporazione dell'acqua. Se la parte corticale della superficie a vista delle strutture in **C.A.** cioè il **copriferro**, si asciuga, si verifica una serie di inconvenienti che comprendono:

- a) blocco del **grado di idratazione** del cemento per mancanza di acqua con conseguente arresto del processo di indurimento sulla superficie del calcestruzzo;
- b) maggiore **permeabilità** agli agenti aggressivi come la CO_2 , l'aria, l'umidità ed i cloruri, con conseguente maggior rischio di **corrosione dei ferri di armatura**;
- c) **fessurazione** superficiale – che coinvolge soprattutto il **copriferro** – provocata dalla sollecitazione di trazione (σ_t) indotta dal ritiro igrometrico sulla parte corticale contrastata dalla stabilità dimensionale del calcestruzzo interno, ancora umido e quindi non esposto ancora a ritiro, con conseguente fessurazione ed accelerazione esponenziale del processo di degrado, se si verifica:

$$\sigma_t = \varepsilon_r \cdot E > R_t$$

dove ε_r è il ritiro igrometrico libero, E è il modulo elastico a trazione ed R_t è la **resistenza a trazione del calcestruzzo**.

Per impedire questi inconvenienti, e soprattutto la fessurazione del copriferro, occorre impedire l'evaporazione dell'acqua soprattutto nei primi giorni che seguono la rimozione dei **casseri**, quando maggiore è la spinta ad evaporare dell'acqua non ancora combinata e quindi maggiore è il ritiro ε_r , ed ancora troppo bassa è la resistenza meccanica a trazione (R_t) del calcestruzzo. Nel caso delle superfici non cassate, come avviene tipicamente nelle superfici delle **pavimentazioni industriali in calcestruzzo**, il fenomeno dell'asciugamento e del conseguente ritiro è ancor più grave in quanto

coinvolge un materiale ancora nello stato plastico e quindi privo di qualsiasi resistenza meccanica a trazione ($R_t = 0$). La protezione della superficie del calcestruzzo in fase plastica (nelle pavimentazioni) o appena indurita (nelle strutture appena sfornate) può avvenire con una delle seguenti metodologie, applicate immediatamente e protratte permanentemente per qualche tempo (da 3 a 7 giorni), finché il calcestruzzo non abbia raggiunto un'adeguata σ_t (≥ 1 MPa):

- spruzzare acqua nebulizzata sulla superficie dopo aver rimosso le casseforme;
- coprire con teli impermeabili le superfici appena scassate;
- proteggere subito la superficie con teli di iuta bagnati;
- applicare una **membrana anti-evaporante**, nota anche come **agente stagionante**, oppure **curing compound** in Inglese.

L'applicazione a spruzzo del **curing compound** è sicuramente il procedimento più semplice ed economico in quanto – una volta applicato – non richiede il controllo e l'impegno continuo di manodopera previsti con gli altri sistemi di stagionatura per mantenere umida la superficie del calcestruzzo. Tuttavia, il suo intervento complica e rallenta comunque il processo produttivo sul cantiere dovendosi utilizzare, subito dopo la rimozione dei casseri, le impalcature dalle quali appunto si procede all'applicazione della membrana anti-evaporante. La stagionatura è disattesa anche dalla maggior parte delle imprese per la semplice ragione che essa, qualunque sia la sua specifica modalità esecutiva, ha un costo. D'altra parte la stagionatura non potrà essere mai apprezzata fino a quando, in presenza di un accurato controllo immediato dello stato fessurativo, non ci si renderà conto della sua importanza ai fini della durabilità delle opere. Pertanto, a meno che la stagionatura non venga specificamente prescritta, controllata, e rimborsata, con un costo *ad hoc* previsto in capitolato e disgiunto dagli altri costi esecutivi, la stagionatura viene ignorata. Le cause della mancata stagionatura sono in sostanza imputabili alla complicazione esecutiva, al mancato riconoscimento del costo, ed all'assenza di controllo da parte del **Direttore dei Lavori**.

Una soluzione al problema della stagionatura iniziale più gradita dalle imprese – per il minor

intralcio delle fasi esecutive – appare l’impiego di additivi anti-ritiro *SRA*. In questo caso, infatti, il prodotto viene aggiunto nell’impasto e non già applicato sulla superficie, come avviene per la membrana anti-evaporante con qualche ulteriore complicazione sul cantiere per la sua applicazione. Ovviamente, anche per l’impiego dell’additivo *SRA*, deve essere inserita una specifica voce nel capitolato che preveda il rimborso all’impresa per questo costo aggiuntivo. Inoltre, il calcestruzzo che ne risulta, che può essere definito **calcestruzzo auto-stagionante**, *Self-Curing Concrete* in Inglese, non appare ancora una soluzione tecnicamente accettabile e definitiva. Infatti, in un calcestruzzo contenente *SRA*, in confronto a quello di un calcestruzzo di riferimento privo di questo additivo, si registra una discreta riduzione del ritiro soprattutto quello iniziale (durante i primi mesi), ma non una sua totale eliminazione come è mostrato nella Fig. 3.

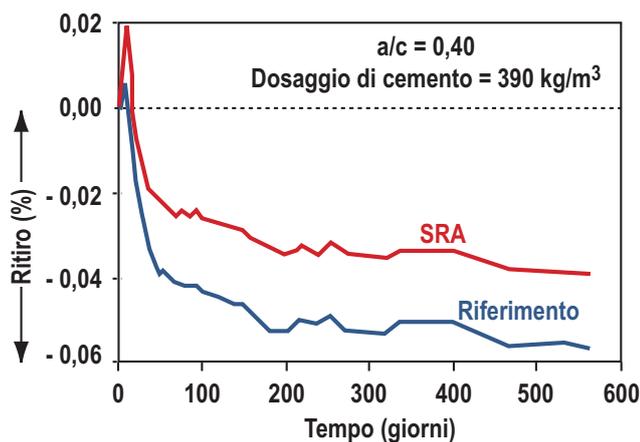


Fig. 3 – Variazione dimensionale in funzione del tempo per calcestruzzi con e senza *SRA* stagionati a umido durante la prima settimana e quindi lasciati in ambiente insaturo di vapore con U.R.= 60%

Quest’obiettivo può, invece, essere utile conseguito, purché l’*SRA* sia impiegato in combinazione con gli **agenti espansivi** a base di *CaO*, per eliminare completamente gli effetti del ritiro igrometrico. Nella Fig. 4 si vede come l’azione combinata di *SRA* con un **agente espansivo** a base di *CaO* presenti due benefici: una maggiore efficacia dell’agente espansivo consistente in una maggiore espansione all’interno dei casseri (U.R. = 99%) ed una minore riduzione dell’espansione nella successiva esposizione all’aria insatura (U.R.= 65%). Questi benefici rendono particolarmente interessante l’impiego congiunto di *SRA* ed

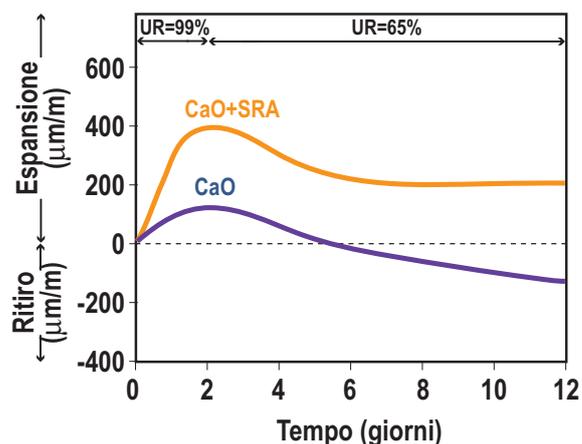


Fig. 4 – Espansione-ritiro in un calcestruzzo a ritiro compensato con *SRA* (1% sul cemento) + *CaO* (10% sul cemento) come agente espansivo

agenti espansivi a base di *CaO* nel campo dei **calcestruzzi a ritiro compensato**.

