



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Ingegneria Industriale DII

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

**Caratterizzazione Reologica di Additivi Chimici
per la Stampa 3D di Malte Cementizie**

Relatore: Ing. Colombo Paolo

Tutor Aziendale: Dott. Moro Sandro

Coradazzi Diana

1183449

Anno Accademico 2018/2019

Riassunto

Il tirocinio di tesi magistrale svolto presso BASF Master Builders Solution® verte sulla ricerca per la caratterizzazione reologica delle malte cementizie per la stampa 3D. L'interesse sempre più crescente nei confronti della stampa 3D mette in moto, anche l'ambiente edilizio, ricerche che ne permettono l'inserimento. Il percorso svolto fornisce dei risultati preliminari da ottimizzare e confermare con l'utilizzo di strumenti di stampa più appropriati. Lo studio parte con la ricerca delle caratteristiche di fluidità e consistenza ottimali per il processo di stampa con dei premiscelati; successivamente si è analizzata una miscela *home made*. Per i premiscelati e per la miscela *home made* si sono svolte analisi al mantenimento. Il passo seguente coinvolge solo la miscela HPC alla quale viene modificato il tipo di additivo inserito. In base ai dati ottenuti, si studia l'effetto dei viscosizzanti in tre particolari formulazioni. Per rintracciare relazioni tra proprietà di stampa e caratteristiche reologiche si esegue un'analisi statistica con la restituzione di opportune matrici di correlazione.



BASF, azienda chimica tedesca, apre nel 1946 in Italia il primo canale distributivo per la commercializzazione dei suoi prodotti. Oltre alla vendita di prodotti chimici di base, prodotti per il tessile, materie plastiche, fertilizzanti e antiparassitari, pigmenti e coloranti per combustibili, BASF si inserisce anche nel mercato Audio-Video.

A cavallo fra i due millenni BASF rivede la propria strategia: trascura il mercato farmaceutico per allargare gli ambiti di attività in altri settori ritenuti più in linea con l'identità aziendale, quella chimica. Nel 2006 BASF avvia la sua attività nel sito di Treviso, dove insieme al sito di Latina, produce e commercializza materiali destinati all'industria delle costruzioni. Nel 2007 diventa attiva anche nella produzione di catalizzatori a base di metallo prezioso (sito di Roma); nel 2009, a Bologna, ci si specializza nella realizzazione di additivi per materie plastiche, diventa il più importante stabilimento produttivo di BASF in Italia; nel 2010, con l'acquisizione di ulteriori aziende si realizzano anche prodotti detergenti e cosmetici. E nel 2013, a Cesano Maderno si inaugura l'innovativo centro di formazione Refinish Competence Center, dedicato alle tecniche e ai processi di verniciatura per il settore carrozzeria.

Il tema della sostenibilità diventa centrale di tutte le scelte in materia di ricerca, sviluppo e investimenti, in linea con la nuova strategia internazionale del Gruppo "we create chemistry for a sustainable future". La sede di BASF Construction Chemicals si trova nello stabilimento di Treviso che produce e commercializza materiali destinati all'industria delle costruzioni: additivi per cemento e calcestruzzo, polimeri e prodotti in polvere. BASF Construction Chemicals opera anche a Latina, dove nel 2007 ha aperto l'ultimo nuovo impianto per la realizzazione di prodotti in polvere. Inoltre presso il sito di Treviso è presente un centro di ricerca e sviluppo che rappresenta l'eccellenza a livello europeo nel campo degli additivi per calcestruzzo. I laboratori presenti a Treviso studiano soluzioni innovative per incrementare la sostenibilità ambientale, il risparmio energetico e la facilità di utilizzo del prodotto finito.

Indice

Introduzione	5
I.1 Calcestruzzo	3
I.1.1 Leganti aerei	3
I.1.1.1 Gesso	3
I.1.1.2 Calce	4
I.1.1.3 Calce idraulica	5
I.1.1.4 Cemento	5
I.1.1.4.1 Processo formazione cemento Portland	6
I.1.2 L'idratazione	8
I.1.2.1 Idratazione per componenti del cemento	9
I.1.2.2 Idratazione del cemento	12
I.1.2.3 Calore d'idratazione	15
I.1.2.4 Effetto della temperatura	17
I.1.3 Fisica del cemento	20
I.1.3.1 Proprietà della pasta di cemento allo stato indurito	22
I.1.4 Aggregati	25
I.2 Additivi	27
I.2.1 Additivi fluidificanti	27
I.2.2 Additivi superfluidificanti	28
I.2.3 Additivi acceleranti	29
I.2.4 Additivi ritardanti	30
I.2.5 Additivi aeranti	30

I.2.6 Additivi inibitori delle reazione alcali-aggregato.....	31
I.2.7 Additivi inibitori di corrosione.....	31
I.2.8 Additivi coadiuvanti.....	31
I.2.9 Additivi anti-ritiro	32
I.3 Stampa 3D.....	33
I.3.1 Calcestruzzo nella stampa 3D	33
Capitolo 1: Metodi	37
1.1 Formulazione	37
1.2 Metodi non reologici	40
1.3 Metodi reologici	42
Capitolo 2: Analisi e Discussione dati	47
2.1 Mantenimento	47
2.2 Analisi dati Additivi	49
2.3 Analisi dati Viscosizzanti	52
Capitolo 3: Resistenze meccaniche	55
Capitolo 4: Conclusioni	57
Appendice	59
A.2 Analisi e Discussione dati.....	622
A.2.1 Mantenimento	622
A.2.1.1 Premiscelati.....	622
A.2.1.2 Miscela HPC	677
A.2.2 Analisi Dati Additivi.....	70
A.2.3 Analisi Dati Viscosizzanti	733
Bibliografia	79
Ringraziamenti	83

Introduzione

In calcestruzzo è il materiale da costruzione più impiegato nel campo dell'edilizia per il suo basso costo, le sue proprietà e la facilità di manipolazione. Esso è costituito da un mix di materiali quali acqua, leganti (cemento e componente lapidea) e additivi, miscelati insieme secondo varie proporzioni, che permettono la modifica delle proprietà del calcestruzzo finale. I leganti sono prodotti inorganici che si presentano sottoforma di polvere molto fine: mescolati con acqua danno luogo ad una massa di aspetto cremoso e di consistenza variabile al contenuto d'acqua. Essi gradualmente perdono la loro plasticità (presa) e diventano infine rigidi e duri (indurimento). Se l'indurimento avviene in aria i leganti sono aerei (calce e gesso), mentre se avviene anche sott'acqua si definiscono leganti idraulici (cemento e calce idraulica). Tra i leganti idraulici il più importante è il cemento Portland al quale è possibile aggiungere la pozzolana (cemento pozzolanico) o loppa d'altoforno (cemento d'altoforno). La miscela di acqua e cemento si definisce pasta, quella di acqua, cemento e aggregati è la malta o calcestruzzo in base alla grandezza degli aggregati, sabbia o ghiaia/pietrisco rispettivamente.

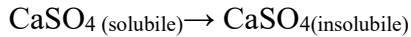
I.1 Calcestruzzo

I.1.1 Leganti aerei

L'impiego di leganti aerei è molto importante poiché alcuni fenomeni riguardanti l'impiego del cemento, quali l'espansione e la falsa presa, sono causati proprio dalla calce e dal gesso.

I.1.1.1 Gesso

Il gesso è costituito da solfato di calcio biidrato, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e si trova in natura sotto diverse forme. Ad alte temperature il solfato biidrato si trasforma in semiidrato o gesso anidro o una miscela tra i due, secondo le seguenti reazioni



Le forme stabili sono il gesso biidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) per temperature inferiori ai 40°C , l'anidrite II, detta anche anidrite insolubile, tra i 40 a 1190°C , e anidrite I oltre i 1190°C . L'anidrite III, definita anidrite solubile, è una fase metastabile che si ottiene per cottura del gesso biidrato ed è caratterizzata da un minor peso specifico e la maggiore solubilità. Il processo di produzione può essere effettuato a secco, per promuovere la porosità, o in umido per la formazione di materiale cristallino. Mescolando l'acqua, circa il 20-25%, con il gesso si ottiene una soluzione di solfato di calcio; dopo un certo tempo, detto periodo di induzione, durante il quale si formano i primi germi cristallini, cominciano a formarsi i cristalli di gesso biidrato. Quindi il gesso rallenta la fase di presa, allunga il tempo di induzione e aumenta il calore nella fase terminale dell'idratazione. Il processo di solubilizzazione e cristallizzazione del gesso continua fino alla completa trasformazione con la liberazione di calore. Il gesso si presenta sotto forma di aghi cristallini che, intrecciandosi tra loro, provocano prima la presa e poi l'indurimento dell'impasto. Alla fine dell'indurimento una parte di acqua si combina con il gesso e parte evapora lasciando nell'indurito delle porosità. Il gesso ha bassa resistenza meccanica, ma ottima resistenza al fuoco e porosità capillare in grado di assorbire grandi quantità di acqua.

