



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA
DIPARTIMENTO DI PROCESSI CHIMICI DELL'INGEGNERIA

TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA CHIMICA

CLASSE 10 INGEGNERIA INDUSTRIALE

(DM 509/99)

STUDIO DELL'INTERAZIONE TRA GLI ADDITIVI ED I CEMENTI DI NATURA POZZOLANICA

Relatore: Prof. Michele Modesti

Correlatore: Dott.ssa Nicoletta Zeminian

Laureando: ANDREA CALZAVARA

ANNO ACCADEMICO 2011 – 2012

Riassunto

Il seguente lavoro di tesi è frutto di un periodo di tirocinio esterno all'azienda BASF Construction Chemicals Italia Spa ed ha come oggetto l'analisi dell'interazione tra cementi pozzolanici e additivi superfluidificanti per calcestruzzo, al fine di individuare nella famiglia d'additivi il prodotto più idoneo da utilizzare.

I cementi di natura pozzolanica sono infatti sempre più utilizzati nell'industria del calcestruzzo, poiché hanno caratteristiche di elevata sostenibilità ambientale, oltre ad alcune proprietà prestazionali molto apprezzate. Tuttavia essi risultano frequentemente problematici per il fatto che la loro natura chimico-fisica risulta assai variabile; per quanto concerne le pozzolane naturali, questa variabilità è dovuta al luogo di provenienza, mentre per le pozzolane artificiali essa è data dalla loro modalità di produzione. Risulta pertanto di fondamentale importanza uno studio delle interazioni con gli additivi superfluidificanti prodotti da BASF, al fine di individuare soluzioni rapide ed efficaci per clienti che utilizzano questi materiali per la realizzazione di manufatti in calcestruzzo.

Indice

INTRODUZIONE

CAPITOLO 1- Composizione della miscela cementizia	5
1.1 I LEGANTI ED IL CALCESTRUZZO	5
1.1.1 Introduzione al calcestruzzo e ai leganti	5
1.1.2 Un legante particolare: il cemento Portland	6
1.1.3 Produzione del cemento Portland	7
1.1.4 Idratazione del cemento Portland	9
1.1.5 Classificazione dei cementi	11
1.2 IL CEMENTO POZZOLANICO	12
1.3 GLI ADDITIVI	15
1.3.1 Introduzione agli additivi e loro tipologie	15
1.3.2 Additivi riduttori d'acqua e meccanismo d'azione	16
CAPITOLO 2- Metodi e strumenti d'analisi	21
2.1 ANALISI DEI CEMENTI	21
2.2 TEST DI POZZOLANICITÀ	22
2.3 PROVE REOLOGICHE IN MINISLUMP	23
2.4 PROVE DI ADSORBIMENTO TRAMITE TOC (TOTAL ORGANIC CARBON)	24
2.5 PROVE IN MALTA PLASTICA	25
2.6 PROVE IN CALCESTRUZZO	26
CAPITOLO 3- Presentazione dei risultati e discussione	29
3.1 MATERIE PRIME ED ANALISI DEI CEMENTI	29
3.2 RISULTATI DEI TEST DI POZZOLANICITÀ	30
3.3 RISULTATI PROVE IN MINISLUMP	32
3.4 RISULTATI TOC	33
3.5 RISULTATI PROVE IN MALTA	36
3.6 RISULTATI PROVE IN CALCESTRUZZO	38
CONCLUSIONI	41
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	43

Introduzione

Il calcestruzzo è un fondamentale materiale da costruzione nella società delle infrastrutture di tutto il mondo; esso è secondo solo all'acqua in termini di volume totale consumato annualmente dalla società, ma la sua produzione è strettamente connessa alla produzione di CO₂.

Il 10% della CO₂ prodotta a livello mondiale è dovuta proprio alla produzione del cemento, quindi si riscontra una tendenza sempre più accentuata a limitare le emissioni di questo gas-serra attraverso l'impiego di materiali secondari (SCMs secondary cementitious materials) che hanno una natura legante simile al cemento, ma che richiedono una quantità inferiore di energia per la loro produzione. Tra questi materiali uno dei più utilizzati è la pozzolana, la quale può essere di origine naturale o artificiale. Essi sono solitamente sottoprodotti di lavorazioni industriali che, nel caso di non utilizzo, costituirebbero fonti di rifiuto da smaltire in apposite discariche.

Lo studio dei cementi di tipo pozzolanico quindi è di estremo interesse oggi giorno; il minor costo della pozzolana rispetto al clinker rende questo cemento più economico di un comune cemento Portland, ma soprattutto, con l'impiego di pozzolane, è possibile risparmiare sensibilmente il consumo di combustibile necessario alla cottura del clinker, principale costituente dei cementi. Tramite tale sostituzione si giunge ad una riduzione massiccia delle quantità di clinker nei cementi e questo significa anche poter ridurre la quantità di CO₂ necessaria a produrli. Questo fatto, unitamente alle ottime proprietà del cemento pozzolanico (come ad esempio, il miglioramento apportato alla lavorabilità e alla consistenza degli impasti freschi, la resistenza ad attacchi esterni, la bassa porosità e l'indurimento continuo nel tempo), sta suscitando notevoli interessi per questo legante non solo in Italia, dove ormai viene prodotto per più di un terzo di tutta la produzione di cemento, ma anche in altri paesi, dove il problema energetico ed ambientale è altrettanto sentito⁽⁷⁾.

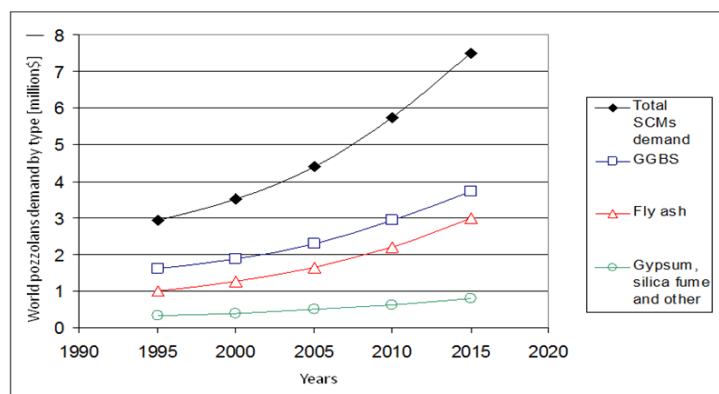


Figura 1.1: Andamento della richiesta di materiale di natura pozzolanica negli anni

Dimostrazione di ciò è il grafico (Figura. 1.1), nel quale si evidenzia che la richiesta di questo tipo di legante nelle sue varie forme (loppa d'altoforno (GGBS), cenere volante (fly ash), fumi di silice (silica fume) e altre) stia aumentando sensibilmente nel corso degli anni.

Nella figura è rappresentata la spesa in milioni di dollari negli anni con una previsione stimata per il 2015; si può evincere quanto si voglia investire in tali materie secondarie dati gli apporti vantaggiosi in ambito economico, ecologico ed ingegneristico⁽⁸⁾.

Nel settore del cemento, secondo un recente studio redatto dalla IEA (International Energy Agency) nel 2009, si hanno sostanzialmente quattro possibilità di intervento per ottenere una riduzione della CO₂:

- Il miglioramento dell'efficienza termica ed elettrica degli impianti: cioè lo sviluppo delle tecnologie esistenti svolto a recuperare, ove possibile, l'energia spesa durante le lavorazioni
- L'impiego di fonti d'energia alternative, rinunciando sempre più all'utilizzo di combustibili fossili ad alto contenuto di carbonio, promuovendo invece l'utilizzo di quelli a basso contenuto, come le biomasse o il biogas.
- La sostituzione del clinker, intermedio dell'industria del cemento ad alto contenuto di carbonio, con altri materiali aventi proprietà cementizie aventi bassi valori di carbonio.
- L'impiego di tecnologie che consentano l'immagazzinamento della CO₂ prodotta (Carbon Capture Storage).

Prevedendo un impegno nei diversi punti, nello stesso studio è stato ipotizzato un grafico che stimasse le emissioni di CO₂ previste nel corso dei decenni (Figura 1.2);

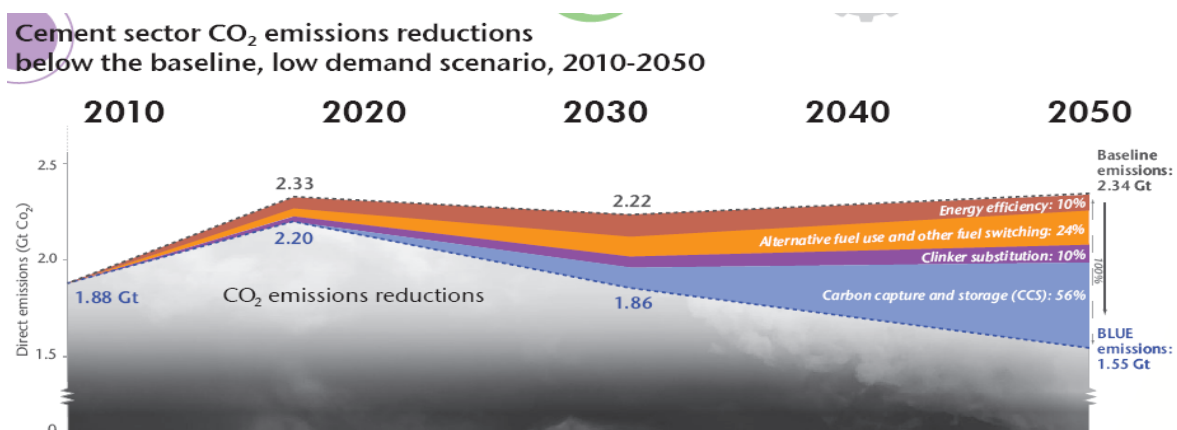


Figura 1.2: Rappresentazione grafica della riduzione di CO₂ dovuta a miglioramenti nel settore del cemento.

In questo grafico è rappresentata la diminuzione nel tempo delle emissioni di CO₂ prevista fino al 2050 operando solamente nel settore cementizio a livello mondiale, considerando i quattro obiettivi elencati precedentemente^(7,14).

L'utilizzo dei cementi pozzolanici è quindi estremamente vantaggioso dal punto di vista economico ed ambientale, ma comporta una serie di problematiche tecniche, legate principalmente all'impiego di additivi superfluidificanti.

Infatti, soprattutto nell'ambito del calcestruzzo preconfezionato, l'attenzione è spostata verso l'ottenimento di un calcestruzzo ad alta fluidità, che mantenga una buona lavorabilità nell'intervallo di tempo che va dalla sua produzione fino alla messa in opera in cantiere.

Queste caratteristiche di fluidità iniziale e di mantenimento di lavorabilità vengono conferite al calcestruzzo grazie all'impiego di additivi superfluidificanti, prodotti dall'azienda ospitante, che permettono di ottenere un'ottima lavorabilità iniziale dell'impasto riducendo drasticamente la quantità di acqua necessaria. In questo modo la resistenza a compressione del calcestruzzo indurito risulta notevolmente più alta⁽¹³⁾.

Poiché la pozzolana è un materiale ad alta superficie specifica, e quindi conseguentemente ad elevata capacità adsorbente, essa rende talvolta difficoltoso l'impiego di additivi superfluidificanti di nuova generazione diminuendone la loro disponibilità per la dispersione di particelle di clinker ed anticipando la perdita di lavorabilità del calcestruzzo fresco. Inoltre è necessario tener conto della vasta variabilità della natura dei materiali pozzolanici, sia in termini di composizione chimica, sia per quanto riguarda le fasi cristalline che li compongono; queste differenze sono legate direttamente al luogo ed all'industria produttrice, e comportano una reattività significativamente diversa e difficilmente prevedibile⁽¹⁵⁾.

Pertanto questi sistemi risultano particolarmente critici nei confronti dell'interazione con gli additivi superfluidificanti, che in alcuni casi mostrano prestazioni di gran lunga inferiori rispetto al consueto.

In base a queste considerazioni, lo studio intrapreso per svolgere la tesi si è concentrato sull'interazione tra gli additivi superfluidificanti e questa categoria di cementi piuttosto critica. Gli studi condotti in tal senso sono scarsi in letteratura, pertanto si è reso necessario un approfondimento relativo agli additivi prodotti da BASF.

Un prodotto superfluidificante da impiegare con cementi pozzolanici deve essere caratterizzato innanzitutto da una elevata robustezza. Robustezza è un termine tecnico comunemente usato per descrivere un additivo superfluidificante per calcestruzzo e deve essere intesa in due modi:

- la capacità di un additivo ad adattarsi a differenti sistemi, e quindi cambiando tipologia di cemento non si deve manifestare una variazione significativa delle sue prestazioni;

- la capacità di non variare in maniera esponenziale la fluidità del calcestruzzo fresco a fronte di piccole variazioni di dosaggio⁽¹⁶⁾.

La prima delle due definizioni di robustezza è stata oggetto di questo studio, durante il quale è stata analizzata l'interazione di dodici additivi con cinque cementi di natura pozzolanica per stabilire in quali casi si osservano problemi di scarsa robustezza.

Il concetto di robustezza è stato valutato in termini di capacità di riduzione d'acqua dei vari additivi (mediante prove in pasta di cemento, malta e calcestruzzo) e capacità di mantenere la lavorabilità nel tempo (con prove in malta e calcestruzzo).

Lo scopo dell'elaborato è quello di mettere in evidenza eventuali comportamenti prestazionali anomali degli additivi e di individuarne le possibili cause.

Queste conoscenze risulteranno utili al fine di individuare rapidamente soluzioni efficaci in sistemi critici che in futuro si preannunceranno sempre più frequenti visto il crescente impiego di pozzolane nei cementi.

Capitolo 1

Composizione della miscela cementizia

1.1 I leganti ed il calcestruzzo

1.1.1 Introduzione al calcestruzzo e ai leganti

Per la realizzazione di costruzioni destinate agli impieghi più svariati si fa comunemente uso dei conglomerati, cioè malte e calcestruzzi; questi materiali sono ottenuti con elementi lapidei o con altro materiale inerte tenuto insieme da leganti. I conglomerati, inizialmente plasmabili, acquistano dopo formatura la rigidità necessaria mantenendo la loro forma nel tempo anche sotto carico.