Per quanto concerne il meccanismo di azione, l’*SRA* sorprendentemente non riduce l’evaporazione dell’acqua. L’evaporazione dell’acqua, infatti, rimane sostanzialmente la stessa nel calcestruzzo con *SRA* ed in quello di riferimento senza *SRA* (M. Collepari, A. Borsoi, S. Collepari, J.J. Ogoumah Olagot, R. Troli “Effects of Shrinkage Reducing Admixture in Shrinkage Compensating Concrete”, Proceedings of VII AIMAT Congress, Ancona, Italy, 26 June - 2 July 2004) come è mostrato nella Fig. 5.

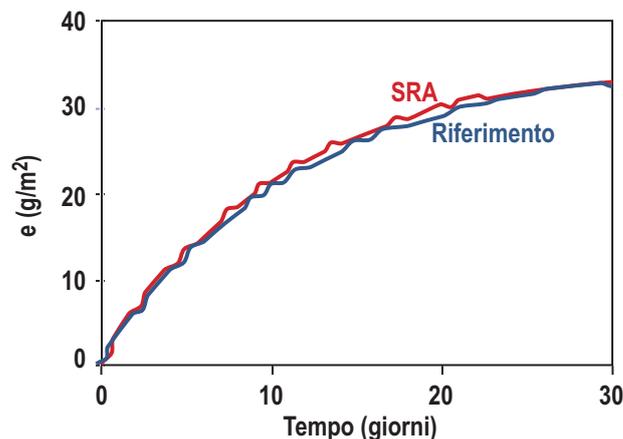


Fig. 5 – Il calcestruzzo con e senza additivo *SRA* presenta la stessa evaporazione di acqua (*e*) in ambiente asciutto

Una spiegazione di questo singolare comportamento (riduzione del ritiro da essiccamento senza, però, ridurre l’essiccamento stesso del calcestruzzo) è stata trovata attribuendo l’effetto dell’*SRA* alla riduzione della contrazione da ritiro igrometrico (ϵ_i) a seguito della diminuzione della



Laboratorio prove materiali autorizzato dal **Ministero delle Infrastrutture e Trasporti**
Ente iscritto all'Albo dei Laboratori MURST, **Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica**
Diretto dal Prof. Mario Collepardi, Honorary Member of the **American Concrete Institute**

Corsi di formazione permanente online

Sono iniziati i primi due **CORSI TELEMATICI ENCO** per il conseguimento del diploma di **TECNICO DEL CALCESTRUZZO**.

Senza spese di trasferta e soggiorno: è possibile frequentare i Corsi comodamente da casa

Senza obblighi di orari: il corso può essere frequentato nell'arco di un mese decidendo quali e quante lezioni seguire per giorno

E' possibile comunicare con i docenti tramite e-mail per avere chiarimenti, e suggerimenti.

Se si desidera conseguire il diploma di **TECNICO DEL CALCESTRUZZO** occorre:

a) frequentare i corsi: **TECNOLOGIA DEL CALCESTRUZZO** e **CALCESTRUZZI SPECIALI**;

b) per ciascun corso sostenere un esame on-line preliminare in data da concordare;

c) per ciascun corso sostenere un esame diretto finale in data e sede da concordare.

Per entrambi gli esami è possibile consultare il materiale didattico e normativo così come avviene nella usuale attività professionale. In caso di insuccesso il test on-line e l'esame finale sono ripetibili.

PROGRAMMI

I Programmi dei Corsi di **Tecnologia del calcestruzzo** e di **Calcestruzzi speciali** sono disponibili sul sito www.encosrl.it cliccando su **CORSI ON LINE**.

MATERIALE DIDATTICO

Materiale didattico: agli iscritti al primo corso verrà recapitato il libro **Il Nuovo Calcestruzzo** (V Edizione di M. Collepardi, S. Collepardi e R. Troli) con gli allegati sulle Norme Tecniche per le Costruzioni, la Circolare Ministeriale Esplicativa delle Norme, il software Easy&Quick per le prescrizioni di capitolato sulle opere in CA e CAP, e il video sul "Degradamento del calcestruzzo".

COSTI

Costo del primo corso: € 350,000 iva esclusa. - Costo del secondo corso: € 200,000 iva esclusa.

ISCRIZIONE AI CORSI

Si può effettuare l'iscrizione e il pagamento via Internet al sito www.encoshop.com sezione **CORSI ON LINE** → nella fase di completamento dell'ordine (precisazione dei dati dell'acquirente: nome e cognome, ragione sociale, carta di credito, ecc.) andare alla voce **TIPOLOGIA** (in rosso) scegliere l'opzione **CORSI ON LINE** per iscriversi al corso e completare il pagamento, oppure mandare una e-mail con tutti i dati all'indirizzo info@encosrl.it.

Per maggiori informazioni: www.encosrl.it oppure Enco Srl – Via delle Industrie 18/20 – 31050 Ponzano Veneto (TV) – Tel. 0422 96 37 71 – Fax 0422 96 32 37 – info@encosrl.it

tensione superficiale dell'acqua che rimane nei pori capillari. È noto, infatti, che a seguito della perdita di acqua in ambienti insaturi di vapore con $U.R. < 95\%$, si formano i menischi di acqua responsabili dell'attrazione tra le superfici del solido, costituito prevalentemente da fibre di **C-S-H**.

L'attrazione delle fibre di **C-S-H** – e quindi la contrazione da ritiro – riguarda soprattutto i pori con diametro tra 2,5 e 50 nm, ed è tanto maggiore quanto maggiore è la tensione superficiale come è mostrato nella seguente equazione:

$$P_c = 2\tau \cdot \cos \theta / r$$

dove P_c è la pressione capillare che spinge le particelle di cemento idratate l'una verso l'altra provocando il ritiro igrometrico, τ è la tensione superficiale dell'acqua contenuta nei menischi, r è il raggio di curvatura dei menischi e θ l'angolo di bagnatura dell'acqua a contatto del cemento idratato.

Conseguentemente, i prodotti chimici che costituiscono l'**SRA**, che provocano una riduzione nella tensione superficiale (τ) dell'acqua, sono responsabili della riduzione del ritiro igrometrico senza modificare il trasferimento di acqua dal calcestruzzo verso l'ambiente insaturo di umidità.