I.1.1.2 Calce

La calce è prodotta per cottura a $900-1000^\circ\text{C}$ del carbonato di calcio calcinato ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) e successivamente trasformata in idrossido di calcio, tramite estinzione o spegnimento ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$) attraverso spruzzi di acqua su un letto di calce precedentemente frantumata. All'aumentare della temperatura e del volume durante la trasformazione, la calce si disintegra in particelle di qualche micron la cui porosità determina comportamenti successivi diversi. Se durante la produzione non avviene la completa trasformazione dell'ossido in idrossido, la reazione di idratazione sarà completa durante l'impiego del legante cioè durante l'indurimento. In questo modo si ha il sollevamento e distacco della malta indurita a causa dell'aumento di volume che accompagna la trasformazione da ossido a idrossido. Con materiale dolomitico, la temperatura di trasformazione è maggiore e più lenta. La presa inizia

con l'eliminazione dell'acqua e successiva essiccazione che costituisce l'indurimento. Questo avviene a causa della reazione dell'anidride carbonica con la pasta ($\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$), il carbonato precipita sotto forma di lamelle che aderiscono tra loro o tra i grani di sabbia, aggiunta per ridurre il ritiro dovuto all'evaporazione e alla reazione di carbonatazione. I grani di sabbia infatti si contrastano tra loro e rendono più stabile la malta.

I.1.1.3 Calce idraulica

La calce idraulica può sopportare il contatto con l'acqua dopo l'indurimento poiché, oltre all'ossido e all'idrossido di calcio, sono presenti altri prodotti capaci di indurire e resistere all'azione dilavante dell'acqua. Esistono diversi tipi di calce idraulica a seconda delle materie che si aggiungono, come ad esempio silice e allumina che, ad alte temperature, formano silicato bicalcico e alluminato monocalcico, i quali migliorano il comportamento della malta in presenza di acqua, secondo l'indice di idraulicità. Il quantitativo di acqua da aggiungere alla calce idrata è tale da permettere la trasformazione in idrossido solo del calcio e non dei componenti aggiuntivi che non potrebbero spiegare il loro comportamento idraulico in fase di impiego.

I.1.1.4 Cemento

Il cemento è un legante idraulico, in quanto, mescolato con acqua, dà luogo a prodotti meccanicamente e chimicamente resistenti in ambiente acquoso. Il cemento Portland è il più importante della sua classe ed è costituito da una miscela di clinker e gesso biidrato. Il clinker è il prodotto della cottura di una miscela di argilla, calcare, sabbia e ceneri di pirite a circa 1400°C. Nel clinker per il cemento Portland si ritrova silicato tricalcico ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, C_3S), silicato bicalcico ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, C_2S), alluminato tricalcico ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, C_3A) e una soluzione ternaria indicata come $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF), oltre a componenti minoritari. Il gesso presente nel cemento ha una funzione di ritardante di presa a contatto con l'acqua. Dei quattro componenti, solo i silicati sono in grado di conferire le proprietà meccaniche necessarie a causa della loro veloce reazione di idratazione. L'aggiunta dei C_3A e C_4AF è racchiusa in due fattori di tipo economico: il primo è la difficoltà di reperire grandi quantitativi di silicati privi di impurità, la seconda sfrutta il fatto che l'ossido di ferro e di alluminio sono in grado di formare una fase liquida, necessaria per la produzione industriale, anche a basse temperature. Nel clinker è importante che il contenuto di ossido di calcio libero sia il minore possibile, per evitare la formazione di bottaccioli durante l'idratazione. Per questo motivo è possibile monitorare il quantitativo di CaO durante il processo

di cottura. A seconda della percentuale dei componenti si possono avere diverse tipologie di cementi speciali Portland (ferritici e bianchi).

I.1.1.4.1 Processo formazione cemento Portland

Inizialmente le materie prime del cemento Portland vengono macinate, mescolate e portate a parziale fusione (clinkerizzazione) fino a ottenere circa il 30% di fase liquida. Questo composto viene poi raffreddato velocemente e macinato in presenza di gesso biidrato. Esistono diverse tecniche di produzione del clinker. Nel processo a secco, il più diffuso, le materie prime sono macinate in frantoi, dosate, mescolate ed essiccate per poi essere rimacinate nuovamente con mulini a sfere, omogeneizzate in silos e, infine, inumidite per formare le graniglie di alimentazione del forno. Questa tecnica viene usata per evitare l'ingresso delle polveri all'interno del forno, che potrebbero essere ricondotte fuori dai gas di combustione. Questa componente inoltre viene abbattuta attraverso precipitatori elettrostatici, filtri a secco, separatori a cicloni che la catturano per poi rimetterla nel ciclo di produzione. Nel processo in umido, invece, si lavorano materie prime tenere e già umide. Esse vengono ammorbidite con acqua in apposite vasche, in cui si inserisce anche il calcare e le altre materie prime precedentemente macinate. Il composto melmoso ottenuto viene filtrato, per rimuovere l'acqua in eccesso, ed essiccato parzialmente e granulato per la cottura in forno. I forni in commercio sono generalmente due tipi: il primo, il rotante, è costituito da un tubo rotante con pendenza del 4%, lungo 200 metri e con diametro di 8 che ruota lentamente per permettere il movimento dei reagenti. Esso è costruito con refrattari resistenti alle reazioni corrosive del clinker ad alte temperature, rivestiti da materiale isolante. Il bruciatore è situato nella parte inferiore del forno; la massa da cuocere avanza in controcorrente al gas di combustione e raggiunge la massima temperatura a circa 15 metri dall'uscita. I forni verticali sono strutture alte fino a 20 metri con un diametro di 3 metri e sono alimentati dalla parte superiore con granulato costituito da miscele di coke e materie prime che si scaldano a contatto con i gas ascendenti. Dal basso invece viene insufflata aria che si riscalda con il clinker caldo. Il rendimento dei forni verticali è maggiore rispetto ai rotativi, ma possiedono una forte limitazione sui volumi di produzione e sulla disuniformità del profilo termico. Durante la cottura, a prescindere dal tipo di forno, si verificano una serie di reazioni che portano alla formulazione dei prodotti C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF . A $500^\circ C$ inizia la decomposizione dei materiali argillosi, come la caolinite; a $600^\circ C$ si avviano le reazioni tra calcare e argilla con la produzione di C_3S e C_2S ; a $900^\circ C$ inizia la decomposizione termica del calcare; a $1100^\circ C$ iniziano a formarsi C_3A e C_4AF , mentre il C_2S

raggiunge il suo massimo. A 1250°C si percepisce la presenza di fase liquida costituita prevalentemente da C_3A , C_4AF , componenti minori, parte della calce. Aumentando la temperatura fino a 1500°C la fase liquida costituisce il 20-30% a seconda della composizione, per la presenza di eutettici, mentre il solido è rappresentato dalla calce libera e dai solfati. Il clinker proveniente dal forno viene raffreddato immediatamente con aria fredda attraverso raffreddatori a griglia, a satelliti, o cilindrici. Tale processo deve avvenire velocemente per evitare che i silicati si trasformino in leganti non idrauliche e garantire la loro presenza a temperatura ambiente. Il clinker raffreddato, assieme a gesso biidrato, pozzolana o loppa d'altoforno, viene macinato in mulini a sfera per ottenere polveri molto fini, aiutato da quale percentuale di additivi. Secondo normativa UNI 197, il clinker deve essere composto da almeno due terzi, in massa, da silicati di calcio (C_3S , C_2S), il rapporto $CaO/SiO_2 > 2$ e $MgO < 5\%$; il resto composto da C_3A e C_4AF . Se l'ossido di magnesio e la calce sono in esubero, l'espansione è accentuata, mentre gli alcali (K_2O e Na_2O) provenienti dalle argille, possono creare problemi successivi. Si può ottenere questa composizione partendo da materia prima iniziale con composizione di $CaO=64-69\%$, $SiO_2=20-25\%$, $Al_2O_3=2-7.5\%$, $Fe_2O_3=1-4.5\%$. Nella produzione di cemento in polveri molto fini, l'aggiunta di additivi è necessaria, poiché queste permettono di velocizzare la reazione con l'acqua e la successiva fase di indurimento. Importante da considerare è la distribuzione granulometrica della polvere cementizia: più stretta è la distribuzione, maggiori sono le proprietà meccaniche delle malte e calcestruzzi. Raggiunta una soglia di dimensione, le particelle tendono a impaccarsi tra loro, ostacolando il flusso nei mulini o agglomerazione in stoccaggio; per ridurre tale fenomeno è possibile inserire, durante la macinazione del clinker gli additivi di coadiuvazione. La normativa dei cementi ha lo scopo di controllare le caratteristiche dei cementi, indipendentemente dalla composizione della malta o del calcestruzzo (come rapporto acqua/cemento e aggregati/cemento) che verranno impiegate e indipendentemente dalle condizioni d'impiego.