Il calcestruzzo è costituito da due componenti: gli aggregati e la parte ‘collante’ che ricopre, avvolge e collega i singoli elementi lapidei.

Per quanto riguarda gli aggregati, che sono più spesso chiamati inerti, si ha una composizione di due ulteriori elementi: la sabbia e la ghiaia o pietrisco. La parte collante invece è costituita da acqua e legante. I leganti sono materiali inorganici che, sotto forma di polvere fine (diametro inferiore a $100\mu\text{m}$), impastati con acqua e con gli aggregati, formano impasti plastici; in un tempo più o meno lungo, che dipende dal tipo di legante, essi perdono plasticità, trasformandosi in masse dure, più o meno resistenti.

L’intervallo di tempo in cui si ha l’indurimento è detto stagionatura o maturazione e può essere diviso in due fasi:

- la Presa (o fase iniziale della stagionatura), che può variare, a seconda del tipo di legante, da alcuni minuti a qualche giorno. Essa si considera terminata quando l’impasto non è più sufficientemente plastico da poter essere manipolato;
- l’Indurimento, ovvero la fase nella quale l’impasto già rappreso acquista resistenza meccanica; a seconda del tipo di legante e delle condizioni di stagionatura, può durare da qualche ora a qualche anno^(1,2).

I leganti possono essere di differenti tipi; il più importante di essi è il cemento Portland.

In generale, i leganti si possono distinguere in due categorie determinate secondo l’ambiente in cui avviene l’indurimento della miscela:

- leganti aerei: sono quelli che si impiegano solo in strutture aeree (non immersi); si tratta di materiali aventi resistenze meccaniche medio-basse. Esempi di questa tipologia di leganti sono la calce idrata ed il gesso.
- leganti idraulici: sono quelli che possono indurire ed essere impiegati in aria oppure essere sommersi in acqua, in quanto hanno la capacità di resistere a questa; i loro impasti induriti possono sviluppare resistenze molto alte. Facenti parte di questa categoria sono i cementi veri e propri, le calce idrauliche e gli agglomerati cementizi.

Per le diverse miscele di leganti ed aggregati che si possono creare, viene utilizzata la seguente terminologia:

- Pasta: essa è costituita da un impasto di acqua e legante
- Malta: s'intende la miscela di legante, acqua e sabbia.
- Calcestruzzo: è la miscela del legante con acqua, sabbie e aggregato grosso (o ghiaia).

1.1.2 Un legante particolare: il cemento Portland

Un particolare componente appartenente alla famiglia dei leganti è il cemento Portland, che appartiene al sottoinsieme dei leganti idraulici. Esso, mescolato con acqua, indurisce all'aria o nell'acqua stessa e, successivamente all'indurimento, è capace di resistenza meccanica. Il cemento Portland è il prodotto derivante dalla macinazione di una miscela, detta clinker, avente come componenti primari calce, ossidi di alluminio, ferro, manganese, magnesio e gesso. Il clinker di cemento Portland si ricava dalla cottura fino a parziale fusione, a temperature comprese tra i 900-1500°C, ed agglomerazione (clinkerizzazione) di adatte materie prime, finemente macinate ed intimamente mescolate (rocce di tipo naturale e/o artificiale come pietra calcarea, argilla, ceneri di pirite, ecc.). I componenti principali del clinker sono riportati nella seguente tabella (Tabella 1.1):

Componenti principali	Formula chimica	Formula abbreviata	Percentuale	Aspetto
Silicato tricalcico	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S	50%	Cristalli poliedrici
Silicato bicalcico	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_2S	20%	Cristalli arrotondati
Alluminato tricalcico	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	7-8%	Matrice di supporto di C_3S e C_2S
Alluminato ferrico tetra calcico	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	7-8%	Costituisce la fase continua con C_3A

Tabella 1.1: Denominazione, formula e caratteristiche dei composti del clinker.

Un tempo il clinker era prodotto partendo dalle cosiddette ‘marne’, materiali di estrazione in cui erano già presenti, nelle opportune proporzioni, i minerali silicei ed il calcare necessari. Oggi, invece, il clinker è prodotto in maniera completamente artificiale.

In aggiunta al cemento Portland, vi sono molte altre tipologie di cementi denominati in base ai loro ingredienti e alle loro proporzioni: pozzolana vulcanica naturale, pozzolana artificiale, loppa d’altoforno, ceneri volanti (dette più comunemente fly ash), pietra calcarea e fumi di silice (o silica fume).

Le caratteristiche del cemento cambiano significativamente al variare della sua composizione ed esso, per essere adatto all’impiego nelle costruzioni, deve possedere un complesso favorevole di proprietà derivanti dalle quantità relative dei composti che lo costituiscono.

Nella figura seguente (Figura 1.3) è riportato uno schema della sezione di un granulo di clinker; da quest’immagine si possono riconoscere i diversi composti, detti anche fasi, precedentemente elencate in Tabella 1. C_3S e C_2S sono sotto forma di cristalli, all’interno di una matrice di C_3A , C_4AF invece, costituisce la fase continua, che supporta tutte le altre fasi caratteristiche^(1,2).

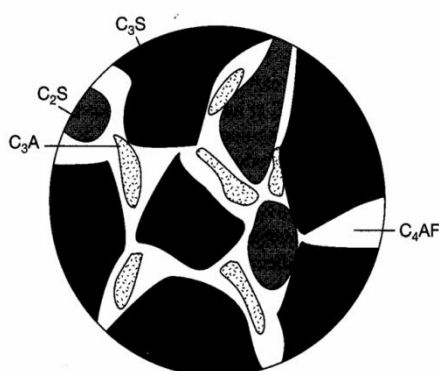


Figura 1.3: Rappresentazione schematica della sezione di un granulo di clinker al microscopio.

1.1.3 Produzione del cemento Portland

Il processo di fabbricazione del cemento Portland prevede la selezione dei più efficienti metodi ingegneristici per quanto riguarda ogni singolo stadio: la frantumazione, la macinazione, la fusione e il trattamento a caldo dei solidi. Inoltre, dato l’utilizzo considerevole di energia che è in costante monitoraggio, si possono implementare le diverse fasi di lavoro e quindi avere un miglioramento in termini di spesa energetica.

La produzione del cemento Portland consiste nel macinare e mescolare le materie prime, cuocere la miscela con fusione parziale (clinkerizzazione) fino ad ottenere dal 20% al 30% di fase liquida, raffreddare piuttosto rapidamente il prodotto della cottura (clinker), ed infine macinare il clinker in presenza di una percentuale di gesso (generalmente circa il 5%). Da

ricordare che il clinker può essere di tipo naturale, nel caso in cui come materia prima sia utilizzata la marna che contiene già nelle giuste proporzioni i componenti necessari alla produzione del cemento, oppure artificiale se vengono impiegati materiali argillosi e calcarei e diverse materie prime ausiliarie opportunamente selezionate (bauxite, ceneri di pirite, sabbia di silice) e mescolate assieme nelle giuste quantità. Al giorno d'oggi il processo di gran lunga più diffuso prevede la produzione di un clinker di tipo artificiale data la scarsa reperibilità della marna.

Per quanto riguarda la metodologia di mescolamento delle materie prime, si può avere una distinzione tra processi a secco e ad umido. Nel primo caso le materie prime sono frantumate con frantoi rotativi, dosate opportunamente, mescolate, essiccate, macinate in mulini a sfere, ed infine omogeneizzate in silos attraverso insufflamento d'aria, dando così origine alla farina sottoforma di polvere. Il processo ad umido, invece, differisce dal primo in quanto si hanno materie prime contenenti un'elevata percentuale di umidità; esse sono frantumate in acqua per formare un impasto che viene successivamente immesso nel forno.

Di seguito è riportato uno schema del processo di fabbricazione del cemento Portland (Figura 1.4):

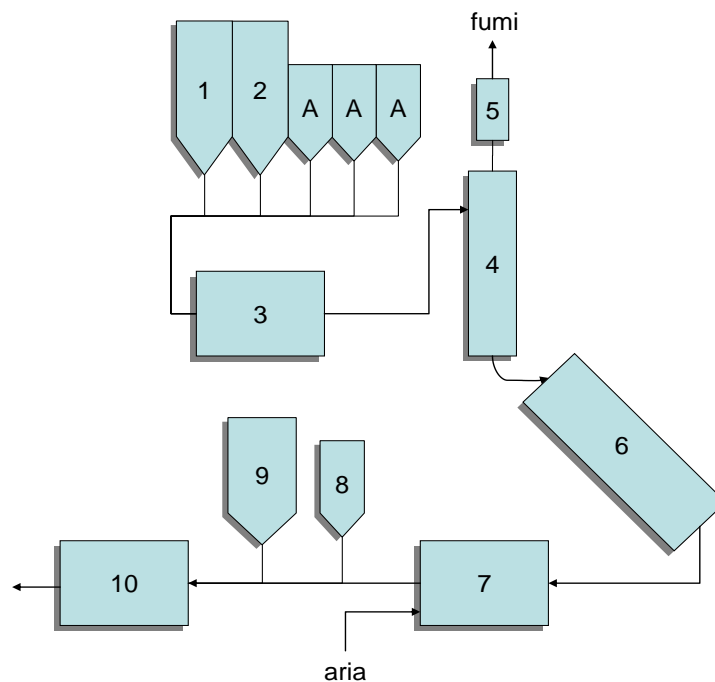


Figura 1.4: Schema del processo di fabbricazione del cemento

I silos 1 e 2 contengono rispettivamente il calcare e l'argilla; con A sono identificati i silos delle materie prime ausiliarie. Dai silos le materie prime sono inviate al mulino a sfere (3) per la macinazione del materiale crudo (cioè del materiale da sottoporre a cottura). Dal mulino il materiale macinato, la farina cruda di cemento, dopo permanenza in un silo omogeneizzatore,

passa ad un dispositivo preriscaldatore (4), ove viene preriscaldato ed in parte decomposto a seguito del contatto con i fumi che provengono dal forno, realizzando in tal modo un recupero di calore; i fumi, prima di essere scaricati in atmosfera, vengono convogliati in un depolverizzatore (5). La farina cruda preriscaldata entra nel forno rotativo di cottura (6) nel quale si hanno le seguenti fasi:

- 1) Zona d'essiccamento (100°C), in cui si ha l'evaporazione dell'acqua non legata e dell'umidità generale.
- 2) Zona di preriscaldamento ($450-600^{\circ}\text{C}$), dove viene persa l'acqua di cristallizzazione
- 3) Zona di calcinazione ($650-900^{\circ}\text{C}$), in cui si ha la decomposizione del calcare presente al 75-79% in peso.
- 4) Zona di clinkerizzazione ($900-1450^{\circ}\text{C}$), qui si ha la formazione di fase liquida prevalentemente costituita da C_3A e C_4AF , inoltre si ottiene un equilibrio di fase liquida e fase solida costituita da C_3S e C_2S .
- 5) Zona di raffreddamento in cui si blocca nelle giuste proporzioni il sistema quaternario $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_4\text{AF}$.

All'uscita del forno, il clinker viene raffreddato bruscamente in un idoneo dispositivo (7), talvolta utilizzando getti d'acqua, ma più frequentemente utilizzando aria, che in tal modo si preriscalda prima di entrare nel forno. Dopo l'aggiunta di un'opportuna quantità di gesso (8), la miscela di clinker e gesso viene finemente macinata nei mulini del cemento (10) del tutto analoghi a quelli del crudo; se ne ottiene il prodotto finito che passa ai silos del cemento ed eventualmente all'insaccaggio. Per la produzione dei cementi contenenti anche altri costituenti (pozzolana, loppa d'altoforno, ceneri volanti, calcare), questi materiali vengono introdotti a monte del mulino del cemento (9)^(1,2).

1.1.4 Idratazione del cemento Portland

Il cemento reagisce con l'acqua mediante una reazione chimica detta 'idratazione' che avviene con un notevole sviluppo di calore. L'idratazione del cemento, ovvero la reazione tra i suoi costituenti e l'acqua, è il fenomeno fondamentale al quale si deve l'indurimento e, più in generale, il comportamento delle paste, delle malte e dei calcestruzzi. Il prodotto di reazione assume una struttura tale da sviluppare resistenze meccaniche e forze adesive verso altri materiali (inerti, fibre in ferro, laterizi); in alcuni casi si possono avere reazioni chimiche vere e proprie tra i prodotti d'idratazione e gli aggregati con formazione di composti all'interfaccia.

I singoli composti del cemento hanno velocità d'idratazione molto diverse quando si fanno reagire con l'acqua separatamente l'uno dall'altro, come illustrato in Figura 1.5 sopra. Nel grafico si riportano le percentuali di composto idratato in funzione del tempo di stagionatura, e si evince che il C_3S , rispetto al C_2S , è più veloce sia a reagire con l'acqua sia nello sviluppo della corrispondente resistenza meccanica; tuttavia il C_2S dà resistenze superiori nel lungo

periodo (Figura 1.5 sotto). C₃A e C₄AF, pur idratandosi molto rapidamente, formano degli impasti induriti poco resistenti, mentre C₃S e C₂S, che si idratano più lentamente, sviluppano elevate resistenze meccaniche.

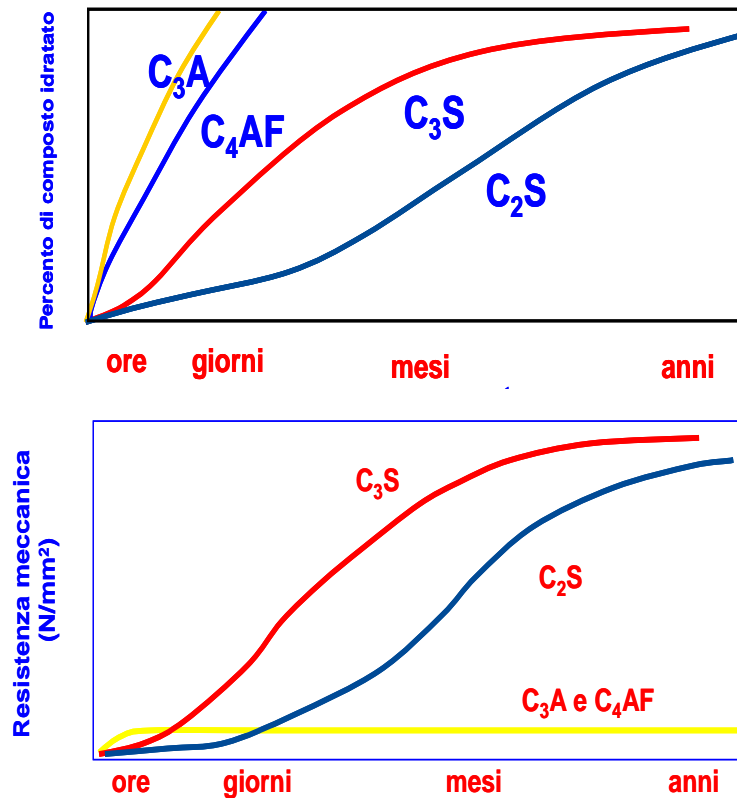


Figura 1.5: Velocità di idratazione delle diverse fasi che compongono il cemento quando si fanno reagire separatamente con acqua (fig. sopra) e relativa velocità di sviluppo di resistenze meccaniche (fig. sotto).