ADDITIVI BATTERICIDI O FUNGICIDI

Sebbene la deturpazione estetica sia andata crescendo nel tempo, finora si sono trovate poche soluzioni al problema che pregiudica soprattutto il facciavista delle strutture di pregio architettonico.

Un aspetto spesso trascurato in letteratura è la formazione di alghe e funghi fortemente condizionata dal microclima: solitamente sulla superficie del calcestruzzo esposto a Nord più umido si for-



Fig. 6 – Sulla superficie dell'edificio a sinistra si nota la tipica deturpazione scura provocata dall'umidità, mentre a destra - sulla superficie esposta al sole - la deturpazione è assente

mano macchie o striature scure che non appaiono invece sulla corrispondente superficie esposta prevalentemente al sole come è mostrato nella fotografia della Fig. 6.

Viste da vicino le macchie scure mostrano il carattere biologico del muschio come è mostrato nella foto della Fig. 7. Questo è confermato dalle osservazioni al microscopio elettronico che evidenziano anche il carattere incoerente della superficie di calcestruzzo probabilmente provocato dai prodotti chimici rilasciati dal metabolismo dei batteri e dei funghi.



Fig. 7 – Osservazione al microscopio ottico della superficie deturpata dal muschio

L'impiego di additivi battericidi o fungicidi (a base di benzoato sodico, fenoli polialogenati, sali di rame o di arsenico) è in grado di garantire il blocco della crescita delle alghe e dei funghi, purché le superfici siano preliminarmente sottoposte a lavaggio con detergenti. Purtroppo, soprattutto nelle superfici ruvide anche laddove si impiegano additivi, l'effetto è di breve durata.

Un trattamento superficiale con rivestimento flessibile in cemento-polimero, soprattutto se ben finito in modo da ottenere una superficie liscia, preserva l'attecchimento di questi microrganismi. Tuttavia, laddove si vuole conservare l'effetto del calcestruzzo a facciavista originale questo procedimento non è accettabile.

Forse il metodo più efficace nell'impedire la formazione delle alghe e dei funghi sul calcestruzzo a vista è basato sul trattamento in massa (sotto forma di additivo) o sull'applicazione in superficie sotto forma di trattamenti con **additivi idrofobizzanti** capaci di impedire la bagnatura della cortecia superficiale e quindi la crescita delle popula-

zioni algali.

ADDITIVI FLUIDIFICANTI O RIDUTTORI DI ACQUA

Fino agli inizi degli anni '70, la famiglia degli additivi fluidificanti era costituita principalmente da una soluzione acquosa a base di circa il 30% di *ligninsolfonato*, noto anche come lignosolfonato, un residuo dell'estrazione della cellulosa dal legno (M. Collepari, A. Marcialis, V. Solinas, "L'influenza del lignosolfonato di calcio sull'idratazione dei cementi", *Il Cemento*, 70, pp. 3-14, 1973). In presenza di 0,2-0,3% rispetto al peso di cemento, questi additivi erano capaci di far aumentare lo *slump* di circa 5 cm a pari rapporto *a/c* o di ridurre l'acqua di impasto di circa il 5-7% a pari lavorabilità.

Uno dei vantaggi del ligninsolfonato nella manifattura degli additivi fluidificanti consiste nel basso costo di produzione poiché proviene dal rifiuto di un processo industriale. Cionondimeno, sono stati impiegati anche altri prodotti quali il *gluconato* sodico e il *glucosio* solitamente più costosi, ma anche più efficaci del ligninsolfonato. Recentemente anche per questi prodotti sono state rinvenute fonti di sottoprodotti da processi industriali.

A metà degli anni 1970 i fluidificanti furono sovrastati dai *superfluidificanti* molto più efficaci in quanto capaci di trasformare un calcestruzzo asciutto a *slump* di circa 1-2 cm in un calcestruzzo a consistenza superfluida *S5* con *slump* oltre 21 cm o di ridurre l'*acqua di impasto* del 20-30% a seconda del dosaggio di additivo.

Oggi gli additivi fluidificanti, come tali, sono di fatto scomparsi dal mercato, ma non dal loro impiego potendosi adottare gli additivi superfluidificanti ad un minor dosaggio (circa 0,3%) per ottenere le stesse prestazioni un tempo ottenute dai fluidificanti.

ADDITIVI IDROFOBIZZANTI

Gli additivi idrofobizzanti a base di alchil-alcossi-silani, detti anche silani, presentano la seguente formula chimica:

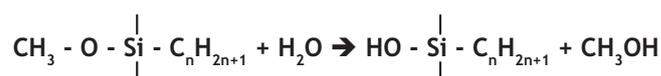


Essi sono solitamente impiegati come prodotti applicati sulla superficie per rendere idrorepellente l'epidermide del calcestruzzo o di altri materiali da costruzione inorganici (pietra, mattone, malta) come è mostrata in Figura 8.



Fig. 8 – La parte destra della muratura - non trattata con silano - assorbe l'acqua piovana, mentre la parte sinistra trattata in superficie (a rullo) con il silano diventa idrorepellente e le gocce d'acqua scivolano dalla superficie del mattone e della malta senza penetrare il materiale

Sono stati tuttavia studiati gli stessi prodotti silanici come veri e propri additivi aggiunti nell'impasto (circa 1% sul peso del cemento) per rendere il calcestruzzo *idrofobizzato* in tutta la sua massa e non solo nella superficie. Il gruppo alcossico ($\text{CH}_3\text{-O-Si-}$) si idrolizza nell'acqua di impasto:



Il gruppo HO-Si- così formato si può fissare stabilmente sulla superficie delle particelle solide di cemento idratato attraverso il gruppo ossidrilico (OH) affine al cemento idratato; d'altra parte, il gruppo alchilico a base di atomi di carbonio e idrogeno non affini all'acqua ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$; per esempio C_3H_7) rende la superficie idrofoba e respinge quindi le molecole di acqua.

Il trattamento in massa con additivi silanici appare molto promettente nelle applicazioni di calcestruzzi esposti alle classi di esposizione particolarmente aggressive per la presenza dei cloruri in forma di sali disgelanti nella *classe di esposizione XF4* oppure come acque marine nelle zone

ciclicamente bagnate ed asciugate nella **classe di esposizione XS3**. In entrambi i casi gli ioni cloruro diffondono attraverso la fase acquosa che riempie i pori capillari per effetto della suzione capillare. Se, però, il calcestruzzo è trattato in massa con gli additivi idrofobizzanti, l'acqua ambientale, che trasporta i sali disgelanti e gli ioni presenti nel mare, viene "respinta" dalla matrice cementizia perché l'angolo di bagnatura θ diventa maggiore di 90° e quindi la **pressione capillare** (P_c) diventa negativa. In altre parole, la **suzione capillare** dell'acqua non può avvenire se la fase acquosa non riempie i pori capillari ed i cloruri non possono nemmeno diffondere, in assenza di acqua nei pori, attraverso il copriferro verso le **armature metalliche** in accordo alla seconda **legge di Fick** (M. Collepari, A. Marcialis e R. Turriziani, "Penetration of chloride ions in cement pastes and concretes", *Journal of American Ceramic Society*, 55, pp.534-535, 1972).