I.1.2 L'idratazione

L'idratazione del cemento, in cui la polvere cementizia viene a contatto con l'acqua, è il fenomeno fondamentale al quale si deve l'indurimento. Tale processo non è però chiaro fino in fondo, infatti il ruolo dei vari costituenti del cemento non è del tutto definito, per questo esistono due teorie contrastanti: la prima si basa sulla dissoluzione del cemento con precipitazione dei prodotti idrati (through solution mechanism), mentre la seconda si concentra sulla reazione in situ dell'acqua con i granuli (topochemical mechanism) ^[1]. Lo studio di questo materiale è ancora attivo e fiorente, in quanto esso è costituito da diversi componenti che provocano effetti diversi e che interagiscono tra loro. Inoltre esistono innumerevoli parametri secondari da tenere in considerazione, come la granulometria, i costituenti minori, trattamento termico, condizioni ambientali ecc. Il processo di idratazione a temperatura ambiente può essere diviso tra l'idratazione degli alluminati e dei silicati. Solo l'idratazione dei silicati comporta l'indurimento del cemento, mentre gli alluminati influenzano la presa e le proprietà reologiche degli impasti freschi. In Figura I.1 vengono illustrati schematicamente le percentuali dei componenti in funzione del tempo.

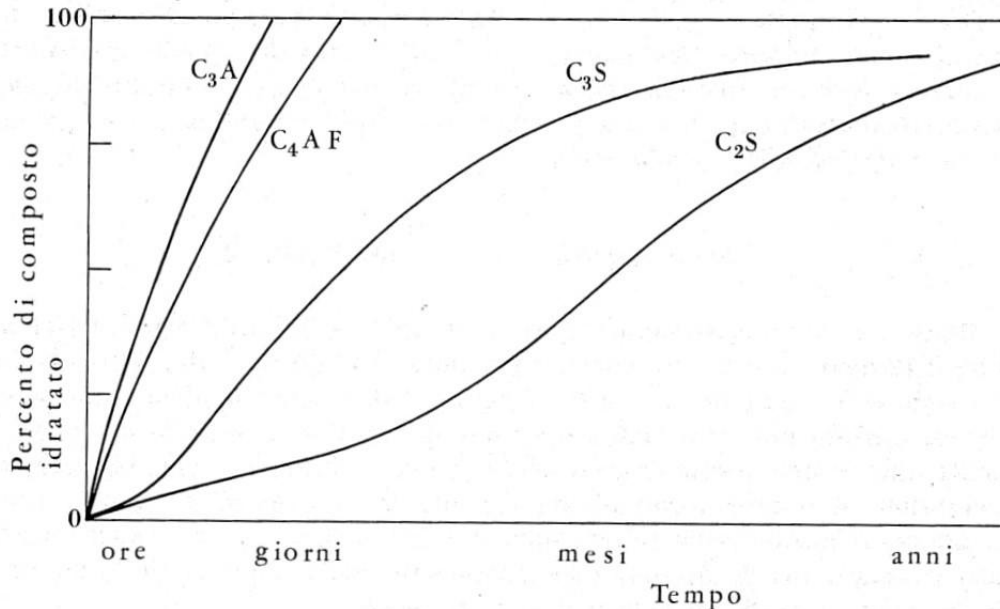


Figura I.1: Andamento schematico del grado di idratazione dei composti del cemento Portland in funzione del tempo. [M. Collepari, Scienza e tecnologia del calcestruzzo]

I silicati si idratano più lentamente rispetto agli alluminati, responsabili della presa, tra i quali il C_3A risulta essere il più veloce. I silicati, alla fine del processo, producono gli stessi prodotti, idrossido di calcio e idrosilicato di calcio. Analogo comportamento si riscontra anche nelle resistenze meccaniche nel tempo: la componente C_3S indurisce molto più rapidamente della C_2S , ma raggiunto l'anno, i valori di resistenza sono gli stessi. L'idratazione del C_3A e del C_4AF , hanno una elevata velocità di idratazione ma i suoi prodotti non hanno resistenze apprezzabili, osservabili in Figura I.2.

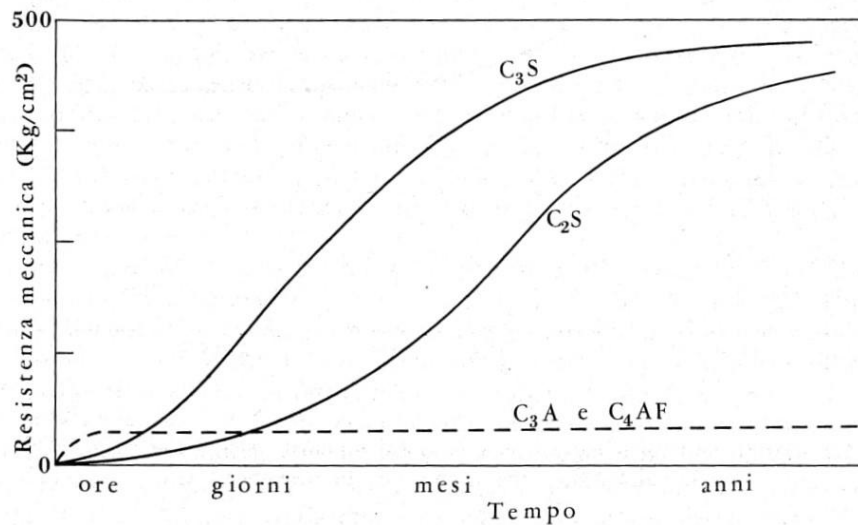


Figura I.2: Andamento schematico delle resistenze meccaniche nei componenti del cemento Portland in funzione del tempo. [M. Collepari, Scienza e tecnologia del calcestruzzo]

I.1.2.1 Idratazione per componenti del cemento

Il C_3S (**alite**) è il componente più importante all'interno del cemento Portland, sia per il quantitativo, sia le per prestazioni meccaniche che si ottengono del processo di idratazione ($C_3S + H_2O \rightarrow C-S-H + CH$). Durante i primi minuti c'è la presenza di silicato di calcio idrato (C-S-H) il cui rapporto calcio/silicio varia con la temperatura, tempo e rapporto acqua/cemento. Esso viene chiamato gel tobermoritico a causa della bassa cristallinità e delle dimensioni molto piccole delle componenti a microcristalli ^[2]. Il gel di idrosilicato è un prodotto poroso ricoprente i grani di C_3S , di composizione variabile, caratterizzata da grande sviluppo superficiale che si presenta come

un ammasso di particelle di forma e dimensioni variabili. Secondo la teoria topochemica, quando il silicato entra a contatto con l'acqua, esso si idrata, in piccola frazione, con essa. Dopo questa preliminare idratazione, il processo di arresta bruscamente poiché si considera che il prodotto idrato abbia rivestito il grano di silicato, impedendone l'ulteriore idratazione. Durante questo tempo (tempo di induzione) l'idrosilicato libera ioni calcio e ossidrili che diffondono verso la componente liquida, che si arricchisce nel tempo di questi componenti, fino a diventare soprassatura di calce. Con la riduzione del rapporto CaO/SiO_2 nel prodotto di idratazione, si ha la formazione di nuclei di un secondo idrato povero di calcio. Nel periodo di accelerazione, la velocità aumenta grazie alla trasformazione dello strato idrato nell'idrosilicato povero di calcio e poroso. La diffusione degli ioni Ca^{2+} e OH^- attraverso lo strato impermeabile e poco poroso regola la cinetica di reazione; la diffusione aumenta col ridursi di spessore dell'idrato esterno che si trasforma progressivamente. Con la scomparsa del primo idrato si ha un progressivo decadimento nella velocità di idratazione. La fase successiva al decadimento è l'invecchiamento dell'idrato che comporta un maggior addensamento del C-S-H. L'aggiunta di biidrato di calcio comporterebbe un ritardo nell'avvio dell'idratazione. Altri studi hanno proposto un diverso meccanismo di formazione del C-S-H attraverso la soluzione (through solution). Con il contatto dei granuli con l'acqua, gli ioni Ca^{2+} e O^{2-} del silicato tricalcico si dissolvono con più facilità, mentre la superficie risulta essere costituita da uno strato ricco di silice che assorbe gli ioni di calcio creando delle strutture chiuse. Con l'abbondanza di ioni calcio, la dissoluzione del C_3S risulta essere rallentata (tempo di induzione), per poi riprendere con accelerazione a causa della formazione di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ che funge da seme in quanto essi incorporano gli ioni silicatici presenti nella soluzione acquosa. La riduzione di calcio nella fase liquida comporta una riattivazione nella cinetica di diffusione degli ioni Ca^{2+} . Entrambe le teorie concordano sulla causa del periodo di decadimento dovuto all'aumento dello spessore dei componenti idratati che rivestono i granuli di C_3S non ancora idrato.