La velocità d'idratazione delle diverse fasi dipende sia dal rapporto in peso tra acqua e cemento sia dalla temperatura. Ponendo pari ad 1 la velocità di idratazione a 20°C, la velocità relativa V_i a temperature T da -10 a 95 °C può essere calcolata con l'equazione⁽¹⁾:

$$V_i = e^{\frac{E(T)}{R}} \left[\frac{1}{293} - \left(\frac{1}{293} + T \right) \right]$$

in cui R è la costante universale dei gas ($R = 8,314$ J/mol), $E(T)$ è un valore empirico dell'energia di attivazione (pari a 33500 con $T > 20^\circ\text{C}$ e pari a $34970(20-T)$ con $T < 20^\circ\text{C}$) e viene indicato con i il componente i -esimo del cemento.

Se i composti sono presenti insieme e sono mescolati intimamente come avviene nei granuli del clinker, le velocità di idratazione si influenzano reciprocamente e diventano praticamente uguali; in aggiunta, i prodotti di idratazione non sono necessariamente gli stessi che si formano quando i composti reagiscono singolarmente con l'acqua. L'idratazione procede per accrescimento della pellicola sia verso la zona occupata dal clinker sia verso l'esterno; nello

stesso tempo quindi, il granulo di clinker anidro si consuma e viene sostituito dai prodotti d'idratazione, complessivamente chiamati 'gel di cemento'.

1.1.5 Classificazione dei cementi

Dalla variabilità nella composizione dei cementi è nata la necessità di una norma che li classificasse, sia in base alla quantità dei costituenti, sia rispetto alla resistenza meccanica.

La normativa europea UNI EN 197 risponde a tali esigenze ed ha il duplice obiettivo di consentire la distribuzione del cemento in maniera unificata in tutto il territorio dell'Unione Europea, oltre che aiutare i tecnici delle costruzioni nella scelta del cemento più adatto alla progettazione. In tabella 1.2 (²) sono riportati i cinque principali tipi di cemento suddivisi in base alla loro composizione accanto a quella dell'ingrediente principale (clinker); il Cemento Portland (contenente almeno il 95% di clinker) viene indicato con il carattere I, mentre lo stesso, addizionato con altri costituenti minerali, è inserito in categoria II; per gli altri cementi, ovvero pozzolanici, contenenti scorie dalla lavorazione dei metalli o compositi, si ha la denominazione a seconda delle categorie d'appartenenza.

Tipi di cemento	Denominazione	Sigla	Clinker K	Loppa d'altoforno granulata S	Micro-silice D	Pozzolana		Cenere Volante		Scisto Calcinato T	Calcare Calcare L	Costituenti secondari	
						Naturale P	Industriale Q	Silicica V	Calcica W				
I	Cem. Portland	I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
	Cem. Portland alla loppa	I/A-S I/B-S	80-94 65-79	6-20 21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
	Cem. Portland alla microsilice	I/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	0-5	
II	Cemento Portland alla pozzolana	I/A-P I/B-P I/A-Q I/B-Q	80-94 65-79 80-94 65-79	- - - -	- - - -	6-20 21-35	- -	- 6-20 21-35	- -	- -	- -	0-5 0-5 0-5 0-5	
	Cemento Portland alle ceneri volanti	I/A-V I/B-V I/A-W I/B-W	80-94 65-79 80-94 65-79	- - - -	- - - -	- -	- -	6-20 21-35	- -	- -	- -	0-5 0-5 0-5 0-5	
	Cem. Port. allo scisto calcinato	I/A-T I/B-T	80-94 65-79	- -	- -	- -	- -	- -	- -	6-20 21-35	- -	0-5 0-5	
	Cem. Portland al calcare	I/A-L I/B-L	80-94 65-79	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	6-20 21-35	0-5 0-5	
	Cem. Portland composito	I/A-M I/B-M	80-94 65-79					6-20 21-35					
	III	Cemento d'altoforno	II/A II/B II/C	35-64 20-34 5-19	36-65 66-80 81-95	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	0-5 0-5 0-5
		Cemento pozzolanico	IV/A IV/B	65-89 45-64	-	11-35 36-55				- -	- -	- -	0-5 0-5
		Cemento composito	V/A V/B	40-64 20-39	18-30 31-50	-	18-30 31-50				- -	- -	0-5 0-5

Tabella 1.2: Classificazione dei cementi secondo la normativa UNI EN 197-1: tipologie e composizioni

Per ciascun tipo di cemento della tabella precedente sono poi previste diverse classi di resistenza (Tabella 1.3)⁽²⁾; esse sono sei (le normali 32,5 42,5 52,5 e le corrispondenti a rapido sviluppo di resistenza R) e permettono di catalogare i cementi a seconda dei loro requisiti meccanici. La classe di resistenza è anche indice della finezza del cemento, che aumenta all'aumentare della classe.

CLASSE	RESISTENZA ALLA COMPRESSIONE N/mm ²			TEMPO DI INIZIO PRESA	ESPANSIONE
	RESISTENZA INIZIALE		RESISTENZA NORMALIZZATA		
	2 giorni	7 giorni	28 giorni	min	min
32,5	-	≥ 16	≥ 32,5	≤ 52,5	≤ 10
32,5 R	≥ 10	-			
42,5	≥ 10	-	≥ 42,5	≤ 62,5	
42,5 R	≥ 20	-			
52,5	≥ 20	-	≥ 52,5	-	
52,5 R	≥ 30	-			

Tabella 1.3: Classi di resistenza dei cementi secondo UNI EN 197-1

1.2 Il cemento pozzolanico

Si definisce pozzolana o materiale ad attività pozzolanica, ogni sostanza silicea o silico-alluminosa, che, in forma finemente suddivisa ed in presenza d'acqua, sia capace di reagire a temperatura ambiente con l'idrossido di calcio per formare composti cementanti. Le pozzolane si suddividono in naturali ed artificiali. Quelle naturali, a loro volta, possono essere di origine vulcanica o mista, mentre quelle artificiali sono costituite da cenere volante (fly ash) recuperata dalla combustione realizzata nelle centrali termoelettriche, o dal fumo di silice (silica fume) che è il sottoprodotto derivante dal processo di riduzione del quarzo purissimo in silicio metallico nei forni ad arco voltaico per la produzione di silicio o leghe di ferro-silicio.

Il cemento pozzolanico si ottiene quindi per macinazione della pozzolana con clinker e gesso. L'idratazione del cemento pozzolanico porta agli stessi prodotti d'idratazione del cemento Portland, con la sostanziale differenza che è minore il contenuto di C₂S e C₃S alle quali si deve la resistenza meccanica alle brevi stagionature. Per quanto concerne le lunghe stagionature, la resistenza meccanica del cemento pozzolanico risulta molto simile od addirittura superiore a quella del cemento Portland; ciò è dovuto al fatto che un'ulteriore quantità di silicati di calcio idrati (C-S-H), prodotti per la reazione relativamente lenta tra calce e pozzolana, va a sommarsi a quella ottenuta per idratazione del C₃S e C₂S.^(1,2)

La quantità di pozzolana aggiunta al clinker di cemento Portland e al gesso durante la macinazione per la produzione del cemento pozzolanico può variare dal 10 al 40%, in relazione soprattutto con la reattività della pozzolana. L'obiettivo dell'aggiunta è sostanzialmente quello di far reagire con la pozzolana la quasi totalità della calce di idrolisi che si produce per idratazione dei silicati di calcio del cemento Portland.

La pozzolana da sola, anche se finemente macinata, non indurisce al contatto con acqua; essa non è, quindi, un legante idraulico. Tuttavia in presenza di calce (almeno 20-30%) si

comporta come un ottimo legante idraulico con prestazioni superiori (per resistenza meccanica e durabilità) rispetto alla sola calce e questo comportamento, denominato “attività pozzolanica”, è dovuto ad un complesso di interazioni con la calce e con l’acqua d’impasto. Su questo principio si è sviluppata una tecnologia innovativa per la confezione di malte e calcestruzzi, a base di calce e pozzolana, destinati alla realizzazione di opere edili e soprattutto idrauliche o marittime.

La riscoperta della pozzolana, all’inizio di questo secolo, in combinazione con il cemento Portland, anziché con la calce, è dovuta alla fortunata circostanza che il cemento Portland, a contatto con l’acqua d’impasto, libera progressivamente la calce, che diventa quindi disponibile per attivare l’indurimento della pozzolana. Vale la pena subito di precisare che nella miscela di cemento Portland-pozzolana è indispensabile rispettare un certo proporzionamento tra i due ingredienti (almeno 40-50% di cemento Portland) affinché si liberi un’adeguata quantità di calce per attivare la pozzolana.

Maggiore è la reattività della pozzolana, minore deve essere la sua percentuale di aggiunta al cemento. Ciò può essere controllato attraverso il cosiddetto saggio di pozzolanicità consistente nel valutare se una soluzione acquosa in contatto con il cemento rimane soprassatura oppure insatura in idrossido di calcio. La soprassaturazione in calce è provocata dall’idratazione del C_3S contenuto nel clinker, e la pozzolanicità di un materiale può essere valutata dalla riduzione della concentrazione della calce nella fase acquosa al di sotto della solubilità del $Ca(OH)_2$ tenuto anche conto del contenuto di alcali (soprattutto Na e K) che abbassano la solubilità dell’idrossido di calcio. Se un materiale di scarsa attività pozzolanica viene aggiunto al cemento Portland al fine di ottenere un cemento pozzolanico, è necessario, perché il saggio di pozzolanicità risulti positivo, che il materiale pozzolanico sia aggiunto in rilevanti proporzioni e che conseguentemente il cemento Portland sia presente in percentuali relativamente modeste. Di conseguenza, la resistenza meccanica di un simile cemento risulterebbe molto bassa sia alle brevi che alle lunghe stagionature, e sarebbe pertanto escluso dalla commercializzazione per insufficiente resistenza meccanica.

Se invece la pozzolana che si utilizza ha una buona reattività, il cemento pozzolanico assume proprietà notevolmente apprezzate in fase di lavorazione, di messa in opera e di proprietà a lungo termine. Ad esempio, esso sviluppa un calore d’idratazione più basso del cemento Portland, per effetto del ridotto quantitativo di clinker responsabile dell’effetto termico^(2,15). Pertanto i cementi pozzolanici sono molto utilizzati nei lavori effettuati in climi caldi, soprattutto se si tratta di strutture in calcestruzzo di grande mole (dighe, platee di fondazione di grosso spessore, ecc.). Le resistenze meccaniche sono dunque leggermente inferiori a quelle del cemento Portland alle brevi stagionature, soprattutto nei climi più freddi. Tuttavia, alle lunghe stagionature, le resistenze meccaniche dei manufatti preparati con cemento Portland o pozzolanico tendono ad avvicinarsi, mentre nell’arco degli anni si osserva

addirittura un indurimento ulteriore del cemento pozzolanico rispetto al Portland, come mostrato qualitativamente in Figura 1.6⁽²⁾.

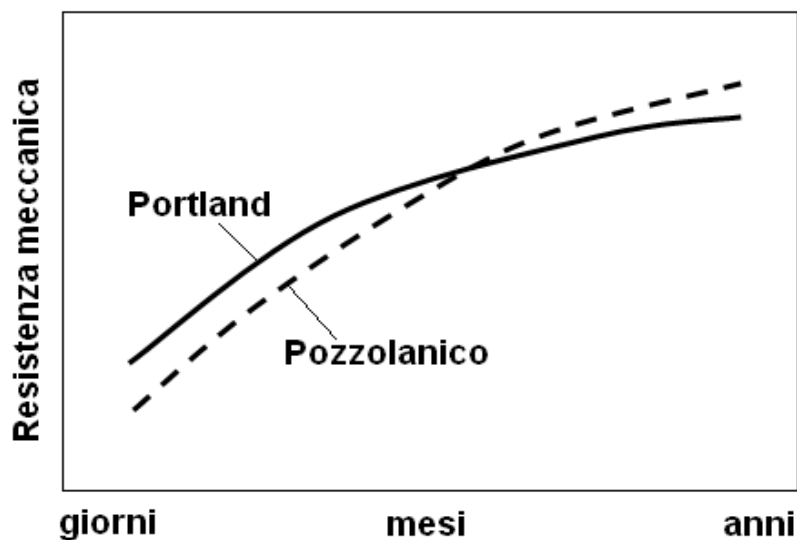


Figura 1.6: Andamento schematico della resistenza meccanica del cemento Portland e di quello pozzolanico nel tempo.

Un'altra caratteristica fondamentale del cemento pozzolanico è la sua alta resistenza chimica agli agenti aggressivi come l'azione dilavante dell'acqua in generale, l'azione di solfati, anidride carbonica e la penetrazione dei cloruri. Questo permette di ottenere una migliore protezione dei ferri di armatura particolarmente apprezzata nelle opere in calcestruzzo armato destinato alle opere stradali o autostradali esposti in inverno ai sali disgelanti contenenti cloruro.

Inoltre la pozzolana conferisce al calcestruzzo fresco una elevata consistenza e questo permette di evitare la separazione degli aggregati grossi (ghiaia e pietrisco) dall'impasto, ovvero la "segregazione", la quale è assai dannosa e provoca la formazione di un impasto fresco non utilizzabile.