Purtroppo il benefico effetto di un additivo idrofobizzante perde la sua efficacia in caso di calcestruzzo fessurato; in questo caso, infatti, l'additivo idrofobizzante, rispetto al calcestruzzo non additivato, accelera il processo di **corrosione dei ferri** di armatura in quanto consente il passaggio di aria umida attraverso le micro-fessure non sature di acqua proprio per l'effetto idrorepellente (R. Fratesi, G. Moriconi, F. Tittarelli and M. Collepari, "The Influence of Hydrophobized Concrete on the Corrosion of Rebars", *Proceedings of the Fifth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures*, SP 173, pp. 105-122, 1997).

ADDITIVI INIBITORI DI CORROSIONE

Gli inibitori di corrosione sono additivi aggiunti all'impasto cementizio con l'obiettivo di prevenire la **corrosione dei ferri di armatura** promossa dai cloruri (D. Rosignoli, F. Rosignoli, "Nuova generazione di inibitori di corrosione", *Enco Journal* N° 35, pp. 26-28, 2006). Tra i vari inibitori di corrosione quelli a base di **nitrito di calcio** sono i più diffusi. Esso viene aggiunto in forma di una soluzione acquosa che può contenere anche altri componenti secondari per controbilanciare eventuali effetti collaterali negativi (per esempio accelerazione della **presa** del cemento da parte del nitrito e perdite di **lavorabilità** del calcestruzzo). In realtà anche il nitrito di sodio, $NaNO_2$, molto

più economico del sale calcico, potrebbe agire da inibitore da corrosione ma la presenza del sodio potrebbe provocare danni innescando la reazione **alcali-silice** in caso nel calcestruzzo siano presenti aggregati alcali-reattivi.

Per risultare efficace l'aggiunta di nitrito deve rispettare un certo rapporto tra nitrito e cloruro (NO_2^-/Cl^-) che deve rimanere sempre al di sopra di 1,25: con questo rapporto, l'azione corrosiva del cloruro nei confronti delle **armature metalliche** viene inibita se il contenuto di cloruro nel calcestruzzo non supera il 3% del cemento. In assenza di nitrito, anche una quantità di cloruro molto bassa (0,4% sul peso del cemento) può innescare la corrosione dell'acciaio.

L'aggiunta del nitrito di calcio non può essere disgiunta da: una bassa **permeabilità**; un'adeguata **durabilità** del calcestruzzo correlata con un basso **rapporto a/c** non superiore a 0,50; assenza di **fessure**; adeguato spessore del **copriferro** ≥ 30 mm). Infatti, se il calcestruzzo è molto poroso o fessurato, parte del nitrito può essere dilavato dalle acque piovane provocando un abbassamento del rapporto NO_2^-/Cl^- al di sotto di 1,25 (M. Collepari, L. Coppola, C. Corradetti, R. Fratesi, G. Moriconi, "Use of Nitrite Salts as Corrosion Inhibitor Admixtures in Reinforced Concrete Structures Immersed in Sea-Water", *Proceedings of the International RILEM Symposium "Admixtures for Concrete. Improvement of Properties"*, pp. 279-288, Barcelona, Spain, 1990).

Più recentemente è stato scoperto che anche il più economico **nitrate di calcio**, $Ca(NO_3)_2$ funge da inibitore di corrosione (H. Justnes, "Il nitrate di calcio come additivo multifunzionale per il calcestruzzo", *Enco Journal* N. 50, pp.6-9, 2010)

Sono disponibili anche inibitori di corrosione di natura organica in forma di ammine, alcanolammine ed i loro sali con acidi organici (T. Pastore, M. Cabrini, L. Coppola, S. Lorenzi, P. Marcassoli, A. Buoso, "Evaluation of the corrosion inhibition of salts of organic acids in chloride contaminated concrete", *Special number of Materials and Corrosion dedicated to the memory of Pietro Pedferri*, *Materials and Corrosion*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010).

Gli inibitori organici possono essere aggiunti

all'impasto di calcestruzzo o applicati sulla superficie del calcestruzzo indurito per favorirne una diffusione verso i ferri di armatura. Su questa seconda applicazione esistono risultati controversi e non tutti gli sperimentatori sono d'accordo circa l'efficacia di questi inibitori. Se questi inibitori organici sono, invece, impiegati come additivi aggiunti nell'impasto, occorre tener conto del loro effetto collaterale: agiscono da ritardanti (mono- e di -etanolammine) oppure da acceleranti (tri-etanolamina) della presa del cemento e pertanto la formulazione dell'additivo deve compensare questi effetti con altri prodotti ritardanti o acceleranti.

Un altro interessante additivo, potenzialmente capace di inibire la corrosione, si basa su un prodotto a base di *silano* impiegato per formulare **additivi idrofobizzanti** che rende la superficie idrorepellente e quindi impedisce al mezzo acquoso corrosivo (acqua di mare o acqua con sali decongelanti entrambi contenenti cloruro) di penetrare attraverso i pori capillari e quindi di innescare la **corrosione dei ferri di armatura**.

Resta, infine, da segnalare l'impiego di superfluidificanti, come additivi riduttori di acqua capaci di impermeabilizzare il calcestruzzo del copriferro e, quindi, di rallentare o impedire l'accesso degli agenti corrosivi in forma di cloruri, aria, umidità e anidride carbonica fino ai ferri di armatura come è mostrato nelle **classi di esposizione XS e XF** (M. Collepardi, R. Fratesi, G. Moriconi, "The use of superplasticizers as steel corrosion reducers in reinforced concrete", *Proceedings of the International RILEM Symposium, "Admixtures for concrete - Improvement of Properties"*, Barcelona, pp. 269-278, 1990).

ADDITIVI RITARDANTI

Gli additivi ritardanti hanno la funzione di ridurre il **grado di idratazione** del cemento nelle prime ore, soprattutto in climi caldi quando l'alta temperatura accelera l'idratazione del cemento provocando un'eccessiva **perdita di lavorabilità** e ostacolando il trasporto del calcestruzzo, le operazioni di getto e quelle di finitura. Anche questi additivi aiutano l'impresa a risolvere qualche problema in fase esecutiva ma non modificano sostanzialmente le prestazioni del materiale in servizio.

Gli additivi ritardanti sono prevalentemente

costituiti da prodotti organici (gluconato, glucosio, zuccheri, ecc.) e l'effetto ritardante è spesso accompagnato da un effetto fluidificante. Molto spesso si tratta di combinazioni di prodotti fluidificanti che presentano tipiche caratteristiche ritardanti a base di **ligninsolfonato** e **zuccheri** (M. Collepardi, V. S. Ramachandran, "Effect of Admixtures", "9th International Congress on the Chemistry of Cement", pp. 529-570, New Delhi, India, 23-28 novembre, 1992) o di **fosfonati**.

Oggi i prodotti sono prevalentemente impiegati in combinazione con gli additivi superfluidificanti quando occorre ridurre la **perdita di lavorabilità** del calcestruzzo prodotto nella **centrale di betonaggio** fino al getto in un cantiere, soprattutto in condizioni favorevoli alla perdita di lavorabilità (tempo di trasporto lungo (> 30 min), temperature elevate (> 30°C), cementi reattivi cioè con alta classe di resistenza: 42.5R, 52.5N, 52.5R).