I prodotti di idratazione del silicato bicalcico **C_2S , belite**, sono analoghi al tricalcico ma con diversa stechiometria: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e C-S-H ottenuti tramite reazione ($\text{C}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C-S-H}$). La prima differenza nella cinetica tra le due reazioni tra i silicati risiede nella velocità di reazione: essa è più lenta poiché la struttura del reticolo cristallino del C_2S risulta essere più compatta e meno reattivo nei confronti dell'acqua. Una conseguenza della velocità di reazione è la concentrazione di idrossido di calcio all'interno della fase liquida, infatti in essa è presente la coesistenza di calce solida e del gel tobermoritico. Si ipotizza che la tipologia di idratazione sia topochemica con la formazione di uno strato superficiale poroso in grado di sostituire quello

iniziale impermeabile (C-S-H), favorendo la progressiva concentrazione di calce in soluzione, con ripetute dissoluzioni e precipitazioni [1].

Gli alluminati sono i componenti del cemento che reagiscono più repentinamente con l'acqua, in particolare il C₃A dà luogo ad alluminati la cui composizione è molto sensibile alla temperatura: con temperature superiori ai 50°C avviene la trasformazione diretta in alluminato idrato cubico ($C_3A+6H_2O \rightarrow C_3AH_6$), per temperature inferiori ai 10 °C si hanno due prodotti idrati esagonali che si presentano sotto forma di agli e lamine sottili ($2C_3A+(8+n)H_2O \rightarrow C_2AH_6+C_4AH_n$). Con i prodotti di idratazione è da sottolineare anche il calore di idratazione che rende più veloce la perdita di plasticità della pasta con la conseguente presa. Per evitare che il processo di idratazione avvenga troppo velocemente si aggiunge del gesso biidrato al clinker del cemento che, reagendo con l'alluminato e l'acqua, forma un sale quaternario denominato ettringite o trisolfoalluminato di calcio idrato ($C_2A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$), secondo la reazione ($C_2A+3CaSO_4+26H_2O \rightarrow C_2A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$). Il gesso quindi viene usato come ritardante di presa, assorbendo, assieme all'alluminato un grande quantitativo di acqua provocando un considerevole aumento di volume. Tale fenomeno non deve andare a peggiorare le prestazioni del cemento, è necessario quindi aggiungere un quantitativo di gesso tale da ritardare la presa e migliorare le proprietà della pasta cementizia con un peso *optimum*. Gli ioni calcio disciolti nella soluzione vengono adsorbiti dalle particelle che diventano cariche positivamente che, a loro volta, attirano gli ioni SO_4^{2-} contenenti nel gesso, rallentando così la dissoluzione dell'alluminato tricalcico. Questo meccanismo di formazione dell'ettringite segue la teoria della precipitazione in soluzione (through solution). Dopo circa un giorno il gesso si è consumato e l'ettringite si trasforma in monosolfoalluminato. Se durante la macinazione del gesso ci sia una componente emiidrata, il cemento può indurire in presenza di acqua dando luogo alla falsa presa [2]. Poiché la calce idrata si forma anche nel processo di idratazione dei solfati, è interessante osservare come si comporta il sistema in mancanza o presenza di calce idrata aggiunta. Considerando un sistema in presenza di aggiunte, si nota che l'idrossido di calcio provoca un ritardo sia nella velocità di produzione dell'ettringite, che della velocità di dissoluzione del C₃A [1].

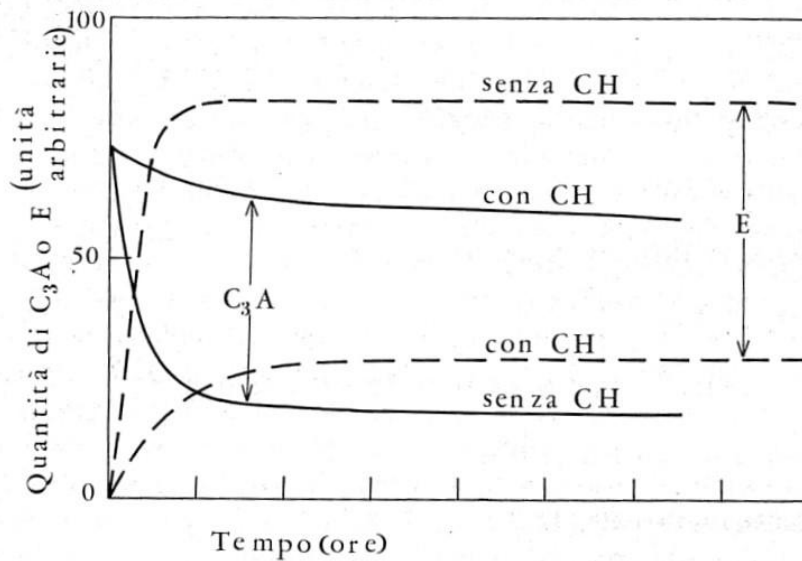


Figura I.3: *Influenza della calce (CH) sulla velocità di produzione dell'ettringite (E) e di scomparsa del C_3A .* [M. Collepari, Scienza e tecnologia del calcestruzzo]

La componente ferritica C_4AF è la più complessa da studiare poiché non è un composto chimico vero e proprio, ma una soluzione solida terziaria contenente calce, allumina e ossido di ferro. Inoltre i prodotti di idratazione sono difficilmente distinguibili rispetto a quelli ottenuti dal C_3A come struttura in quanto si va a sostituire la componente alluminosa con quella ferritica (C_3FH_6 , C_2FH_6 e C_4FH_n). Inizialmente si ha la formazione dei C_2FH_6 e C_4FH_n , dopo circa un giorno appare C_3FH_6 e, con il trascorrere del tempo, il prodotto idrato è sostituito dalla miscela C_3FH_6 e C_4FH_n con la scomparsa dei reagenti. Accostata alla trasformazione fisica del materiale vi è il cambiamento del colore dei prodotti idrati che varia dal rosso al giallo nel tempo; questo sta a significare che, con lo scorrere del tempo, il ferro sostituisce l'alluminio nei prodotti idrati. Si ritiene che la componente ferritica non sia responsabile di particolari proprietà di resistenza meccanica.

I.1.2.2 Idratazione del cemento

Mescolando il cemento Portland con l'acqua si ottiene una pasta con una massa plastica facilmente deformabile ma che, con il passare del tempo, perde plasticità con l'aumento della consistenza nel processo di presa. Dopo un giorno la pasta diviene rigida con aspetto e durezza di

una pietra a causa dell'indurimento. Le prove di resistenza meccanica (compressione, trazione e flessione) vengono effettuate su materiale indurito, fino a rottura, a diverse stagionature (24ore, 7giorni, 14giorni e 28giorni); mentre le prove di presa viene effettuata sulla pasta attraverso ago Vicat. Sia la presa che l'indurimento sono il risultato di reazioni chimiche che avvengono all'interno della pasta tra i costituenti del cemento e l'acqua. Il processo di idratazione del cemento può essere diviso in tre momenti: il primo ha inizio subito con l'aggiunta dell'acqua e dura per circa una decina di minuti, il secondo, ovvero la presa, dura qualche ora, il terzo inizia dopo 20 ore dal mescolamento e si incentra sull'indurimento della pasta.