Il cemento pozzolanico presenta dunque, rispetto al cemento Portland, un minor calore d'idratazione, ed in generale una più alta resistenza agli agenti aggressivi e alla segregazione, mentre tutte le altre proprietà connesse direttamente o indirettamente con la resistenza meccanica risultano leggermente inferiori alle brevi stagionature ed eguali o leggermente superiori alle lunghe stagionature.

1.3 Gli additivi

1.3.1 Introduzione agli additivi e loro tipologie

Gli additivi per il calcestruzzo sono prodotti sia di natura organica che inorganica e vengono aggiunti, in bassa concentrazione, alla miscela che costituisce il calcestruzzo, allo scopo di modificarne e migliorarne le proprietà. Essi costituiscono un ingrediente che, nella moderna tecnologia del conglomerato cementizio, entra sempre più spesso nella composizione del materiale.

Gli additivi sono impiegati per il miglioramento delle prestazioni del calcestruzzo allo stato fresco e/o indurito senza modificarne la composizione. Le proprietà che si intendono modificare sono molteplici; a tale scopo sono stati sviluppati e sono comunemente usati una vasta gamma di additivi classificati in base all'azione che svolgono a contatto con il calcestruzzo.

Questa classificazione può essere schematizzata come segue ^(1,3):

- Additivi che modificano la reologia degli impasti freschi; tra i quali si hanno i riduttori d'acqua, definiti come fluidificanti e superfluidificanti;
- Additivi che modificano la presa e l'indurimento: questa classe d'additivi è suddivisa in additivi acceleranti e ritardanti;
- Additivi che modificano il contenuto d'aria del calcestruzzo fresco e indurito, denominati aeranti;
- Additivi speciali: inibitori della reazione alcali-aggregati, inibitori della corrosione, coadiuvanti di pompaggio, idrorepellenti;
- Additivi di tipo inorganico (aggiunte minerali) come: pozzolane, ceneri volanti, fumo di silice e loppa d'altoforno.

Gli additivi riduttori d'acqua sono di natura organica e la loro struttura e il meccanismo d'azione verranno descritti nel paragrafo successivo.

Gli additivi acceleranti hanno la proprietà di aumentare il grado d'idratazione del cemento alle brevi stagionature in modo da accorciare i tempi di presa (acceleranti di presa) o di incrementare la resistenza meccanica nei primi giorni (acceleranti di indurimento) soprattutto nei climi invernali.

Gli additivi ritardanti, invece, hanno la funzione di ridurre il grado di idratazione del cemento con lo scopo di rallentare il fenomeno di presa della pasta di cemento, per conservare più a lungo la lavorabilità dell'impasto in calcestruzzo e consentirne il trasporto e la messa in opera, soprattutto quando le temperature esterne sono elevate.

Gli additivi aeranti fanno in modo che micro bolle d'aria vengano incorporate nella miscela di calcestruzzo diventando parte della matrice stessa. Il calcestruzzo indurito resisterà meglio ai cicli di gelo e disgelo in quanto l'acqua contenuta nei pori della pasta indurita di cemento sarà

libera di solidificare (con espansione di volume) e di liquefare più volte all'interno dei pori stessi, senza però causare danni di fessurazione alla struttura del calcestruzzo.

Gli additivi minerali sono materiali di tipo inorganico che vengono aggiunti alla miscela di calcestruzzo, spesso in sostituzione di parte del cemento e delle parti fini degli aggregati, per impartire specifiche proprietà al calcestruzzo fresco.

1.3.2 Additivi riduttori d'acqua e meccanismo d'azione

Gli additivi fluidificanti e superfluidificanti, oggetto di questo studio, sono definiti come quei prodotti che, aggiunti ad un impasto cementizio a pari rapporto in peso acqua/cemento (a/c) ne aumentano la lavorabilità ottenendo così una pasta di cemento più fluida, oppure consentono di ridurre l'acqua di impasto (minore rapporto a/c) a pari lavorabilità. In tal senso, i fluidificanti possono essere intercambiabilmente chiamati con il termine di riduttori d'acqua. Tale tipologia di additivi è capace di adsorbirsi sui granuli di cemento anidro; in tal modo, le particelle di cemento, che normalmente tendono ad agglomerarsi a causa di forze elettrostatiche, vengono disperse e separate nell'acqua di impasto.

Il rapporto acqua/cemento, citato in precedenza, stabilisce l'efficacia di tale classe di additivi e di conseguenza la percentuale di riduzione di acqua è calcolata come:

$$\frac{\left[\left(\frac{a}{c}\right) \text{ senza additivo} - \left(\frac{a}{c}\right) \text{ con additivo}\right]}{\left(\frac{a}{c}\right) \text{ senza additivo}} \cdot 100$$

A seconda di tale capacità di riduzione d'acqua, in base alla normativa UNI EN 934-2, un additivo viene definito:

- fluidificante, con riduzione del rapporto a/c dal 5% al 12%
- superfluidificante, con riduzione del rapporto a/c dal 12% al 20%
- iperfluidificante, con riduzione del rapporto a/c dal 20% al 35% (non normato)

Dal punto di vista chimico, i riduttori d'acqua sono sostanze polimeriche e possono essere di origine naturale o sintetica. Il principale additivo di derivazione naturale è il lignin-solfonato che è un sottoprodotto della lavorazione del legno. Gli additivi sintetici si possono suddividere in additivi disperdenti 'classici' o di 'prima generazione' e additivi di 'nuova generazione'. I disperdenti classici si ottengono per reazione di policondensazione e i principali sono il beta-naftalen-solfonato condensato con formaldeide e la melammina solfonata condensata con formaldeide.

Il meccanismo d'azione di questi additivi si basa sulla dispersione delle particelle di cemento, ovvero sulla capacità di queste ultime, poste in acqua, di essere soggette a diversi tipi di forza a seconda delle loro dimensioni; la forza di gravità prevale con particelle medio grandi,

mentre le particelle molto piccole come i granuli di cemento (10-100 micron) sono soggette a forze di Van der Waals.

Gli additivi disperdenti ‘classici’ sono formati da una catena rigida sulla quale sono presenti i gruppi funzionali carichi negativamente. In Figura 1.7 è raffigurato in tre fasi differenti il processo d’adsorbimento: queste sostanze, una volta aggiunte, all’impasto vengono adsorbite sulla superficie dei granuli di cemento e, in questo modo, le particelle risultano cariche negativamente (fase 1); la dispersione si ha grazie ad una repulsione elettrostatica (fase 2), ma con il passare del tempo, le forze repulsive diminuiscono di intensità a causa della formazione dei prodotti della reazione di idratazione del cemento e di granuli tenderanno ad unirsi in agglomerati più grossi (fase3).

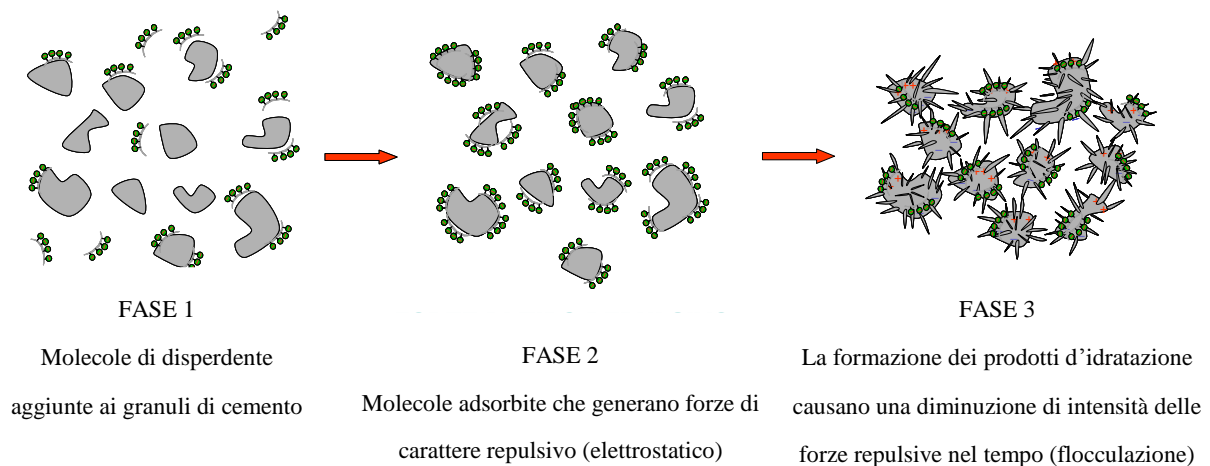


Figura 1.7: Meccanismo d’azione di un superfluidificante classico.

Gli additivi di ‘nuova generazione’, che sono polimeri a base di carbossilato etere, si differenziano dai precedenti per il particolare meccanismo d’azione.

Attraverso tali polimeri, conosciuti anche come ‘polimeri a rilascio progressivo’, la dispersione avviene sia per repulsione elettrostatica sia per ingombro sterico; le molecole di policarbossilato etere, infatti, sono costituite da una catena principale flessibile con gruppi funzionali carichi negativamente che permettono l’adsorbimento sulla superficie dei granuli di cemento e da lunghe catene laterali idrofile che accrescono la repulsione, e quindi la dispersione. A causa della flessibilità della catena principale, in soluzione le molecole di questi polimeri si presentano in due forme: una aperta ed una chiusa (Figura 1.8).



Figura 1.8: Rappresentazione della molecola in forma aperta con raffigurate in rosso le catene laterali ed in nero la catena principale flessibile con i gruppi carichi negativamente (a); Molecola rappresentata in forma chiusa (b).

Nel meccanismo d'azione di questa classe di additivi (illustrato in Figura 1.9), parte delle molecole si adsorbe sulla superficie delle particelle di cemento anidro e, attraverso la repulsione combinata dovuta al contributo elettrostatico e sterico, garantisce una dispersione immediata dei granuli. Successivamente, l'instaurarsi di un ambiente acquoso fortemente alcalino, dovuto alla dissoluzione di parte dei sali basici presenti nel cemento, consente l'apertura progressiva delle molecole che inizialmente si trovavano nella forma chiusa, le quali ripristinano continuamente la dispersione iniziale e mantengono la fluidità e la lavorabilità nel tempo del sistema (Figura 1.9).

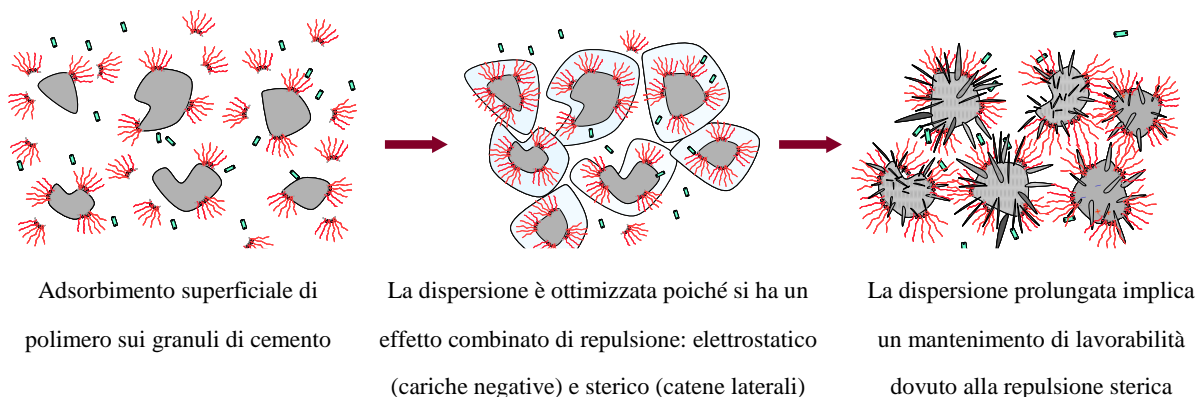


Figura 1.9: Meccanismo d'azione di un superfluidificante a rilascio progressivo

Senza l'impiego di additivi, la formazione di dipoli indotti sulla superficie dei granuli di cemento, crea delle attrazioni elettrostatiche tra le particelle che, dallo stato di dispersione, passano alla flocculazione; si formano pertanto degli agglomerati di granuli di cemento, favoriti successivamente anche dalla formazione in superficie dei prodotti di idratazione, con notevole perdita di fluidità.

Un ulteriore vantaggio offerto da questa tipologia di polimeri è la possibilità di poter variare le loro proprietà combinando diversi parametri come la lunghezza della catena carbossilica principale o di quelle laterali ed il rapporto tra gruppi carbossilici carichi e le catene laterali

stesse, ottenendo così modifiche mirate a migliorare la capacità di riduzione d'acqua, il mantenimento di lavorabilità oppure lo sviluppo delle resistenze meccaniche del calcestruzzo^(4,5)

Capitolo 2

Metodi e strumenti d'analisi

2.1 Analisi dei cementi

Le analisi chimiche complete sui cementi sono state ottenute secondo il metodo riportato in normativa UNI EN 196-2, che regola le modalità analitiche da seguire.

Gli ioni solubili sono stati determinati miscelando cemento e acqua in proporzioni opportune e analizzando la “pore solution” ottenuta dopo filtrazione tramite cromatografia ionica, utilizzando un ICAP Spectrometer 6000 SERIES (Figura 2.1); tale metodologia permette la separazione degli ioni in modo da poter successivamente effettuare determinazioni sia qualitative sia quantitative.



Figura 2.1: Cromatografo ionico ICAP Spectrometer 6000 SERIES

La dimensione media delle particelle dei diversi cementi, invece, è stata ricavata dalla granulometria laser RODOS/M equipaggiata con un sensore HELOS/BF di lunghezza d'onda pari a 632.8 nm (Figura 2.2). Questo strumento sfrutta il principio della diffrazione della luce e la teoria di Fraunhofer che idealizza alcune proprietà intrinseche delle particelle stesse così da poter ridurre al minimo il numero di variabili. Tale teoria assume che le particelle siano perfettamente sferiche, in costante movimento casuale, che abbiano un diametro maggiore della lunghezza d'onda del raggio per non indurre ad interferenza, e che non presentino porosità ed opacità; in questo modo il raggio laser che urta le particelle non viene influenzato da anomalie dovute alla particolarità di queste.