Un'applicazione speciale degli additivi ritardanti (adeguatamente surdosati) è quella di bloccare la presa del calcestruzzo preconfezionato che ritorna dal cantiere in centrale di betonaggio per mantenere l'impasto fluido fino al successivo re-impiego che può avvenire anche il giorno dopo: in questo caso il calcestruzzo viene attivato nell'**autobetoniera** con aggiunta di un **additivo accelerante** – noto come *activator* in Inglese – che neutralizza l'additivo ritardante e rimette in moto il processo di idratazione del cemento.

ADDITIVI SUPERFLUIDIFICANTI O SUPER-RIDUTTORI DI ACQUA

Tutti i superfluidificanti sono basati su polimeri idrosolubili. I primi ad essere immessi sul mercato erano basati su poli-naftalen-solfonati **PNS** o su poli-melammin-solfonati, **PMS**, inventati rispettivamente dal giapponese **Hattori** e dal tedesco **Aignesberger**. Successivamente verso l'inizio del 1990 sono stati introdotti i poli-carbossilati **PC**, detti anche polimeri acrilici **PA**, che formano una famiglia molto vasta di nuovi polimeri tutti caratterizzati dall'assenza dei gruppi solfonici che sono presenti nei **PNS** e **PMS**. In linea di massima, con un dosaggio dell'1% di additivo si può ridurre l'acqua del 20 o 30% (con **PNS** e **PMS** o con **PA** rispettivamente). In Fig. 9 sono mostrate le molecole di questi tre polimeri:

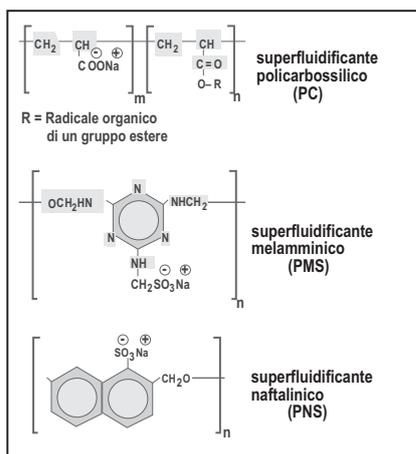


Fig. 9 – Composizione delle molecole dei tre più importanti polimeri impiegati per produrre additivi superfluidificanti

Da un punto di vista prestazionale i superfluidificanti a base di *PC* sono capaci di fluidificare il calcestruzzo molto di più che non quelli a base di gruppi solfonici. Ma soprattutto i superfluidificanti policarbossilici conservano meglio la lavorabilità durante il trasporto in climi caldi (A. Borsoi, S. Collepari, L. Coppola, R. Troli, and M. Collepari “Progressi nei superfluidificanti per calcestruzzi / *Advances in Superplasticizers for Concrete Mixtures*”, *Industria Italiana del Cemento*, N.° 741, 1999, pp. 234-245). Tuttavia, Coppola e collaboratori hanno trovato che, provando diversi cementi, gli additivi a base naftalinica (*NSF*) sono più costanti nelle prestazioni che non gli additivi a base acrilica di tipo etero (*PCE*). (L. Coppola, S. Lorenzi, P. Marcassoli, “An Experimental Evaluation of the Compatibility of *NSF* and *PCE* Superplasticizers with Different Cement Types”, *Proceedings of Ninth CANMET/ACI Intl. Conference on Recent Advances in Concrete Technology*, ACI SP-243, pp.127-139, Warsaw, May 29 – June 1, 2007).

In linea di massima la quantità di additivo impiegata, rispetto alla massa del cemento, si aggira sull'1%. Ovviamente diminuendo o aumentando l'additivo (di solito non oltre il 2%) si riduce o si incrementa l'effetto dell'additivo. Dosaggi diversi possono essere adottati in calcestruzzi contenenti *cenere volante* o *fumo di silice*: in presenza di cenere volante si richiede meno additivo; in presenza di fumo di silice enormemente più fino del cemento si richiede un maggior dosaggio di additivo superfluidificante (M. Collepari,

S. Monosi, M. Valente, “Optimization of superplasticizer type and dosage in fly ash and silica fume concretes”, *Third International Conference on Superplasticizers and other Chemicals in Concrete*, Ottawa, Canada, October 4-6, pp. 425-443, 1989; I. Torresan, R. Magarotto, N. Zeminian, “Comparative Study of Different Fly Ashes: Characterization and Performances” in *Sustainable Concrete Construction, Proceedings of the 5th International Congress “Challenges of Concrete Construction”*, Dundee (UK) September 5-11, Ed. R.K. Dhir, T.D. Dyer and J.E. Halliday, pp. 33-46, 2002). Il dosaggio ottimale degli additivi superfluidificanti è anche condizionato dal tenore di solfato presente nel cemento come *gesso regolatore della presa* e non sempre questo corrisponde al migliore effetto degli additivi (R. Magarotto, F. Moratti, N. Zeminian, “Influence of Sulfates Content in Cement on the Performances of Superplasticizers”, *Proceedings of the 8th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Sorrento, Italy, Ed. V.M. Malhotra, pp. 215-230, October 29-November 1, 2006).

Più recentemente sono stati scoperti prodotti superfluidificanti a base di *fosfonati* che consentono di mantenere costante la lavorabilità fino a 18 ore.

L'impiego dei superfluidificanti ha rivoluzionato il mondo delle costruzioni in *C.A.* e *C.A.P.* È possibile, infatti, a seconda di una delle tre modalità di impiego illustrate nel seguito, migliorare tutte le prestazioni del calcestruzzo:

1. migliorare la *lavorabilità* e l'affidabilità delle strutture in opera a pari *a/c*;
2. aumentare la *classe di resistenza*, cioè la R_{ck} , e la *classe di esposizione*, cioè migliorare la *durabilità*, riducendo l'*acqua di impasto*, (*a*), senza modificare il *dosaggio di cemento* (*c*), e quindi riducendo il *rapporto a/c* a pari lavorabilità;
3. ridurre il *ritiro igrometrico*, il *calore di idratazione* e la *deformazione viscosa* riducendo sia l'*acqua di impasto* (*a*) che il *dosaggio di cemento* (*c*), a pari *a/c* e a pari lavorabilità.

A seconda del modo di impiego, il calcestruzzo con superfluidificante può presentare rispetto al corrispondente calcestruzzo privo di additivo, determinati miglioramenti prestazionali. I tre pos-

sibili modi di impiego sono tra loro strettamente correlati e tutti dipendenti da un unico effetto dell'additivo sul sistema acqua-cemento.

L'influenza degli additivi superfluidificanti può essere quindi utilizzata seguendo tre modalità:

1. a pari composizione del calcestruzzo;
2. con riduzione di acqua (a) e di a/c a pari di dosaggio di cemento (c) e lavorabilità;
3. con riduzione di acqua e cemento a pari a/c e lavorabilità.