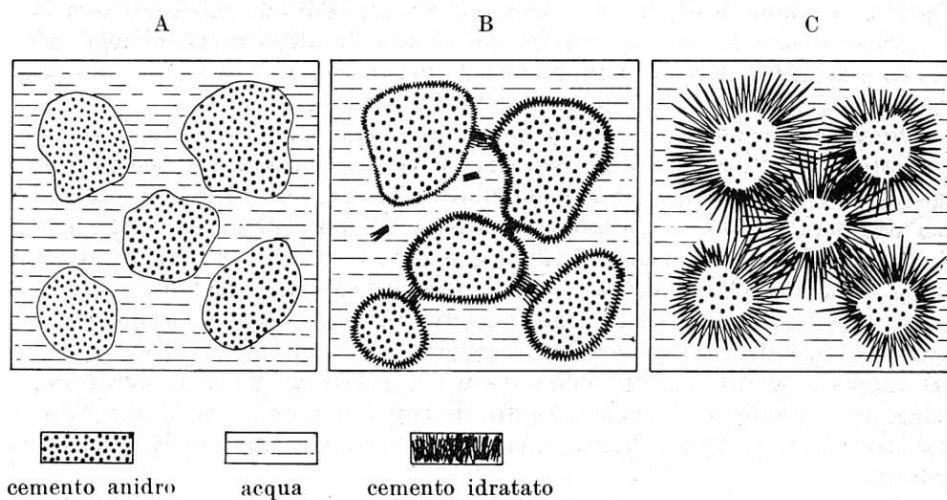


Figura I.4: Idratazione schematica del cemento: subito dopo il mantenimento (A), durante la presa (B), durante l'indurimento (C). [M. Collepari, Scienza e tecnologia del calcestruzzo]

Nel primo stadio, la pasta di cemento è costituita da una matrice acquosa in cui sono presenti dei granuli di clinker e gesso, di diverse dimensioni. La lavorabilità della pasta aumenta con il quantitativo di acqua che permette di disperdere in modo più efficace i costituenti solidi. Durante il processo di idratazione avviene la sostituzione del volume occupato dall'acqua con i prodotti della reazione con una diminuzione di lavorabilità ma maggiore consistenza del sistema. I prodotti di reazione sono di dimensioni minori rispetto ai reagenti e si presentano sotto forma di aghi o lamelle che, a causa dell'alta area specifica, riducono la mobilità delle particelle solide. Tra i prodotti di idratazione, gli alluminati e l'ettringite, a causa della loro struttura lamellare, sono in grado di creare dei collegamenti tra le componenti idratate riducendo ulteriormente la mobilità, avviando il processo di **presa**. Esistono quattro tipi di presa all'interno dell'ambiente dei calcestruzzi in funzione della velocità con la quale si presenta. La prima è considerata quella

normale presente negli impasti in cui è stata aggiunta una specifica quantità di gesso in modo tale da rallentare la reazione di idratazione del C_3S per la formazione di ettringite. La presa rapida si ha quando la quantità di gesso è insufficiente, mentre la presa lenta si ottiene aggiungendo additivi ritardanti di presa. Infine c'è il fenomeno della falsa presa in cui la pasta immediatamente acquista le prime proprietà, ma rimescolandola, la sua lavorabilità aumenta.

Il secondo momento dell'idratazione è legato agli alluminati e alla fase ferritica e inizia dopo qualche ora dal contatto acqua e cemento. Successivamente, in modo particolare in presenza di silicati, si forma un prodotto in grado di rimpiazzare il volume occupato inizialmente dall'acqua. La struttura è fibrosa e intrecciata e, in sinergia con le interazioni di tipo Van der Waals, è responsabile dei legami che si formano tra le particelle solide e quindi del conseguente indurimento. La resistenza meccanica della pasta indurita dipende dalla distanza tra i grani e dal grado di idratazione della pasta, ovvero, maggiore è il rapporto acqua/cemento, minore è il numero di contatti che si creano tra i componenti idrati e quindi minore è la resistenza meccanica. La reazione di idratazione inizia a partire dal mescolamento, dopo alcuni minuti l'acqua contiene ioni Ca^{2+} e OH^- provenienti dall'idratazione del C_3S e C_2S e dalla calce libera contenuta del clinker. Con il tempo la soluzione acquosa diventa soprassatura nonostante l'adsorbimento degli ioni da parte degli alluminati e ferro alluminati idrati. La concentrazione degli ioni Ca^{2+} e OH^- in fase acquosa, dopo aver esibito un massimo, tende a calare per dar luogo a cristalli di idrossido di calcio che a sua volta satura l'ambiente acquoso. Un altro importante ione presente nella pasta è SO_4^{2-} proveniente dal gesso che è il responsabile del rallentamento della fase di presa. Il quantitativo di gesso dipende non solo dal quantitativo di alluminati, ma anche dalla finezza del cemento. Anche la variazione nel tempo della concentrazione dello ione SO_4^{2-} raggiunge un massimo, a causa della dissoluzione dei solfati e del gesso, per poi diminuire in 24 ore attraverso la trasformazione a ettringite. L'idrossido di calcio che si forma inizialmente è amorfo ottenuto dall'idratazione della calce libera, successivamente con la soprassaturazione della componente acquosa c'è la formazione di cristalli sotto forma di lamelle sottili. La morfologia dei cristalli di ettringite è influenzata dalla concentrazione di ioni Ca^{2+} e SO_4^{2-} : per soluzioni scarse, i cristalli sono aciculari allungati, mentre in soluzioni concentrate, l'ettringite è sotto forma di piccolissimi cristalli prismatici (ettringite colloidale), che è in grado di assorbire grandi quantità di acqua per lo sviluppo superficiale e strutturale, provocando un grande rigonfiamento. Quando la concentrazione di ioni SO_4^{2-} scende sotto al valore soglia, l'ettringite formata tende progressivamente a trasformarsi in monosolfoalluminato idrato, ottenuto localmente anche in aree povere di ione solfato.

Nella fase di **indurimento** si deve la massima formazione del C-S-H che inizia con la formazione del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ed esso dipende anche dalla presenza del gesso che accelera l'idratazione del C_3S , peggiorandone la qualità, dopo il 50% dell'idratazione, in quanto si ha l'introduzione di ioni solfato nella struttura. Quindi le proprietà meccaniche dipendono dalla stagionatura della pasta: nelle brevi, quando il materiale non è idrato del 50%, il gesso accelera la cinetica e non modifica la qualità del C-S-H, ma, all'aumentare del tempo, la resistenza meccanica diminuisce all'aumentare dei solfati introdotti. Di conseguenza, per stagionature fino a sette giorni si considera circa il 2% di gesso, mentre per le lunghe, oltre i 90 giorni, il picco di proprietà meccaniche si ha a minori concentrazioni di gesso. Il gesso quindi ha un effetto benefico nel ritardare la presa con la formazione di ettringite e permette di migliorare la resistenza meccanica del C-S-H, ma ne riduce le proprietà meccaniche intrinseche (che dipendono dalle forze di adesione e dello sviluppo superficiale) per la diffusione di ioni solfato all'interno del reticolo idratato, che alterano la morfologia.

I.1.2.3 Calore d'idratazione

Tutte le reazioni tra i costituenti del cemento e l'acqua sono esotermiche, ovvero liberano calore, denominato calore di idratazione, che localmente potrebbe causare un aumento nella temperatura nei getti di grandi dimensioni. La contrazione che avviene con il raffreddamento provoca fessurazioni, inizialmente nelle parti più esterne, sottoposte a trazione, e in seguito in quelle più interne. Per ovviare a tale problema si fa uso di cementi speciali in grado di smaltire il calore più velocemente, impedendo la presenza di gradienti termici, oppure proteggendo la struttura dal freddo esterno con teli. Il problema del calore di idratazione si trova principalmente nei mesi estivi in cui si ha una rapida perdita di lavorabilità della massa e un ritiro plastico più accentuato che porta alla formazione di fessure superficiali. Ogni costituente partecipa al riscaldamento dovuto all'idratazione, sia nel calore sviluppato della singola reazione, ma anche dalla sua cinetica. Ad esempio al C_4AF libera meno calore (cal/g a 21°C) del C_3S ma contribuisce di più al riscaldamento per la maggiore velocità di idratazione ^[3].

Tabella I.1: Calore di idratazione (cal/g) a 21°C.