Figura 2.2: Granulometro laser RODOS/M con sensore HELOS/BF

Il modello di diffrazione laser si ottiene quando le particelle passano attraverso il fascio luminoso diffondendo la luce ad un angolo che è correlato alla loro dimensione: particelle grandi diffondono la luce con angoli di scattering (diffusione) stretti e ad alta intensità, mentre le particelle piccole con angoli più ampi ed a bassa intensità. Dalla misura primaria del sistema di diffrazione laser, e cioè la cattura di tutta la luce diffusa dalle particelle che si stanno analizzando, è quindi possibile determinare il diametro medio e di conseguenza tracciare il grafico della distribuzione particellare.

2.2 Test di pozzolanicità

La prova di pozzolanicità dei cementi utilizzati nel presente lavoro di tesi è stata effettuata per valutare il contenuto di pozzolana presente in un cemento, secondo la normativa UNI EN 196-7 che regola la modalità di svolgimento del test.

Il cemento pozzolanico ha la caratteristica di contenere una notevole quantità di silice (SiO_2) in forma amorfa e quindi assai reattiva, a differenza di un normale cemento Portland che non contiene pozzolana. La silice reagisce con lo ione Ca^{2+} derivante dalla parziale dissoluzione del calcio idrossido ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) per dare il prodotto di reazione denominato sinteticamente C-S-H, dove C= CaO , S= SiO_2 ed H= H_2O .⁽¹³⁾ La reazione in oggetto si può dunque esprimere come segue:



Con la formazione del C-S-H, che fornisce le proprietà leganti al calcestruzzo, si ha una sensibile diminuzione della concentrazione di Ca^{2+} in soluzione, poiché esso viene “fissato” sotto forma di silicati: nel caso di un cemento pozzolanico la reazione è favorita dalla grande

quantità di silice reattiva presente, mentre per un cemento non pozzolanico essa è molto meno accentuata e la concentrazione di ioni Ca^{2+} risulta molto maggiore.

Il saggio di pozzolanicità, quindi, si basa sulla reazione espressa precedentemente; attuando una misura della concentrazione di ione calcio in soluzione dopo un determinato periodo di miscelazione tra cemento e acqua, regolato dalla normativa UNI EN 196-3, e confrontando questo valore con la quantità di ione calcio necessaria a saturare una soluzione della stessa alcalinità, si ha la conferma se un cemento contiene pozzolana o meno.

2.3 Prove reologiche in minislump

La reologia è la scienza che studia lo scorrimento e la deformazione della materia ed essa si applica molto bene alle paste fresche di cemento che sono deformabili e capaci di scorrere. Le prove reologiche in pasta di cemento (minislump) hanno quindi lo scopo di valutare la fluidità della miscela Acqua - Cemento - Additivo variando il tipo di additivo impiegato, in modo da trarre conclusioni per quanto riguarda la capacità di riduzione d'acqua dei vari tipi di polimero immessi nella pasta di cemento.

La prova di fluidità si effettua su una superficie di plexiglass preventivamente 'disarmata', ovvero oleata, così da rendere minime le forze d'attrito tra la pasta di cemento e la superficie stessa; in questo modo si rendono responsabili della fluidità solamente gli ingredienti della pasta. Su di essa si pone un tronco di cono standard metallico (diametro interno inferiore 40mm, diametro interno superiore 20mm, altezza 60mm) anch'esso oleato al suo interno.

Per la realizzazione della pasta, invece, si miscelano cemento, acqua e additivo per un tempo determinato a seconda delle scelte operative, si versa il tutto nel cono fino all'estremità superiore di questo (Figura 2.3 a) e lo si alza; si forma così un disco di pasta di cemento del quale si misura il diametro (Figura 2.3 b).



Figura 2.3: 'Minislump Test' su pasta di cemento: fase di riempimento del cono (a) e suo sollevamento (b).

Dal rapporto acqua/cemento delle prove con l'additivo e senza additivo (prova in bianco) si determina la riduzione di acqua indotta dall'additivo. Per avere una buona comparazione tra i diversi additivi si è scelto di variare la quantità di acqua, in modo da ottenere un diametro del disco di pasta di cemento costante e pari a $\Phi=150\text{mm} \pm 2\text{mm}$, mantenendo costanti la quantità di cemento e di additivo. Variare la quantità d'acqua presente in soluzione ha permesso una misura diretta della riduzione d'acqua dovuta all'azione dell'additivo. La percentuale in peso di additivo puro rispetto al cemento è stata mantenuta costante e pari allo 0,2%.

2.4 Prove di adsorbimento tramite TOC (Total Organic Carbon)

Le prove di adsorbimento sono state effettuate con lo strumento TOC-V Shimadzu (Figura 2.4) con l'obiettivo di determinare la quantità di polimero che viene adsorbita dal cemento.



Figura 2.4: autocampionatore ASI-V e analizzatore TOC-V Shimadzu

La procedura prevede la miscelazione del cemento e di una soluzione a concentrazione nota di acqua e additivo, per un tempo stabilito e la successiva filtrazione sotto vuoto della miscela ottenuta. La soluzione che si ottiene dopo filtrazione (pore solution) viene poi analizzata per la determinazione del carbonio organico in essa presente, dovuto alla presenza di additivo superfluidificante non adsorbito sul cemento.

La quantità di polimero adsorbito sul cemento viene successivamente determinata dalla differenza tra il carbonio organico originariamente contenuto nella soluzione di acqua e additivo e la quantità rilevata nella soluzione filtrata dalla pasta di cemento.

L'analisi si divide in due momenti:

1 – Misura del carbonio totale (TC): l'iniettore introduce un volume noto (massimo 100 μl) di campione nel tubo di combustione, nel quale avviene l'ossidazione di tutto il carbonio presente a CO_2 . Nel tubo è presente il catalizzatore, platino supportato su allumina, ed è riscaldato ad una temperatura di 650°C.

I gas di combustione, trasportati da un flusso di azoto (150 mL/min), vengono successivamente raffreddati e disidratati, prima di arrivare al rivelatore ad infrarossi, selettivo

per la CO₂. Il segnale di output dello strumento genera dei picchi la cui area è proporzionale alla concentrazione di CO₂. Il risultato, espresso in ppm di carbonio, viene determinato automaticamente interpolando le aree su delle rette di taratura in memoria al software.

2 – Misura del carbonio inorganico (IC): 2 µl di campione vengono iniettati e fatti gorgogliare in una soluzione di acido fosforico che decompone soltanto il carbonio inorganico (non dovuto all'additivo). La CO₂ che si forma viene determinata di nuovo attraverso l'analizzatore infrarosso.

La misura del carbonio organico totale (TOC) si ottiene per semplice differenza tra i due valori:

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC}$$

2.5 Prove in malta plastica

Per quanto concerne la valutazione di un additivo, la prova in malta rappresenta lo stadio intermedio tra la preliminare prova in pasta di cemento (minislump) e la prova in calcestruzzo. Il vantaggio di tale prova, rispetto al minislump, è il fatto di aggiungere informazioni utili per delineare in modo più completo l'azione che svolge l'additivo a contatto con il cemento; tale test, infatti, non si limita alla valutazione della capacità di riduzione d'acqua indotta dall'additivo, bensì permette di svolgere analisi anche sul mantenimento della lavorabilità. I test in malta possono essere considerati come prove in minislump su più ampia scala con gli accorgimenti che tra gli ingredienti della miscela vi è anche della sabbia e che il mescolamento non viene più effettuato a mano, ma tramite una maltiera (Figura 2.5a).

Per tali prove è stata utilizzata la sabbia normalizzata (secondo la normativa UNI EN 196-1), che fornita in sacchi pesati, viene aggiunta attraverso la tramoggia alla miscela in modo che il rapporto sabbia/cemento sia di 3:1. La quantità d'acqua è stata mantenuta costante per tutte le prove mentre è stato variato il dosaggio dei diversi additivi in modo da avere sempre la stessa fluidità iniziale nella malta.

Nella maltiera si aggiungono cemento, acqua e additivo nelle quantità prestabilite mescolando secondo la normativa UNI EN 196/1. Una volta terminata la mescolazione, si pone un cono metallico, di proporzioni standard (diametro interno inferiore 100mm, diametro interno superiore 70mm, altezza 60mm), su di una tavola a scosse e si versa l'impasto fino al livello della base superiore (Figura 2.5b). Il cono viene poi rimosso manualmente e si attua una prima misurazione dello spandimento (flow statico), mentre la seconda misurazione viene effettuata una volta che la tavola è stata sottoposta a 15 scosse in 15 secondi (in accordo con la normativa UNI EN 413-2) (Figura 2.5c). Quest'ultimo valore viene registrato come flow dinamico ed è quello di maggior rilievo in quanto simula meglio del primo le condizioni di messa in opera e compattamento del calcestruzzo.

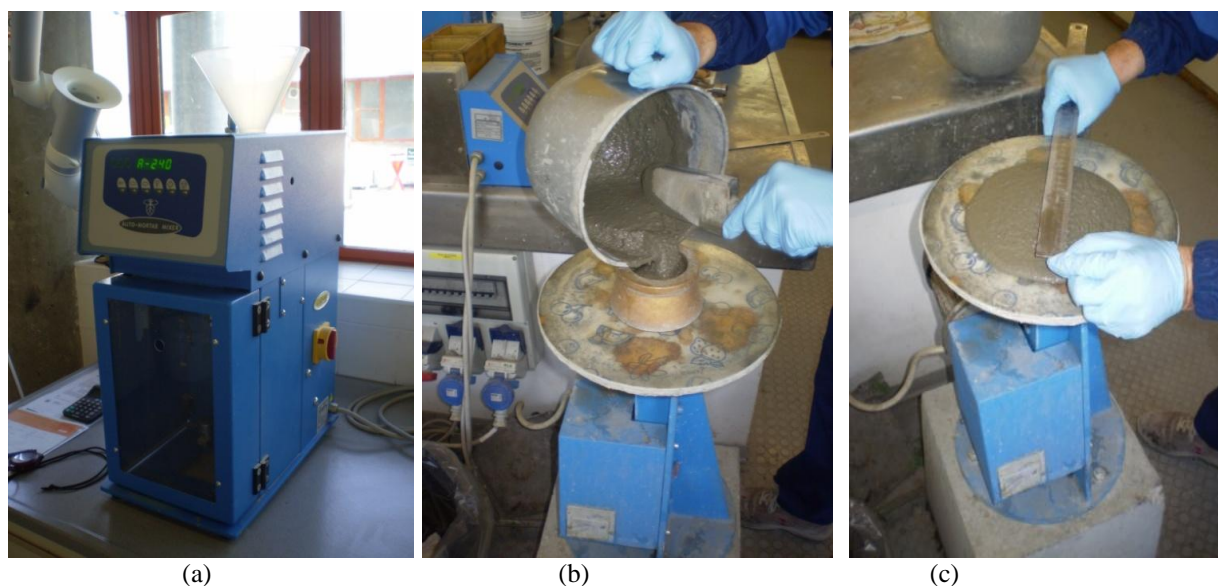


Figura 2.5: (a) Maltiera; (b) Fase di immissione della malta nel cono posto sulla tavola a scosse; (c) Misura dello spandimento.

Lo spandimento viene espresso come differenza tra il diametro ottenuto (slump) ed il diametro interno inferiore del cono (convenzionalmente lo spandimento viene espresso in percentuale in quanto il diametro interno inferiore del cono è di 100mm):

$$\text{Spandimento} = \text{Diametro slump(mm)} - \text{Diametro cono(mm)}$$

Per quanto riguarda il mantenimento di lavorabilità si ha una valutazione effettuando la prova di spandimento dopo aver posto la malta in stufa termostata a 30°C per un tempo stabilito, così da ridurre i tempi di lavorabilità; in questo modo, a tale temperatura, l'acqua non ancora legata al cemento evapora e la miscela, impoverita in umidità, risente di minor fluidità.

2.6 Prove in calcestruzzo

Lo stesso principio utilizzato nelle prove in malta plastica viene applicato nelle prove in calcestruzzo. Queste prove simulano in modo più accurato e preciso la situazione reale di utilizzo degli additivi superfluidificanti in cantiere, poiché si utilizzano anche gli aggregati grossi, come il pietrisco e la ghiaia. Per eseguire questi test è necessario utilizzare notevoli quantità di materiali, pertanto è necessario ottimizzare il numero di prove in modo da confermare i risultati ottenuti in malta e in minislump, evitando il consumo di eccessive quantità di cemento ed aggregati.

Lo scopo di tali prove è di nuovo la misura della fluidità iniziale e del mantenimento di lavorabilità. Il metodo di misura più comune è quello dell'abbassamento al cono di Abrams,

noto anche come 'Slump test': esso deve il suo successo alla semplicità, alla rapidità ed al basso costo che lo contraddistinguono.

Una volta creato l'impasto fresco mediante miscelatrice ad asse verticale, secondo la normativa UNI EN 11041, si versa in un tronco di cono di dimensioni standard (altezza 30cm, diametro inferiore 20cm e diametro superiore 10cm) posto su di una superficie metallica. Il cono viene riempito fino all'estremità superiore, viene sollevato e successivamente si attua una misura (in cm) dell'abbassamento (slump) del calcestruzzo, dovuto al proprio peso, rispetto all'altezza iniziale del cono stesso (come stabilito dalla normativa UNI EN 12350-2 che regola anche la modalità di esecuzione della prova) (Figura 2.5). Per quanto riguarda il mantenimento di lavorabilità, si ripete la prova dopo 30 minuti misurando nuovamente lo slump ottenuto.

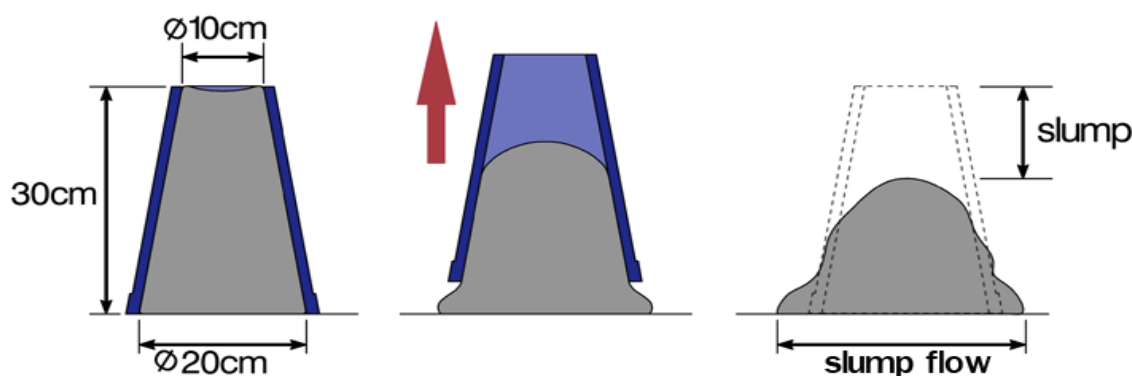


Figura 2.5: Rappresentazione schematica delle fasi della prova in calcestruzzo, dal riempimento del cono Abrams alla misurazione dell'abbassamento o slump.