Modalità 1: Essa consiste nell'aggiungere l'additivo ad una miscela cementizia (pasta, malta o calcestruzzo) senza alcuna modifica nella composizione ed in particolare del rapporto acqua-cemento (a/c). La Fig. 10 illustra esemplificativamente le variazioni di prestazioni nella trasformazione di un calcestruzzo in **classe di consistenza S1** (terra umida) in un calcestruzzo a consistenza superfluida **S5** ($slump = 24$ cm) a seguito dell'aggiunta di un superfluidificante (1% sul cemento) senza modifica della composizione.

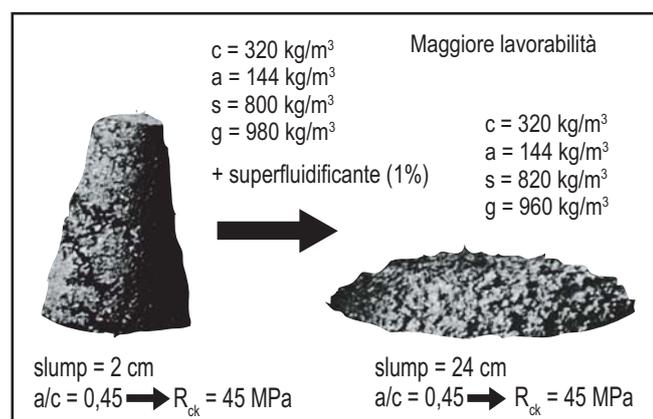


Fig. 10 – Aggiunta di superfluidificante (1%) senza modifica nella composizione se non per un leggero maggior rapporto sabbia/ghiaia al fine di ridurre bleeding e segregazione

A dire il vero nel passare da **S1** a **S5** conviene aumentare il rapporto sabbia/ghiaia per ridurre la **segregazione**. Infatti, l'aumento di lavorabilità comporta l'adozione di una costante di **Bolomey** maggiore e conseguentemente un maggior contenuto di **inerte** fine ed un minor contenuto di inerte grosso nella **combinazione ottimale degli inerti**. Il vantaggio nell'impiegare l'additivo con queste modalità (cioè per *migliorare la lavorabilità*) comporta una maggiore affidabilità del getto della

struttura reale che presenterà un maggior **grado di compattazione** indipendentemente dalla costipazione.

In questo esempio si è mostrato il comportamento dell'additivo da vero e proprio superfluidificante perché fa aumentare la fluidità del sistema. Verrà ora illustrato l'esempio di impiego dell'additivo in forma di **“super-riduttore di acqua” – High-range water reducer, HRWR** – più che di superfluidificante vero e proprio.

Modalità 2: Si tratta di un diverso modo di impiego dell'additivo: se è vero che il superfluidificante fa aumentare la classe di consistenza come si è visto nella Figura precedente, si può aggiungere l'additivo e contemporaneamente ridurre l'acqua di impasto, a , in modo da lasciare immutata la lavorabilità senza modificare il dosaggio di cemento (c): in sostanza si approfitta del potere superfluidificante dell'additivo per *ridurre l'acqua di impasto a pari lavorabilità* e – a parità di dosaggio di cemento – *riducendo anche il rapporto a/c* . Nella Fig. 11 è illustrata una riduzione del rapporto a/c del 20% con un aumento di resistenza caratteristica R_{ck} da 35 a 45 MPa.

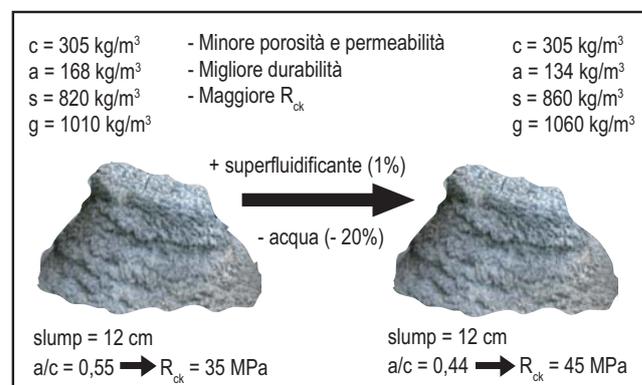


Fig. 11 – Aggiunta di superfluidificante (1%) a un calcestruzzo di slump 12 cm e riduzione del 20% di acqua di impasto in modo che la lavorabilità rimanga costante e la R_{ck} aumenti da 35 a 45 MPa

Se ci si limita a ridurre l'acqua senza modificare il dosaggio di cemento (e compensando il volume di acqua ridotto con un eguale aumento del volume di inerte il risultato finale sarà una diminuzione del 20% nel rapporto a/c a pari lavorabilità del calcestruzzo come è esemplificato nella Fig. 11.

L'impiego degli additivi superfluidificanti in prefabbricazione consente di produrre calcestruz-

zi con un minor rapporto a/c senza alcun trattamento a vapore (M. Corradi, R. Khurana, R. Magarotto, "New Generation of Polycarboxylate Superplasticizers for Eliminating Steam Curing and Improving Durability of Precast Concrete Elements", Proceedings of the 7th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Berlin, Germany, Editor V.M. Malhotra, Supplementary Papers, pp. 347-362 October 20-23 2003).

Oltre all'incremento di resistenza meccanica, la riduzione del rapporto a/c provoca una minore **porosità** e **permeabilità** e conseguentemente una migliore capacità di resistere agli agenti aggressivi.

Modalità 3: La modalità di impiego dell'additivo superfluidificante è in realtà una combinazione delle due precedenti ed è sempre correlata con la **dispersione** e la **deflocculazione** dei granuli di cemento da parte degli additivi superfluidificanti.

Supponiamo, per esempio, di partire da un calcestruzzo senza additivo già a consistenza superfluida (S5) per il quantitativo elevato di acqua ($a = 220 \text{ kg/m}^3$), e già meccanicamente resistente ($R_{ck} = 45 \text{ MPa}$) per il basso rapporto a/c (0,45).

In conseguenza dell'elevato quantitativo di acqua (220 kg/m^3) e del basso rapporto a/c (0,45) il dosaggio di cemento diventa relativamente elevato: $c = 220/0,45 = 489 \text{ kg/m}^3$.

L'elevato quantitativo di acqua per aumentare la lavorabilità e l'elevato dosaggio di cemento (c), che consegue da un alto valore di a e da un basso valore di a/c, comporta anche un ridotto quantitativo di inerte (i) ed un basso **rapporto inerte-cemento (i/c)** con elevata tendenza al **ritiro igrometrico** ed alla conseguente fessurazione.

Inoltre, l'elevato contenuto di cemento comporta un'elevata **deformazione viscosa** e un forte sviluppo di **calore di idratazione** con rischi di fessurazioni per l'insorgere di rilevanti **gradienti termici** nelle strutture in servizio.