Composto	Stagionatura					
	3 giorni	7 giorni	28 giorni	90 giorni	1 anno	6.5 anni
C ₃ S	58±8	53±11	90±7	104±5	117±7	117±7
C ₂ S	12±5	10±7	25±4	42±3	54±4	53±5
C ₃ A	212±28	372±39	329±23	311±17	279±23	328±25
C ₄ AF	69±27	118±37	118±22	98±16	90±22	111±24

Il grande errore nei valori ottenuti per il C₃S sono probabilmente dovuti all'incertezza dei prodotti finali ottenuti, in corrispondenza dei quali cambia il calore di idratazione. La velocità con cui si sviluppa il calore di idratazione dipende della cinetica di idratazione di ogni componente. In Figura I.5 viene rappresentata la velocità di sviluppo di calore nel tempo. Il primo picco termico rappresenta la reazione immediata tra l'acqua e gli alluminati in fase di mescolamento della pasta per la formazione di C₂AH₆ e C₄AH₁₃, il secondo picco, di entità minore del primo, corrisponde alla trasformazione degli idrati nella struttura cubica più stabile (C₃AH₈). Con l'introduzione del gesso (20%) si ha la riduzione notevole del calore di idratazione nei primi istanti a causa del ritardo dell'idratazione dell'alluminato connesso alla produzione di ettringite. Quando il gesso si consuma, l'ettringite si deposita sui granuli del C₃A, trasformandosi in monosolfoalluminato rendendo possibile l'ulteriore idratazione del C₃A (secondo picco). Aumentando la percentuale di gesso, il secondo picco di sposta a tempi più lunghi poiché è necessario più tempo affinché il gesso venga consumato dagli alluminati.

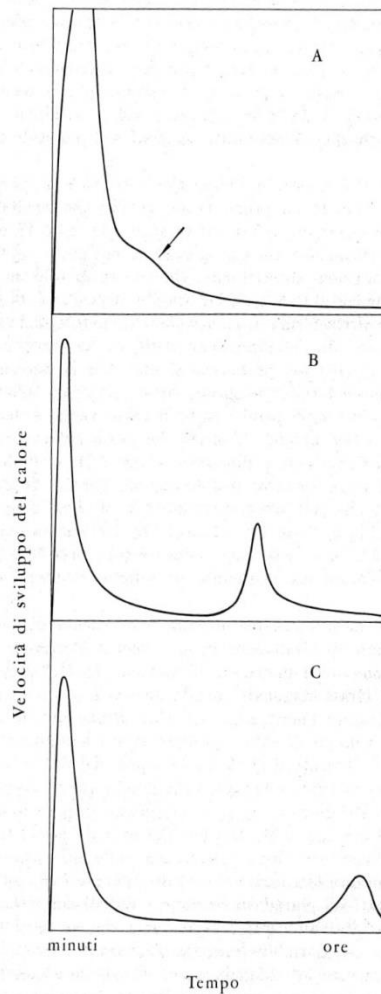


Figura I.5: *Velocità di sviluppo del calore durante l'idratazione del C_3A in assenza (A) ed in presenza del 20% (B) o 40% (C) di gesso.* [M. Collepari, Scienza e tecnologia del calcestruzzo]

I.1.2.4 Effetto della temperatura

Il cemento Portland è in grado di esplicare in modo ottimale le sue caratteristiche in un intervallo di temperatura compreso tra i 10 e 30°C, fuori da tali valori si ha modifiche notevoli sulle fasi di presa e indurimento. In particolare un aumento di temperatura comporta un presa più rapida, riducendo i tempi di lavorabilità, oltre che di trasporto, mentre nell'indurimento si ha una maggior velocità di idratazione e un abbassamento nelle resistenze a lunghe stagionature. Una temperatura minore rallenta la presa del cemento e provoca una riduzione delle resistenze meccaniche in brevi stagionature, mentre l'indurimento si rallenta con un incremento di resistenza per lunghe stagionature. In generale, un aumento di temperatura comporta maggiori idratazioni

iniziali che tendono nel tempo a stabilizzarsi, Figura I.6, ammettendo che la velocità di presa e indurimento aumenti soltanto la velocità di idratazione del cemento.

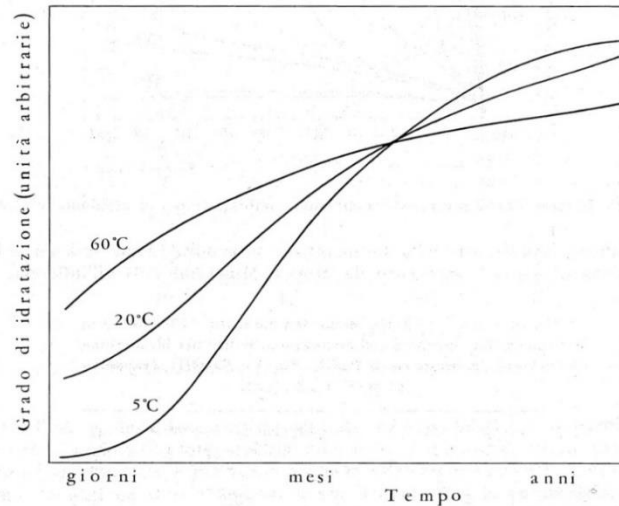


Figura I.6: *Andamento schematico del grado di idratazione in funzione del tempo alle diverse temperature.* [M. Collepardi, Scienza e tecnologia del calcestruzzo]

Il costituente del cemento che ha maggiore sensibilità alla temperatura è il C_3A , qualunque sia la concentrazione di gesso, le cui prestazioni di ritardante si riducono all'aumentare della temperatura. Con temperature di 60-70°C la velocità di sviluppo di calore di idratazione del C_3A , dopo un rapido aumento, cala bruscamente. Inoltre, maggiore è la temperatura, minore è l'area superficiale per maggior accrescimento dei cristalli di ettringite; essi permettono caratteristiche più impermeabili attorno al C_3A , ritardando maggiormente l'idratazione^[4]. La composizione del C-S-H non viene modificata sostanzialmente fino a temperature di 90°C, mentre l'area superficiale e la porosità si riducono, determinate dall'adsorbimento di azoto, attorno ai grani di C_3S . Si pensa che la diminuzione dell'area specifica dell'idrosilicato C-S-H sia dovuto all'addensamento della struttura e non dall'aumento della dimensione dei grani^[3]. Tale fenomeno anche a temperatura ambiente avviene nel tempo (invecchiamento) che si accentua con la temperatura. Questo rallentamento è dovuto dalla sostanziale diminuzione della porosità nella pellicola del C-S-H. La diminuzione della porosità potrebbe essere dovuta alla diffusione dei prodotti idrati: all'aumentare della temperatura, si accelera molto l'idratazione ma meno rispetto al processo di diffusione, creando un accumulo di prodotti idratati attorno ai granuli di cemento.

Nei cementi una presa più rigida si ha con l'accelerazione nell'idratazione del C_3A , promossa dalla temperatura, analogo comportamento si ha con la riduzione di acqua e la formazione di prodotti idrati. L'aumento della temperatura quindi permette una riduzione del tempo prima dell'inizio della presa, ma soprattutto sulla fase terminale, provocando una rapida perdita di lavorabilità. È possibile allungare i tempi di lavorazione aggiungendo acqua o specifici additivi. L'aumento della temperatura accelera l'idratazione iniziale ma ne rallenta il processo alle lunghe stagionature. Nell'indurimento, il fattore temperatura viene misurato attraverso la resistenza a compressione, e il suo contributo è simile a quello presente nella presa. La resistenza quindi migliora nel cemento idrato a temperature elevate nelle brevi stagionature perché è grande la percentuale di cemento idrato, mentre nel tempo si riduce sia in quantitativo di cemento idrato, sia le prestazioni a compressione. Parallelamente al quantitativo di cemento idrato, anche la dimensione, morfologia e distribuzione dei pori possono aiutare nella compressione dell'influenza della temperatura nell'indurimento.

I.1.3 Fisica del cemento

La pasta di cemento fresca può essere considerata come una sospensione costituita da granuli di cemento, di dimensione variabile, dispersi in un mezzo acquoso. Esiste sempre un intervallo di tempo, dal mescolamento, durante il quale la pasta può essere lavorata senza particolari difficoltà o problemi; la durata di questo periodo dipende sostanzialmente dal tipo di cemento, dal rapporto acqua/cemento, dalla temperatura e dagli additivi. La pasta viene definita fresca fino a quando non inizia il processo di presa.