A seconda del valore riscontrato si effettua una classificazione dell'impasto tramite le tabulazioni da letteratura definite dalla norma UNI EN 206 (Tabella 2.1):

Classificazione	Slump(mm)	Denominazione corrente
S1	10-40	Umida
S2	50-90	Plastica
S3	100-150	Semifluida
S4	160-210	Fluida
S5	≥ 220	Superfluida

Tabella 2.1: Classificazione del calcestruzzo fresco a seconda del valore di slump misurato (in mm).

Lo slump compreso tra i valori di 22cm e 23cm, caratterizzante i calcestruzzi come prodotti fluidi e superfluidi, è stato il riferimento di tutte le prove svolte⁽¹⁰⁾.

Capitolo 3

Presentazione dei risultati e discussione

3.1 Materie prime e analisi dei cementi

Le materie prime utilizzate nelle diverse prove sperimentali sono state le seguenti:

- 5 cementi di natura pozzolanica (denominati CEM1, CEM.2, CEM3, CEM4, CEM5)
- 12 additivi (denominati PCE.1, PCE.2, PCE.3, PCE.4, PCE.5, PCE.6, PCE.7, PCE.A, PCE.B, PCE.C, PCE.D, PCE.E)

Per la caratterizzazione dei cementi è stata necessaria, oltre all'analisi chimica, anche una ricerca del luogo d'origine dei diversi leganti in modo da risalire agli stabilimenti di produzione e quindi alla tipologia di pozzolana che essi usano. Elaborando queste due informazioni è stato possibile dare una spiegazione più esaustiva alla loro reattività.

Nella tabella seguente (Tabella 3.1) è riportata l'analisi chimica completa dei cementi; la concentrazione dei vari metalli e dello zolfo è espressa per convenzione sotto forma di ossidi. Inoltre è stata valutata la percentuale in peso di perdita al fuoco (P.F.) e di residuo insolubile (R.I.), ovvero la percentuale di solido che non si scioglie in seguito all'attacco con acidi. Vengono riportate le analisi della concentrazione degli ioni solubili mettendo a contatto il cemento con acqua (ione potassio, sodio e solfati). Infine sono elencati i risultati delle analisi granulometriche espressi come X_{50} e X_{90} : con tali simboli si vuole indicare il diametro (in μm) dei fori di un ipotetico setaccio necessario per far passare rispettivamente il 50% e il 90% in peso del cemento. Un valore elevato di X_{50} e X_{90} identifica un cemento con una granulometria elevata.

Cemento	Analisi chimica											Ioni solubili			Granulometria RX	
	% P.F.	% SiO ₂	% CaO	% MgO	% Fe ₂ O ₃	% Al ₂ O ₃	% Na ₂ O	% K ₂ O	% SO ₃	% R.I.	% CaO libero	% K ⁺	% Na ⁺	% SO ₄ ⁺	X ₅₀ (μm)	X ₉₀ (μm)
Italcementi IV/A 32.5	3,03	27,95	49,46	3,02	4,50	7,40	0,74	0,93	2,94	17,21	0,53	0,29	0,06	0,33	17,42	52,49
Colacem IV/B 32.5	4,00	30,60	43,74	1,87	4,07	9,40	0,64	1,65	2,81	20,29	0,49	0,33	0,05	0,39	17,37	50,89
Barbetti IV/A 42.5	2,37	25,57	52,80	1,57	3,10	8,30	0,38	1,53	2,60	12,20	0,56	0,60	0,09	0,66	16,88	49,77
Lafarge IV/N 32.5	4,80	28,52	47,10	2,40	3,47	7,90	0,35	0,44	3,65	16,69	3,22	0,15	0,11	0,25	20,25	55,70
Mose IV/B-P 32.5	2,36	29,73	45,17	2,60	5,26	9,00	0,56	2,14	2,43	15,90	0,84	0,38	0,08	0,45	11,58	43,58

Tabella 3.1: Risultati delle analisi chimico-fisiche sui cementi.

Prima di affrontare la discussione, è utile chiarire, come già esposto in precedenza, la difficoltà di poter prevedere la reattività di questa tipologia di cementi dovuta essenzialmente alla presenza di pozzolane molto differenti tra loro per gli svariati contenuti e per lo stato fisico delle stesse: si possono avere pozzolane naturali piuttosto che cementi contenenti ceneri volanti o scarti industriali, oppure stati fisici come quello vetroso e cristallino.

Il CEM1, contenente pozzolana pomice è stato di gran lunga il cemento più problematico nella resa delle prove per la concomitanza di tre fattori presenti. Il basso contenuto di alcali implica un'alta reattività di tipo chimico; questo però è contrastato da una granulometria molto elevata, evidente anche rispetto agli altri cementi analizzati, che ne abbassa la reattività dal punto di vista fisico. Data la disomogeneità del legante, la capacità di questo a reagire con l'acqua ed a generare l'adsorbimento con l'additivo risulta assai poco prevedibile.

A questo, inoltre, è da aggiungere che l'alta percentuale di CaO libera dovuta ad una clinkerizzazione poco efficace ne rialza nuovamente la reattività.

Il CEM2, il CEM3 ed il CEM5, contengono una pozzolana di tipo naturale, ma si ha una concentrazione molto alta (compresa tra il 45% ed il 50%) con un alto residuo insolubile per il primo, mentre per il secondo, caratterizzato da una buona reattività dato il basso contenuto di alcali, si ha una concentrazione media. Il terzo, invece, presenta una concentrazione che varia tra il 25% ed il 30%. Il motivo di questa discrepanza di concentrazione della pozzolana è dovuto alla differenza di categoria di appartenenza in termini di resistenza meccanica; la quantità di molto inferiore di pozzolana del CEM5 rispetto al CEM2, e più in generale in confronto a tutti i cementi in questione, è spiegata infatti da una più alta quantità di clinker che ne accresce la resistenza.

Per quanto riguarda il CEM4, si ha un contenuto di ceneri volanti che ne abbassa inevitabilmente il valore dell'analisi granulometrica.

Queste analisi sono risultate utili per avere una panoramica più dettagliata della composizione delle materie prime in esame ed hanno inoltre dimostrato la difficoltà nella identificazione di un additivo tanto robusto da poter funzionare su tipologie di cemento completamente differenti tra loro.

3.2 Risultati dei test di pozzolanicità

La pozzolanicità viene valutata mediante il confronto tra la concentrazione dello ione calcio, espresso come ossido di calcio, presente nella soluzione acquosa in contatto con il cemento idrato, dopo un determinato periodo di tempo, e la quantità di ione calcio in grado di saturare una soluzione della stessa alcalinità. Il cemento risulta positivo al saggio di pozzolanicità quando il punto riportato sul grafico si colloca al di sotto della curva di concentrazione di saturazione dello ione calcio (espresso come ossido di calcio). La sua distanza dalla curva

stessa, nella direzione parallela all'asse delle ordinate, è direttamente proporzionale alla quantità di materiale pozzolanico.

In seguito vengono riportate, nella Figura 3.1, le concentrazioni di ione idrossile e ione calcio rilevata nelle soluzioni dei diversi sistemi dopo 8 giorni e dopo 15 giorni di mescolazione (indicati rispettivamente con il colore rosso e blu). La solubilità dello ione Ca^{++} dipende dall'alcalinità della soluzione ed in particolare si osserva che:

- tutti i cementi sottoposti al test presentano attività pozzolanica
- il CEM1 conferisce alla soluzione una bassa alcalinità rispetto agli altri
- gli altri cementi hanno attività pozzolanica molto simile

I test confermano quanto ottenuto dalle analisi dei cementi ricalcando la diversità di comportamento del CEM1 causata da una tipologia di pozzolana differente dalle altre.

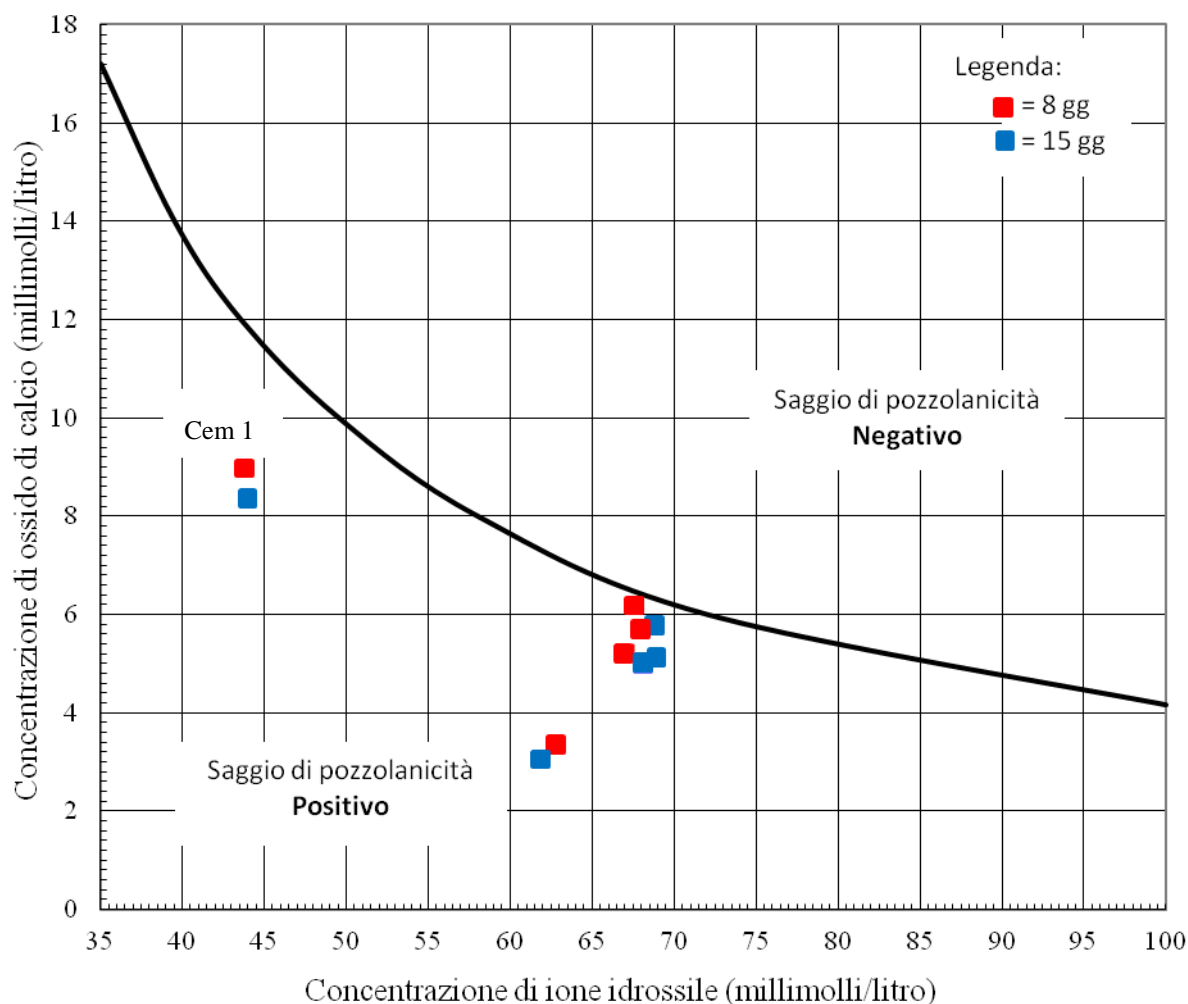


Figura 3.1: Diagramma per la valutazione della pozzolanicità.

3.3 Risultati prove in minislump

I test reologici in minislump permettono di effettuare una valutazione completa delle prestazioni dei vari additivi sui vari sistemi, poiché richiedono l'impiego di ridotte quantità di materiali.

Obiettivo di tali sperimentazioni è quello di evidenziare eventuali problemi di robustezza relativa alla capacità di riduzione d'acqua. Avendo tale informazione si potrà poi procedere con una selezione degli additivi che presentano una certa costanza nel comportamento con i diversi sistemi di pasta di cemento, in modo da cercare conferma di quanto riscontrato anche nelle successive prove in malta e calcestruzzo.

Può essere utile, quindi, richiamare il concetto di "robustezza" in termini di riduzione d'acqua di un additivo: essa può essere definita come la capacità di mantenere lo stesso valore di percentuale di riduzione d'acqua in diversi sistemi, rispetto al "bianco", ovvero alla prova effettuata senza l'utilizzo di additivi.

Un'analisi completa di ogni additivo selezionato sui cinque sistemi pozzolanici ha permesso di evidenziare anomalie nella capacità di ridurre l'apporto d'acqua di uno stesso additivo cambiando tipologia di cemento rispetto al bianco.

Per queste prove si è scelto di utilizzare sia degli additivi riduttori d'acqua sia ritentori di lavorabilità, in quanto spesso, su questi cementi così problematici, i ruoli possano invertirsi. I riduttori d'acqua, caratterizzati da un notevole numero di cariche elettriche negative ed un modesto numero di ramificazioni, presentano una forte predisposizione ad un attacco d'adsorbimento rapido sottraendo, quindi, numerose particelle di cemento all'acqua, che predilige tempi d'adsorbimento più lenti. I ritentori di lavorabilità, invece, hanno un basso numero di cariche e reagiscono più lentamente nel tempo. L'effetto fluidificante è duraturo, grazie anche all'ingombro sterico dato dall'elevato numero di ramificazioni; questo genere di additivi garantisce una buona lavorabilità nei lunghi periodi nonostante si possa presentare un impasto denso e compatto su brevi stagionature.