Nella Fig. 12 è schematicamente mostrata la variazione di composizione (a pari a/c, R_{ck} e $slump = 24 \text{ cm}$) con aggiunta di superfluidificante (1%) per aumentare i/c (e ridurre quindi il ritiro igrometrico) e per ridurre c, e diminuire quindi lo sviluppo di calore ed il gradiente termico oltre che

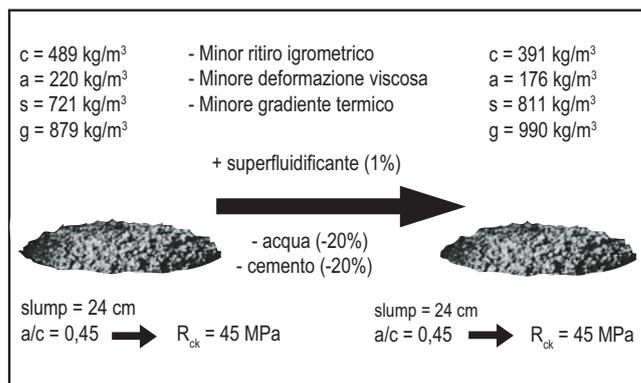


Fig. 12 – Influenza dell'aggiunta del superfluidificante (1%) con riduzione del 20% in acqua e cemento a pari a/c con aumento del rapporto i/c e conseguenti diminuzioni del ritiro igrometrico, della deformazione viscosa e del gradiente termico provocato dal calore di idratazione

la deformazione viscosa.

In sostanza, se si aggiunge l'additivo superfluidificante per ridurre l'acqua del 20% (a passa da 220 a 176 kg/m^3); a pari a/c di 0,45 si può ridurre anche il dosaggio di cemento del 20% (c passa da 489 a 391 kg/m^3). Conseguentemente si può aumentare l'inerte di un volume pari alla riduzione dei volumi di a e di c: la sabbia aumenta da 721 a 811 kg/m^3 e la ghiaia da 879 a 980 kg/m^3 mentre rimane immutata la proporzione tra i due inerti.

Quando oltre all'effetto superfluidificante gli additivi presentano un altro importante effetto sono definiti ibridi. Per additivi ibridi non si intendono miscele di superfluidificante con additivo accelerante o ritardante, ma piuttosto prodotti che contengono almeno due gruppi di molecole nello stesso polimero superfluidificante. Per esempio, è ibrido l'additivo **SLCA**, acronimo dell'Inglese **Slump Loss Controlling Agent**, che entra nell'impasto di calcestruzzo in una forma incapace di fluidificare, ma che si modifica progressivamente in una forma capace di fluidificare per effetto dell'ambiente basico ($\text{pH} > 13$), determinato dall'**idratazione del cemento** come è mostrato nella Fig. 13, ma senza ritardi nell'**indurimento** del calcestruzzo.

Un effetto simile potrebbe teoricamente essere conseguito da una miscela di superfluidificante **PNS** con aggiunta di un **ritardante** a base di **glucosio**; tuttavia l'effetto ritardante si protrae a lungo coinvolgendo un abbassamento della resistenza meccanica iniziale durante i primi giorni.

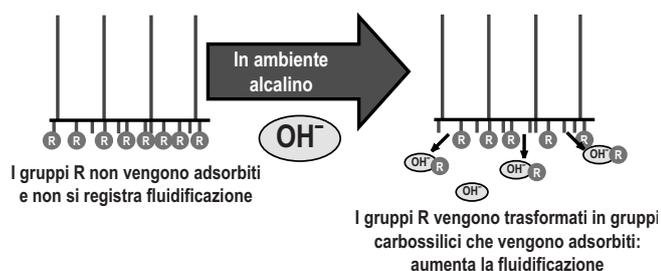


Fig. 13 – Meccanismo d’azione dell’additivo ibrido superfluidificante con SLCA sulla conservazione della lavorabilità

Un altro esempio di additivo ibrido polifunzionale è rappresentato da uno speciale polimero acrilico, tipo *AP*, che contiene nella sua struttura molecolare un gruppo chimico capace di agire come *SRA* riducendo il ritiro igrometrico del calcestruzzo come è illustrato nella Fig. 3 dove è mostrato il ritiro del calcestruzzo con e senza *SRA*.

Si supponga ora di esaminare tre sistemi così costituiti:

- *PA-SRA* polimero ibrido polifunzionale;
- *PA* polimero acrilico capace di ridurre il ritiro igrometrico quando è impiegato con la modalità 3 illustrata nell’impiego dell’**additivo superfluidificante** (meno acqua, meno cemento, più inerti);
- *SRA* additivo capace di ridurre il ritiro igrometrico attraverso la riduzione della **tensione superficiale** senza agire sull’acqua che evapora (Fig. 5).

A seguito dell’aumento del pH nell’acqua di impasto per la formazione dell’idrossido di calcio, il polimero *PA-SRA* si idrolizza scindendosi in due entità distinte (*PA* ed *SRA*).

Inizialmente l’additivo a base di *PA-SRA* fluidifica il calcestruzzo a seguito dell’adsorbimento del polimero sulla superficie dei granuli di cemento grazie ai gruppi COO^- presenti nel sistema *PA-SRA*. Inizialmente il gruppo *SRA* non è presente nell’acqua di impasto del calcestruzzo essendo esso legato chimicamente al polimero *PA*. Successivamente, grazie alla reazione di idrolisi sopra illustrata, il gruppo *SRA* si libera e si scioglie nella fase acquosa, riducendone la tensione superficiale e quindi la **pressione capillare** responsabile del **ritiro igrometrico**.

Impiegando il polimero *PA-SRA* come riduttore

di acqua e cemento a pari lavorabilità, si registrano due benefici effetti sulla diminuzione del ritiro: il primo sulla riduzione di acqua e cemento; il secondo quello provocato sulla tensione superficiale dell’acqua dal gruppo *SRA* che si libera.

Nella Fig. 14 è mostrato comparativamente il ritiro di tre calcestruzzi a pari dosaggio di cemento (300 kg/m^3) e di lavorabilità (classe di consistenza *S4*).

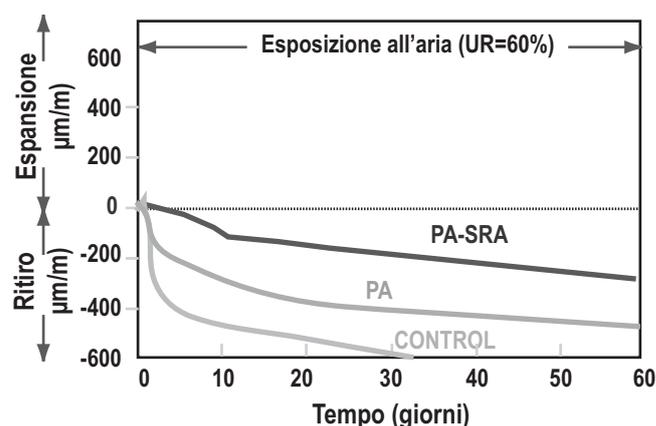


Fig. 14 – Ritiro comparativo in calcestruzzi (tutti con $c = 300 \text{ kg/m}^3$ e classe di consistenza *S4*): calcestruzzo *Control* senza additivi; calcestruzzo con superfluidificante *PA*; calcestruzzo con superfluidificante ibrido *PA-SRA*

Si può notare che, rispetto al calcestruzzo senza additivo (*Control*), l’aggiunta di *PA* riduce significativamente il ritiro per l’aumento del rapporto inerte/cemento con la modalità 3 di impiego degli **additivi superfluidificanti**.