La reologia è la scienza che studia lo scorrimento e la deformazione della materia. Molti altri fluidi, tra i quali le sospensioni di cemento, si comportano come fluidi plastici il cui comportamento è descritto dall'equazione di Bingham [equazione 1], in cui τ_0 è lo sforzo minimo richiesto per mettere in moto il fluido (limite di scorrimento), η è la viscosità plastica e $\partial v/\partial t$ è il gradiente della velocità.

$$\tau = \tau_0 + \eta \frac{\partial v}{\partial t} \quad [1]$$

Le malte sono dei fluidi che presentano un ciclo di isteresi: infatti le proprietà reologiche sono dipendenti dal metodo di misura dello sforzo, secondo misure crescenti o decrescenti. In presenza di un ciclo di isteresi si parla di materiale con comportamento tissotropico. Analizzando il comportamento di questi fluidi si osserva che essi hanno maggiore fluidità se sottoposti a movimento, mentre sono più viscosi a riposo. Quest'ultimo fenomeno avviene per la formazione di legami elettrostatici, o di altra natura, tra particelle solide della sospensione; tali legami si possono rompere con la singola agitazione^[1]. Le proprietà reologiche dipendono, oltre che dalla finezza del cemento, anche dal rapporto acqua/cemento e dagli aggregati. Aumentando la finezza, si aumentano τ_0 e η ; aumentando il rapporto acqua/cemento le caratteristiche reologiche diminuiscono e nel tempo aumentano più lentamente. A seconda degli aggregati, aumenta il limite di scorrimento ma non modificano in modo significativo la viscosità. L'area racchiusa dal ciclo di isteresi aumenta con l'idratazione ed è inversamente proporzionale al rapporto acqua/cemento. Il comportamento tissotropico deve essere riferito alla formazione di legami tra le particelle solide durante le prime ore dell'idratazione degli alluminati idrati e dell'ettringite, oltre dei silicati di calcio idrati. L'aggiunta di additivi può alterare in modo rilevante il comportamento delle paste, a seconda dei tratti ritardanti, acceleranti, riduttori di acqua o aeranti. Generalmente si ha una

modifica del limite di scorrimento, della viscosità e del comportamento generale delle paste cementizie. Il comportamento delle paste viene, in modo semplificato, estrapolato da misure di scorrimento e di spandimento. Il primo consiste nel determinare il tempo che un certo volume di pasta impiega a fuoriuscire da un imbuto standardizzato (cono Marsh) e il tempo è in relazione con la viscosità plastica. Il secondo consiste nel determinare il diametro di assume la pasta, posta inizialmente in un cono, dopo la sua rimozione; il diametro è in relazione con il limite di scorrimento in carattere inversamente proporzionale. Tale misura può essere effettuata su una tavola a scosse e si misura la percentuale di aumento del diametro rispetto a quello iniziale.

La pasta di cemento è un sistema eterogeneo di particelle solide disperse in un mezzo acquoso ma, a causa del diverso peso specifico dei costituenti, il sistema non è stabile e tende a segregare. Ciò si verifica quando avviene la sedimentazione dei componenti più pesanti e l'accumulo di acqua limpida in superficie che costituisce l'acqua di **bleeding**. Tutte le particelle, a causa delle forze di attrazione, nel tempo, tendono a distribuirsi secondo il peso specifico, dividendosi nei costituenti. A segregazione terminata si distinguono tre zone: una superiore occupata solo da acqua, una zona intermedia di densità uniforme ed uguale a quella iniziale e una zona inferiore più compatta il cui gradiente di densità aumenta con la profondità. Il fenomeno della segregazione, accostato al bleeding, ha notevole rilevanza durante la progettazione, infatti esso può portare a corrosione e stati di tensioni alterati.

Quando la velocità di bleeding è superiore a quella di evaporazione dell'acqua, la superficie della pasta cementizia si ricopre di uno strato di acqua planare. Nelle condizioni opposte invece, quando la sottrazione di acqua è maggiore di quella fornita dal processo di bleeding, la superficie della pasta perde la sua planarità con l'acquisizione di menischi con la concavità rivolta verso l'alto. Ciò crea l'instaurarsi di una pressione capillare (P) che uguaglia, in valore assoluto, la differenza della pressione idrostatica all'interno dei menischi, secondo [equazione 2].

$$P = -\gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad [2]$$

In essa, γ è la tensione di valore dell'acqua e r_1 ed r_2 sono i raggi di curvatura dei menischi. Tale pressione agisce sulle particelle che racchiudono il menisco, poste ovvero sulla superficie, con una forza, non solo verticale, che pone in compressione la pasta di cemento superficiale. In aggiunta questo strato è sottoposto anche alla forza di gravità, e quindi tende a sedimentare più velocemente.

Questa doppia condizione avviene con impasto ancora plastico e si definisce **ritiro plastico**. Esso viene messo in evidenza con il distaccamento della pasta dallo stampo o dalla presenza di fessure. Il ritiro plastico può essere limitato controllando la formazione dei menischi, impedendo o rallentando l'evaporazione dell'acqua almeno per le prime 12 ore del getto.

La maggior parte delle proprietà meccaniche del calcestruzzo indurito, quali la resistenza meccanica e il ritiro a scorrimento viscoso, dipendono in modo sostanziale dalla struttura della pasta indurita. Il cemento indurito si presenta sotto forma di particelle di cemento ancora anidro (circa 10-20%) ricoperte dai prodotti di idratazione, tra i quali sono sparse cavità di piccole dimensioni (0.01-1 μ m) vuote o piene di acqua, dette pori capillari. Il gel di cemento, ovvero il cemento idrato, dal punto di vista chimico è costituito da idrosilicato di calcio (C-S-H), in cui si è in presenza di ioni sostitutivi, Ca(OH)₂ cristallino affetto da impurità e solfoalluminati idrati sostituiti da ioni Fe³⁺ e Si⁴⁺.

I.1.3.1 Proprietà della pasta di cemento allo stato indurito

Le proprietà meccaniche e di durabilità dipendono dalla struttura indurita del cemento che si compone di particelle di cemento ancora anidro ricoperte di prodotti di idratazione tra le quali sono disseminate porosità di dimensioni variabili tra 1 a 0.01 micron. La componente anidra rimane presente sempre all'interno del cemento, per circa il 20%, poiché i componenti idrati (gel di cemento di natura colloidale) fungono da barriera. Il gel di cemento è costituito prevalentemente dall'idrossido di calcio (C-S-H), più o meno affetto dalla presenza di ioni estranei, e da Ca(OH)₂ cristallino inquinato. La struttura morfologica del C-S-H è costituita da cristalli fibrosi, per la reazione del C₃S, di lunghezza variabile tra 0.1-1 μ m irradiandosi dai granuli originali di cemento e che si intersecano tra loro contribuendo al carattere legante, soprattutto per brevi stagionature. Il gel di cemento è composto da una zona interna, più compatta, adiacente al granulo di cemento anidro e una zona esterna il cui aspetto è fibroso e voluminoso, che, col procedere dell'idratazione, diventa via via più denso.

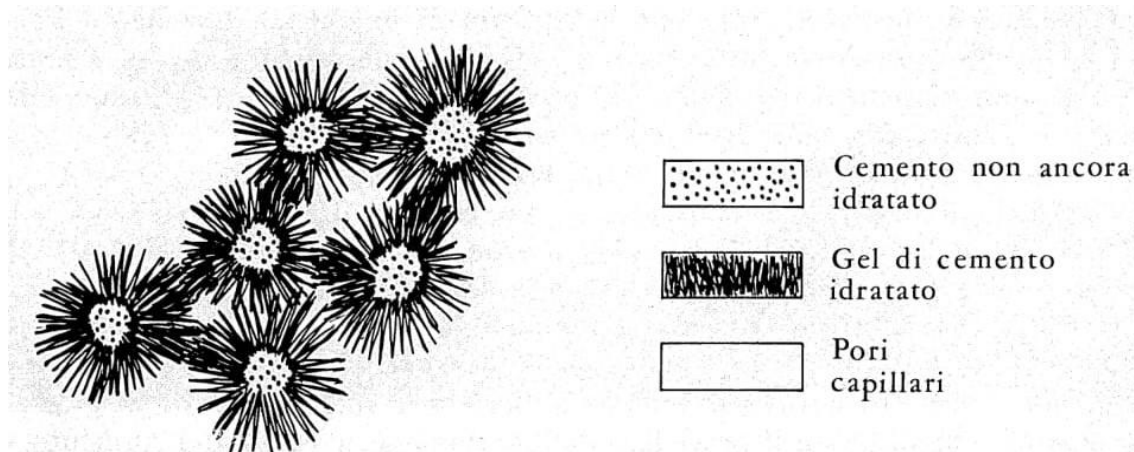


Figura I.7: *Aspetto schematico di una pasta di cemento indurito.* [M. Collepari, Scienza e tecnologia del calcestruzzo]

La presenza di porosità capillari all'interno della pasta cementizia modifica la resistenza meccanica, il modulo elastico oltre che i cicli di gelo e disgelo. I pori più piccoli, presenti tra il gel esterno, costituiscono il 28% circa del volume del gel e la loro presenza è indipendente dalla stagionatura e dal tipo di cemento, ma influenzano le variazioni dimensionali della pasta, il ritiro e lo scorrimento viscoso. La comparsa di porosità dipende dal rapporto a/c , in particolare se $a/c > 0.42$ si ha un eccesso di acqua e formazione di pori capillari, con a/c tra 0.36 e 0.42 si ha porosità capillare da 0-8%, infine se $a/c < 0.36$ l'acqua è insufficiente per l'idratazione completa. L'acqua presente nella pasta è suddivisa in acqua libera e acqua combinata. La prima è presente nei pori capillari (superiori a $0.1\mu\text{m}$) e nei pori gel (inferiori a $0.01\mu\text{m}$), mentre la seconda si ricombina per formare i componenti idrati. L'acqua libera presente sulla superficie dei solidi è trattenuta per adsorbimento in modo più tenace rispetto alla combinata. L'acqua presente nei pori di gel, a causa della piccola dimensione dei pori, risente fortemente delle forze di attrazione sulla superficie solida riducendo la mobilità e la tensione superficiale.