A seguire viene riportato il grafico corrispondente alle prove effettuate sui cinque cementi (Figura 3.2). In ordinata si hanno i valori dei rapporti acqua/cemento per poter avere un flow di $150\text{mm} \pm 2\text{mm}$ mantenendo fissa la quantità d'additivo (0,2% in peso di attivo), rispetto alla quantità costante di cemento. In ascissa sono visualizzati i nomi dei diversi fluidificanti riportando anche la prova in 'bianco', in modo tale da poter ricavare direttamente i vari effetti di riduzione d'acqua apportati dagli additivi. Le prove sono state effettuate valutando il potere fluidificante di tutti i dodici additivi sui cinque cementi in esame.

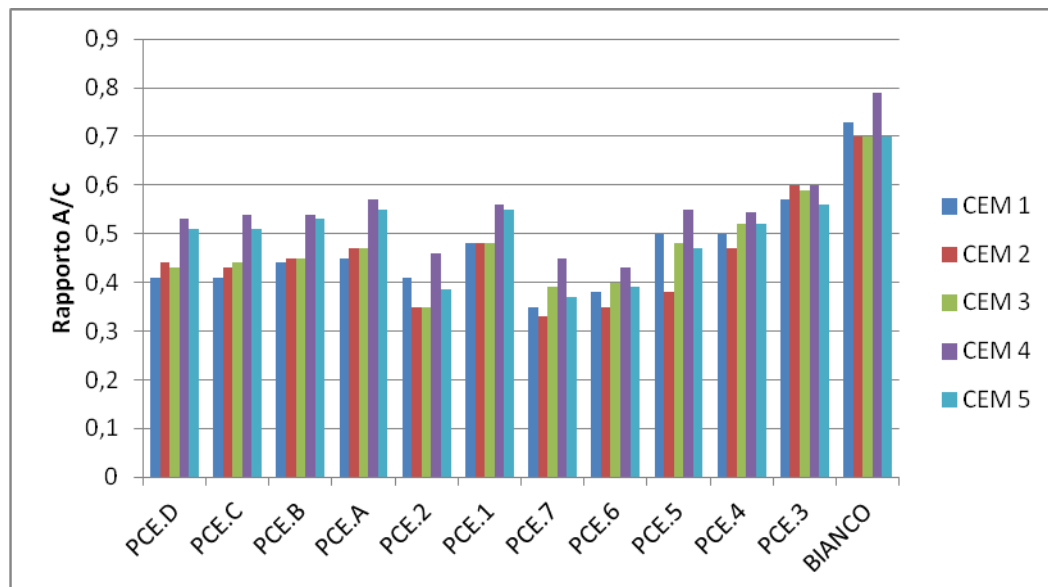


Figura 3.2: Andamento del rapporto A/C per ogni additivo nei diversi cementi.

Dal confronto dei cinque sistemi, l'additivo PCE.7 risulta essere il più prestazionale in termini di riduzione d'acqua mentre il PCE.3 è il meno efficiente; in effetti essi sono rispettivamente un classico riduttore d'acqua ed un classico ritentore di lavorabilità.

I riduttori d'acqua (PCE.2, PCE.6 e PCE.7) hanno una reattività molto accentuata e si rivelano più sensibili al cambiamento di cemento. Ad esempio il PCE.2 risulta essere il miglior riduttore, se impiegato sul CEM.3, mentre si dimostra un riduttore piuttosto mediocre sul CEM.1.

I ritentori di lavorabilità come ad esempio i PCE di sintesi (PCE.A, PCE.B, PCE.C, PCE.D), al contrario, caratterizzati da una reattività iniziale più blanda, si rivelano i più robusti nella riduzione d'acqua presentando un comportamento molto simile nei cinque cementi; essi infatti sono sempre in posizione centrale nei singoli sistemi rispetto agli altri additivi.

Il PCE.1 ha una capacità di riduzione d'acqua mediamente peggiore rispetto ai PCE di sintesi ed il PCE.5 si manifesta poco efficace in tutti i sistemi esaminati eccetto che nel CEM2 in cui esso dà una buona riduzione rispetto al bianco. Esso dunque si rivela essere l'additivo più problematico dal punto di vista della robustezza perché è caratterizzato da una elevata variabilità di prestazione nei diversi sistemi.

3.4 Risultati delle prove di adsorbimento (TOC)

Le prove di TOC permettono di valutare la capacità di adsorbimento dei vari polimeri nel tempo. Questo permette di capire se le anomalie verificate nelle prove di minislump sono dovute a questioni di reattività (adsorbimento) e di accertare le differenze tra gli additivi in esame.

Le prove sono state effettuate considerando tutti gli additivi e prendendo in considerazione i due cementi in cui si riscontravano le maggiori differenze dal punto di vista chimico e prestazionale: il CEM1 ed il CEM2; in questi due sistemi si ha la possibilità di accertare la robustezza manifestata dagli additivi di sintesi e di verificare l'anomalia di prestazione in minislump riscontrata utilizzando il PCE.5.

Nelle figure seguenti (Figura 3.3, Figura 3.4) sono riportati gli adsorbimenti percentuali di tutti i polimeri in esame sul CEM1 dopo 5 e 30 minuti di miscelazione.

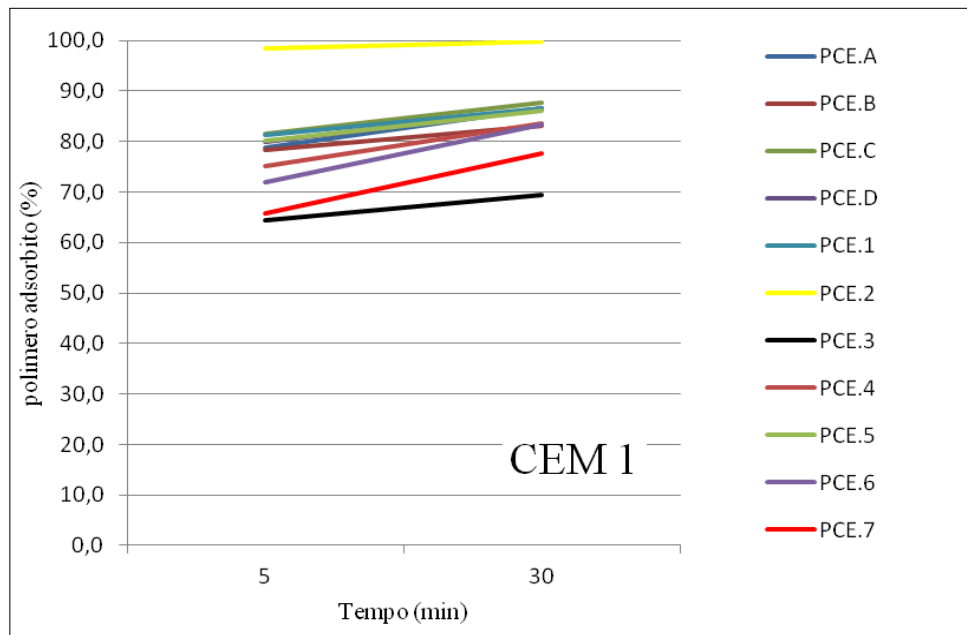


Figura 3.3: Adsorbimento del polimero nel sistema CEM 1.

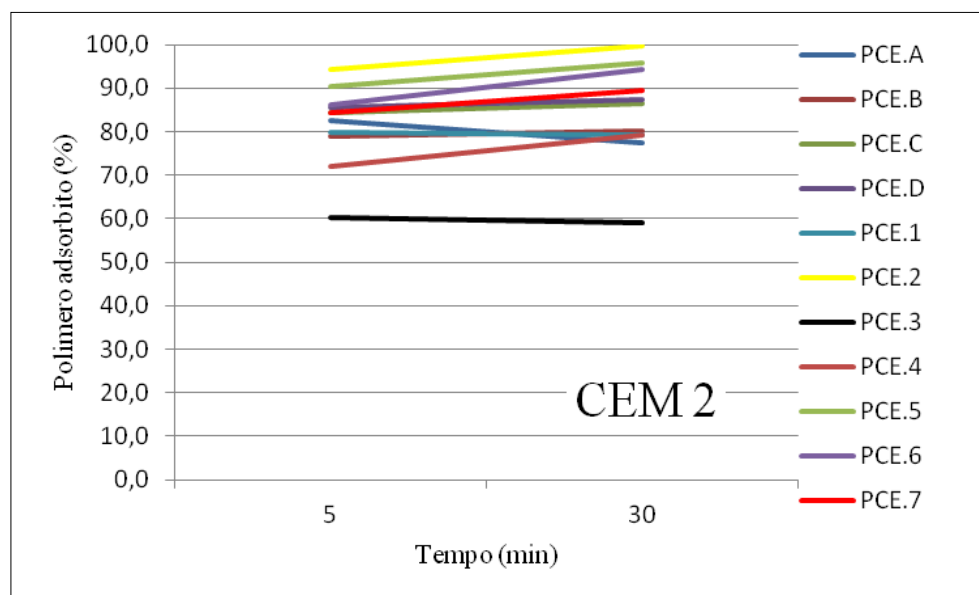


Figura 3.4: Adsorbimento del polimero nel sistema CEM 2.

Dai risultati delle prove si ottengono adsorbimenti mediamente molto alti per tutti gli additivi, ad eccezione del PCE.3, a conferma del fatto che, in accordo con le prove in minislump, esso ha un ruolo da ritentore piuttosto che da riduttore.

Da evidenziare soprattutto la prestazione del PCE.2 che dopo 30 minuti viene adsorbito completamente in entrambi i sistemi; ciò spiega la sua buona prestazione di riduttore l'acqua dimostrata precedentemente nelle prove in minislump.

Queste prove di adsorbimento dimostrano chiaramente, ancora una volta, la criticità dei sistemi pozzolanici. Infatti il PCE1, ad esempio, di norma viene adsorbito su cementi che non contengono pozzolana (ad esempio su cementi al calcare) circa al 20-40% dopo 5 minuti di miscelazione. L'adsorbimento dipende quindi in modo drastico dal cemento, dai suoi componenti secondari e dalle loro caratteristiche chimico-fisiche.

Dagli elevati adsorbimenti riscontrati dopo pochi minuti di miscelazione utilizzando i cementi pozzolanici, è facile ipotizzare che il mantenimento di lavorabilità in malta e calcestruzzo risulti problematico: l'additivo che si adsorbe quasi totalmente ed in un tempo molto breve, in genere è responsabile di una rapida perdita di lavorabilità nel tempo, poiché la sua disponibilità per adsorbimenti successivi risulta praticamente nulla.

Come discusso precedentemente nel capitolo introduttivo, la capacità di un additivo di ridurre l'apporto d'acqua nel sistema cementizio dipende sostanzialmente da due fattori: l'effetto elettronico e l'effetto sterico.

Il primo, dovuto alle cariche presenti nel polimero, è un fenomeno che genera repulsione tra le particelle di cemento una volta che l'additivo viene adsorbito. Dai grafici si può osservare come questo evento sia molto simile per tutti gli additivi in questione, ad eccezione del ritentore di lavorabilità PCE.3 che predilige tempi di adsorbimento più lunghi. Non potendo quindi considerare questa caratteristica come discriminante, si è valutato l'effetto sterico, il quale ha permesso di fornire una spiegazione riguardo le notevoli differenze prestazionali riscontrate nelle precedenti prove in minislump. L'effetto sterico è dovuto alle catene laterali delle molecole di polimero che hanno la funzione di disperdere le particelle di cemento.

Il PCE.7, che si trova nella zona di adsorbimento medio - bassa, ha manifestato una riduzione molto elevata in minislump dovuta essenzialmente al fatto che esso è caratterizzato da catene laterali molto lunghe che generano il fenomeno della dispersione.

Ulteriore conferma si ha confrontando il PCE.2 ed il PCE.7. Tra questi si osservano differenze di adsorbimento pari al 40% sul sistema CEM.1 dopo 5 minuti di mescolazione, tuttavia, come visto in minislump, l'effetto di riduzione d'acqua del PCE.7, che viene adsorbito il 40% in meno, è superiore al PCE.2; questo fenomeno si può spiegare evidenziando il fatto che le catene laterali del PCE.2 sono circa di 1/3 più corte rispetto a quelle del PCE.7, e quindi il suo effetto fluidificante risulta più basso, anche se il suo effetto elettronico di adsorbimento è nettamente maggiore.

In conclusione, l'effetto sterico degli additivi è prevalso sull'aspetto elettronico per quanto riguarda i cementi pozzolanici; nonostante l'analogia elevata capacità di adsorbimento dei diversi campioni (dovuta essenzialmente all'effetto elettronico), nel sistema additivo-pozzolana, si ha una differenza prestazionale decisamente significativa ed attribuibile all'effetto sterico di repulsione indotto dalle catene laterali.

3.5 Risultati prove in malta

Nelle prove in malta, gli effetti apportati dai singoli additivi risultano generalmente attenuati rispetto alle prove in minislump, poichè al sistema acqua-cemento viene aggiunta una notevole quantità di sabbia che funge da inerte e causa un adsorbimento delle molecole di polimero trascurabile rispetto al cemento.

Per le prove sono stati scelti gli additivi che nelle prove precedenti mostravano una maggiore robustezza (PCE.A, PCE.B, PCE.C, PCE.D, PCE.1) e l'additivo più problematico da questo punto di vista (PCE.5) così da accertare quanto dimostrato attraverso le prove in minislump e TOC; i risultati sono stati ottenuti variando il dosaggio degli additivi in modo tale da poter ottenere lo spandimento ottimale $\Phi=120\% \pm 5\%$.