L’impiego dell’additivo *PA-SRA* provoca un’addizionale diminuzione del ritiro rispetto al calcestruzzo con *PA* per la progressiva liberazione del gruppo *SRA* dal polimero *PA-SRA* secondo lo schema sopra illustrato.

Val la pena di segnalare che l’efficacia dell’*SRA* che si libera successivamente con rilascio prolungato dal polimero *PA-SRA* è maggiore di quella che si registra con una miscela di *PA* + *SRA*: in questo secondo caso, infatti, una parte dell’*SRA* viene inutilmente incorporata nei primi prodotti di idratazione del cemento senza rimanere disciolta nell’acqua che riempie i pori capillari.

ADDITIVI VISCOSIZZANTI

Gli additivi viscosizzanti, noti anche come *VMA* dall’Inglese *Viscosity Modifying Admixtures*,

si impiegano per evitare fenomeni di *bleeding* e segregazione soprattutto nei *calcestruzzi auto-compattanti*, specialmente quando il contenuto dei fini (cemento e filler) per qualche ragione è al di sotto di una certa soglia critica (450 kg/m³). La funzione principale dei *VMA* è quella di attenuare sul cantiere gli effetti sulla segregazione e sul *bleeding* quando l'umidità degli inerti bagnati, cioè con un contenuto di acqua superiore a quella nella condizione di *SSA*, si somma inavvertitamente all'acqua di impasto.

Esistono diverse composizioni di *VMA* una delle quali - di tipo organico - è illustrata nella Fig. 15.

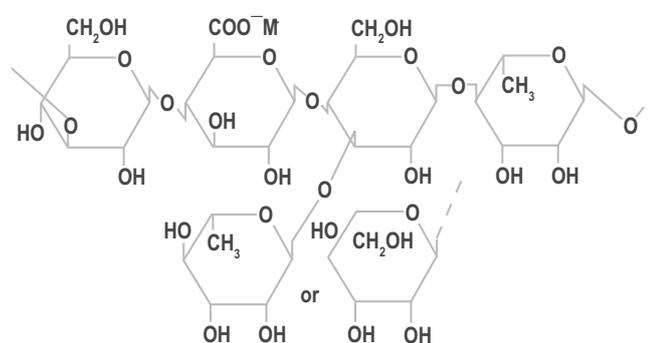


Fig. 15 – Molecola del biopolimero Wellan utilizzata come VMA

Esiste anche una versione inorganica di *VMA* (A. Borsoi, M. Collepari, S. Collepari, E.N. Croce, A. Passuelo, "Influence of Viscosity Modifying Admixture on the Composition of SCC", Supplementary Papers of the Proceedings of 8th International Conference on Superplasticizers and

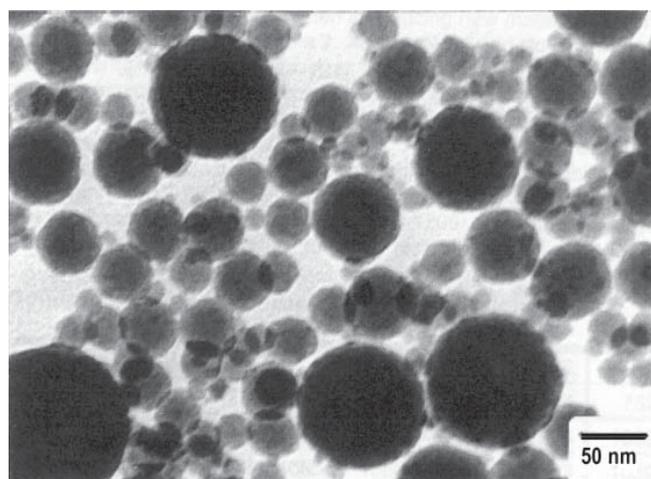


Fig. 16 – Microfotografia della silice amorfa colloidale (per gentile concessione di Ulf Skarp, Eka Chemicals)

Other Chemical Admixtures in Concrete, Sorrento, Italy, 29 October - 1 November, pp. 253-261, 2006) in forma di silice amorfa colloidale dispersa in acqua con particelle al di sotto di 100 nm che è mostrata nella Fig. 16.

Se non lo sai lo trovi sul DEC

Cosa significa “calcestruzzo per ostriche”?

Cosa significa “GBC Italia”?

Cosa è il “carbon negative cement”?

Come si utilizzano i neutroni per studiare il cemento?

Come si calcola la deformazione viscosa quando co-esiste con il ritiro igrometrico?

Cosa significa FPC?

Quali fibre sono impiegate per produrre l’FRP?

Quali tipi di pompe si utilizzano per il trasporto del calcestruzzo fresco?

Quali sono le tecniche di restauro delle strutture in calcestruzzo degradato?

Come si produce il calcestruzzo senza ritiro?

Secondo le NTC, chi deve prescrivere la classe di consistenza e chi deve controllarla?

A queste e moltissime altre domande si trova la risposta consultando il

DEC

Dizionario Enciclopedico del Calcestruzzo

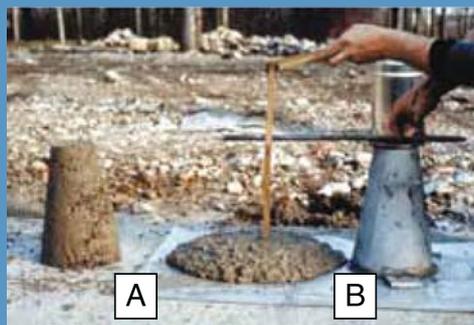
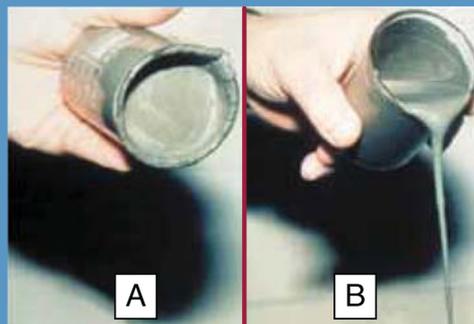
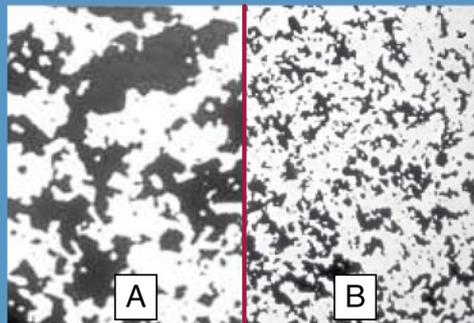
di Mario Collepari

Oltre 2.500 voci in ordine alfabetico

SE VUOI CONOSCERE COME SI MIGLIORA IL CALCESTRUZZO

GLI ADDITIVI PER CALCESTRUZZO

Come funzionano e come si impiegano



MARIO COLLEPARDI
ACI Honorary Member

Enco srl - Via delle Industrie 18/20 - 31050 Ponzano Veneto (TV)
Tel. 0422 963 771 - Fax 0422 963 237 - info@encosrl.it
acquistabile dal sito www.encoshop.com