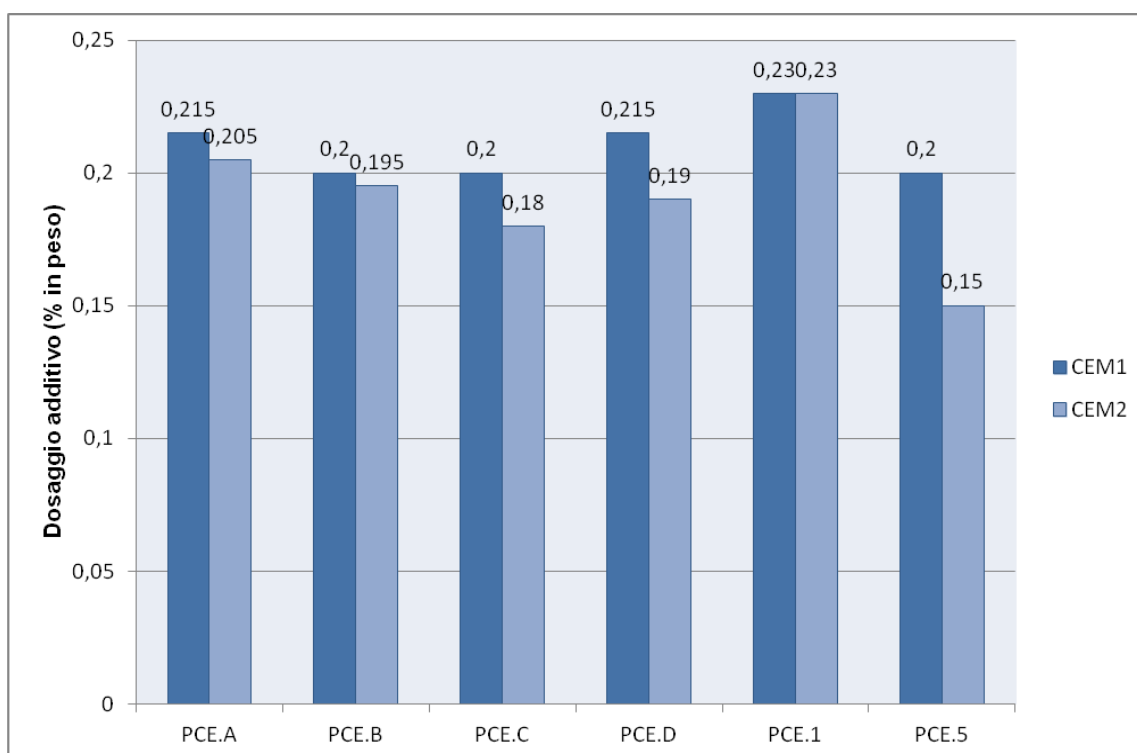


Figura 3.5: Valori di dosaggio percentuale ponderale per i diversi additivi nei due cementi per l'ottenimento dello spandimento ottimale.

Si riportano, per ogni additivo, i valori di dosaggio espresso in percentuale in peso rispetto al cemento 1 e 2, mantenendo costanti tutti gli altri parametri (quantità di cemento, sabbia, acqua, tipo di mescolazione e spandimento) (Figura 3.5).

In generale, per quanto concerne il CEM1 si ha un “appiattimento” rispetto a ciò che si è riscontrato con le precedenti prove in minislump ed in particolare il PCE.5, che in minislump mostrava una capacità fluidificante inferiore, risulta avere un comportamento simile ai PCE di sintesi in termini di riduzione d’acqua; questo risulta coerente con quanto generalmente accade passando dai test in minislump ai test in malta per la riduzione di effetto dell’additivo dovuta alla presenza della sabbia.

Il sistema CEM2, invece, ha una chiara corrispondenza con le prove reologiche in minislump e l’additivo PCE.5 riduce maggiormente l’acqua rispetto agli altri additivi.

È da sottolineare, che un additivo fluidificante deve garantire anche il mantenimento della lavorabilità della miscela cementizia; essa in malta si ha per valori di spandimento non inferiori a $\Phi=80\%$ poiché al di sotto di tale valore l’impasto risulta già non più lavorabile.

Viene riportato, a seguire, il grafico (Figura 3.6) in cui sono espressi i valori di tale proprietà, espressa come spandimento percentuale dopo 30 minuti di reazione, di tutti gli additivi selezionati rispettivamente utilizzando CEM.1 e CEM.2.

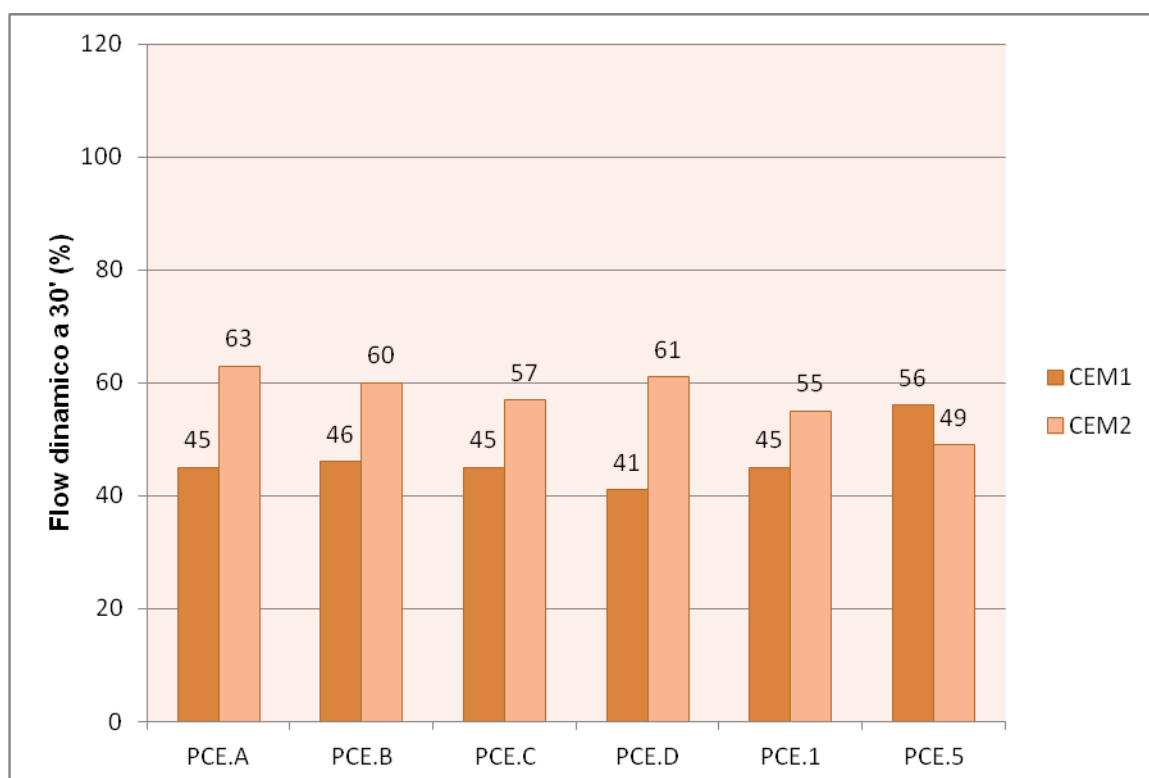


Figura 3.6: Valori dello spandimento dopo 30 minuti per i diversi additivi nei due cementi.

I valori di flow dinamico massimo riscontrato dopo 30min a 30°C è del 63% (PCE.A su CEM.2). Si evince, pertanto, che nessun additivo tra quelli testati risulta un buon ritentore sui sistemi pozzolanici in oggetto e che quindi non è possibile valutare le differenze prestazionali in termini di mantenimento tra i vari additivi effettuando una correlazione tra struttura chimica e proprietà.

I polimeri puri, impiegati su sistemi pozzolanici, mostrano quindi una notevole difficoltà a garantire una buona prestazione combinata di riduzione d'acqua e mantenimento di lavorabilità. Per questo ai clienti che impiegano questa tipologia di materiali, vengono fornite soluzioni combinate di due o più polimeri ed altri additivi (ad esempio dei ritardanti), in modo da avere effetti combinati e una maggiore garanzia di efficacia.

3.6 Risultati prove in calcestruzzo

Il calcestruzzo è il sistema reale sul quale gli additivi vengono impiegati e sul quale devono garantire buone prestazioni. Pertanto sono state effettuate alcune prove per valutare il potere fluidificante dei vari additivi e confermare quanto riscontrato nei test precedenti. Per quanto riguarda il mantenimento di lavorabilità, al contrario, non è stato possibile effettuare prove ulteriori perché la perdita di lavorabilità degli impasti effettuati è visibile fin dai primi minuti, a conferma di quanto osservato nelle precedenti prove in malta.

Per massimizzare la riproducibilità e la confrontabilità dei dati, nelle prove si è mantenuta la stessa composizione in termini di aggregati (mix design) secondo quanto esplicitato nella tabella che segue (Tabella 3.2).

Inoltre si è scelto il sistema CEM.2 in quanto, nelle precedenti prove in malta, si veniva ad evidenziare maggiormente la capacità a ridurre l'apporto d'acqua del PCE.5 rispetto all'appiattimento prestazionale visto nel CEM.1.

Nome composto	Dimensioni (mm)	Quantità in kg per impasto (25 L)	Quantità in kg per impasto (m3)
Sabbia	0 – 4	22.25	890
Pietrisco medio-piccolo	8 – 12	11.25	450
Ghiaia	25	15.00	600
Massa tot aggregati		48.50	1940
Cemento		8.250	330

Tabella 3.2: Mix design dei test in calcestruzzo effettuati con il CEM2.

Vengono riportati in Tabella 3.3 i valori di spandimento ottenuti con il test in calcestruzzo per l'additivo selezionato.

ADDITIVO	SLUMP 5min	SLUMP 30min
Bianco	22 cm	10 cm
PCE.5	21 cm	2 cm

Tabella 3.3: Valori di spandimento nel tempo per i due additivi in confronto alla prova in bianco nel sistema CEM 2.

I risultati dimostrano chiara conferma di quanto riscontrato in precedenza. Lo slump della miscela delle due prove risulta essere circa lo stesso, ma nel caso della prova in bianco viene ottenuto con un rapporto di acqua – cemento pari allo 0,70, mentre nel caso della prova con l’additivo con un rapporto acqua-cemento decisamente più basso e pari a 0,55.

Per quanto riguarda il mantenimento, solamente dopo 30 minuti dall’immissione dell’additivo superfluidificante, si ha una notevole perdita di lavorabilità che comporta uno slump di soli 2cm.

Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi è stato possibile analizzare numerosi additivi superfluidificanti e definire le loro prestazioni su sistemi pozzolanici, in modo valutare la loro “robustezza”. La robustezza è una proprietà di crescente importanza per il mercato dei polycarbossilato-eteri ed è intesa come la capacità dell’additivo di garantire una prestazione costante di riduzione d’acqua e di mantenimento di lavorabilità variando il tipo di cemento.

I cementi pozzolanici sono noti per la loro criticità; spesso si riscontrano problemi nella individuazione di un additivo che abbia una prestazione consistente; lo studio effettuato ha permesso di individuare alcuni dei motivi che causano questo inconveniente e ha dato indicazioni importanti sulla struttura chimica che garantisce una maggiore robustezza del polimero.

Tutti i cementi pozzolanici analizzati si sono rivelati problematici, poiché hanno causato un adsorbimento molto elevato e rapido della maggior parte degli additivi. Questi ultimi mostrano quindi, in questi sistemi, una elevatissima reattività iniziale che può facilitare l’effetto disperdente, ma causa nel tempo una pessima efficienza in termini di mantenimento di lavorabilità. Infatti la criticità è legata al fatto che, quando il cemento comincia ad idratarsi, la disponibilità dell’additivo in miscela è molto scarsa e si verifica rapidamente il fenomeno della perdita di lavorabilità. Questo effetto è stato dimostrato dal confronto tra le prove di adsorbimento e le prove in malta e calcestruzzo dove è stato possibile evidenziare una perdita di fluidità notevole in tempi ristretti.

La robustezza è stata quindi valutata esclusivamente in termini di capacità di riduzione d’acqua. In questo caso, i polimeri che garantiscono una efficienza costante al variare del cemento, sono prevalentemente i ritentori di lavorabilità, ed in particolare i polimeri di sintesi PCE.A, PCE.B, PCE.C, PCE.D. Poiché l’adsorbimento degli additivi è alto, indipendentemente dalla densità di cariche sulla catena principale, l’effetto elettronico perde di importanza e la dispersione è favorita essenzialmente dall’effetto sterico, ovvero dalla presenza di catene laterali, che devono essere il più possibile lunghe e frequenti. Infatti il PCE.7 è molto efficace perché ha un elevato numero di catene laterali lunghe, ed è anche il polimero che mostra l’adsorbimento iniziale più basso.

Infine è stato possibile concludere che i polimeri puri non sono sufficienti a garantire da soli una buona prestazione in termini sia di fluidità iniziale, che di mantenimento di lavorabilità. Sarà quindi oggetto di studi futuri la valutazione della robustezza di sistemi combinati di due o più additivi, in modo da avere effetti sinergici e dunque una maggiore efficacia. Queste valutazioni daranno un contributo notevole all’impiego di additivi superfluidificanti in sistemi pozzolanici, in modo da realizzare manufatti di qualità, utilizzando materiale cementizio di basso impatto ambientale.

Riferimenti bibliografici

1. Rossetti V.A., Il calcestruzzo - materiali e tecnologia
2. Collepardi M., The new concrete
3. Collepardi M., Scienza e tecnologia del calcestruzzo
4. Dott.ssa Magarotto R., Dispense: Il cemento
5. Bye G.C. Portland Cement - Composition, Production and Properties
6. Dott.ssa Torresan I., Dispense: Additivi per il calcestruzzo
7. Cement Technology Roadmap 2009 (presentazione)
8. Green concrete at high content of SCMs (presentazione)
9. Magarotto R., Zeminian N., Tucci I., Effect of the molecular weight of PCE-based superplasticizers on their interaction with different cements
10. Collepardi M., Collepardi S., Troli R., Concrete mix design
11. www.alfatest.net
12. www.wikideep.it imagine
13. Documento contenuto nel prodotto Costruzioni - Leganti idraulici, malte, additivi. Edizione 2007
14. Mantellato S., Market analysis tool (presentazione)
15. ACI Committee 232 - Use of raw or processed natural pozzolans in concrete
16. Nkinamubanzi, Kim, Aitcin – Some key cement factors that control the compatibility between naphthalene – based superplasticizers and ordinary portland cements

Ringraziamenti

Desidero ringraziare la Dott.ssa Irene Tucci per avermi seguito durante tutto il periodo di lavoro e per la sua ampia disponibilità nell'aiutarmi allo svolgimento del lavoro di tesi.

Ringrazio inoltre il gruppo di ricerca per avermi sempre fornito un'adeguata soluzione ad ogni mio problema inerente il progetto a me assegnato.