La resistenza meccanica è il parametro più analizzato dal punto di vista tecnologico ma non è ancora chiaro il contributo di ogni costituente sulla resistenza risultante. Esistono diversi fattori che è necessario considerare per l'analisi meccanica, tra cui il tipo di legame che tiene unite le particelle di cemento, il modulo elastico, scorrimento viscoso, la superficie specifica, la porosità ecc. Ci sono due teorie che spiccano per rilevanza sulla tipologia di legame tra le particelle di

cemento. La prima sancisce che la resistenza meccanica è da imputare ai legami chimici primari, di valenza, oltre che dai legami di Van der Waals o ponti a idrogeno. La seconda definisce che il legame dipenda dalla superficie di contatto tra le componenti solide. Anche la pasta cementizia, sottoposto a una sollecitazione σ , subisce una variazione dimensionale ε di contrazione o allungamento. Per valori piccoli di sollecitazione esiste una correlazione, la legge di Hooke, che lega lo sforzo con la deformazione attraverso il modulo elastico o di Young, E . Tale coefficiente può essere misurato attraverso la relazione tra modulo elastico e velocità di propagazione oppure con la determinazione della frequenza di risonanza di un provino. Il modulo elastico dipende fortemente dalla frazione di cemento idrato, dal rapporto acqua/cemento e dall'umidità relativa. Aumentando la compattezza del materiale, ovvero riducendo la porosità, il modulo cresce esponenzialmente. La porosità infatti è proporzionale al grado di idratazione e aumenta al diminuire del rapporto a/c. Schematicamente il modulo e la resistenza meccanica sono influenzati positivamente dagli stessi fattori. La resistenza meccanica è influenzata anche dalla composizione chimica e mineralogica del C_3S per brevi stagionature, del C_2S per lunghe stagionature; mentre il C_3A viene controllato dall'aggiunta di calcio solfato, il cui quantitativo caratteristico ottimale varia in funzione della stagionatura. Inoltre a maggiore temperatura si favorisce la velocità di idratazione attraverso la costituzione di una struttura che rallenta l'evoluzione dell'idratazione in cui i cristalli di C-S-H sono corti e tozzi e meno intersecati.

I.1.4 Aggregati

La pasta cementizia è mescolata con materiali lapidei, che non partecipano al processo di idratazione, chiamati aggregati. Con aggregati fini, mescolati a componenti le cui dimensioni non superano i 5mm, con acqua e cemento si formulano le malte. Se invece l'aggregato è grosso, la miscela prende nome di calcestruzzo. La distinzione tra malta e calcestruzzo quindi deriva dalla differenza di dimensione dei suoi aggregati. Essi vengono introdotti nella pasta per ridurre i costi e il ritiro, andando ad aumentare la durabilità, secondo carattere fisico e chimico, della pasta cementizia. L'aggiunta degli aggregati favorisce la resistenza meccanica, modulo elastico e scorrimento ma peggiora la lavorabilità.

Gli aggregati possono variare di dimensione da decine di micron a diversi centimetri. La suddivisione più comune è separare gli aggregati in fini e grossi. La sabbia è un inerte di dimensioni minori di 5mm. Essi provengono da una massa rocciosa che a seguito di processi naturali (erosione, abrasione..) o artificiali (frantumazione) è trasformata in frammenti lapidei. Esistono dei requisiti in base ai quali un aggregato si dimostra idoneo. La lavorabilità del calcestruzzo dipende molto dalla forma, angolarità e tessitura degli aggregati e tali caratteristiche sono difficilmente determinabili. La forma degli aggregati ha delle ripercussioni sulla velocità di sedimentazione e, inserendo aggregati equidimensionali si otterrà un impasto più lavorabile. L'angolarità o rotondità è una caratteristica distinta dalla forma e si riferisce allo stato di usura degli spigoli degli elementi lapidei ed influenza la lavorabilità e la resistenza finale. Gli aggregati tondeggianti consentono una maggiore lavorabilità che si traduce in maggior resistenza, soprattutto in compressione. Invece i lapidei con spigoli vivi favoriscono l'adesione pasta-aggregati e la resistenza meccanica. La tessitura (vetrosa, liscia, granulata..) permette di comprendere la disposizione dei grani cristallini e dei pori sulla superficie degli aggregati. Tale caratteristica incide sulla lavorabilità e sull'adesione pasta-aggregato.

Per confezionare un calcestruzzo è necessario predisporre un aggregato ben assortito con granuli di diverse dimensioni, esibendo una buona distribuzione granulometrica. Tale accorgimento migliora la resistenza, ma richiede maggior quantitativo di acqua in quanto la distribuzione abbraccia un grande range di valori dimensionali. Per ridurre la difficoltà nel reperire grandezze diverse dello stesso aggregati, si preferisce combinare due aggregati per ottimizzare la distribuzione granulometrica. Ci sono diversi aspetti da considerare della granulometria: il metodo

di misurazione, criterio di scelta di granulometria ottimale e metodi di calcolo della formulazione della percentuale dei singoli aggregati. Tramite la setacciatura è possibile separare, secondo dimensioni, gli aggregati, scuotendo il materiale attraverso una serie di setacci posti in serie le cui maglie di riducono durante le discesa. Il materiale, prima di essere separato, deve subire un processo di essiccazione. La distribuzione granulometrica ottimale dell'aggregato, considerando fattori sperimentali ed economici, è definito dal compromesso da diverse specifiche: densità massima con minimo dosaggio di cemento, massima lavorabilità e minima segregazione nell'impasto fresco.

I.2 Additivi

Gli additivi sono componenti organici che vengono aggiunti in piccole quantità per migliorare le proprietà del calcestruzzo e, a seconda della loro funzione, sono classificati in acceleranti, ritardanti, fluidificanti e aeranti, in base alla caratteristica da migliorare all'interno della miscela di calcestruzzo. Nella classificazione di additivi rimane la distinzione tra azione chimica e fisica che gli additivi esplicano all'interno del calcestruzzo. Ad esempio i ritardanti e gli acceleranti che rispettivamente ritardano e accelerano il processo di idratazione, hanno un'azione prevalentemente chimica. Gli additivi aeranti, fluidificanti e superfluidificanti agiscono principalmente attraverso il loro carattere fisico. Le normative relative agli additivi sono la UNI EN 934-2 e UNI EN 480-1.

Gli additivi che modificano la reologia degli impasti freschi sono i riduttori di acqua, o fluidificanti, e i superfluidificanti che possono avere anche altre proprietà; certi additivi modificano la presa e l'indurimento (acceleranti o ritardanti) e altri modificano sia il contenuto di acqua che di aria (aeranti). Inoltre esistono additivi speciali che riducono gli attacchi corrosivi o riducono il ritiro e additivi inorganici.

I.2.1 Additivi fluidificanti

Gli additivi fluidificanti sono quei prodotti che aggiunti all'impasto cementizio a pari rapporto acqua cemento (a/c) ne aumentano la lavorabilità oppure consentono di ridurre l'acqua a pari lavorabilità. Per migliorare la lavorabilità senza l'utilizzo dei riduttori è necessario modificare più parametri che influenzano questa proprietà tra cui l'aumento dell'acqua che provoca un peggioramento delle proprietà meccaniche. Il fluidificante tende a sciogliere i granuli favorendo la dispersione delle particelle di cemento circondate da acqua. Il fluidificante può essere normale, ritardante e accelerante. Il primo aumenta la lavorabilità dell'impasto ma non modifica i tempi di presa e le resistenze meccaniche. Il fluidificante normale si distingue dagli altri due dalle resistenze meccaniche alla brevi stagionature a parità di rapporto a/c. Si osserva che maggiore è la lavorabilità iniziale dell'impasto, minore è l'aumento provocato dall'aggiunta dell'additivo^[1]. Tutti i fluidificanti si classificano in base alla natura chimica secondo la componente principale: ligninsolfonato, acido idrossi-carbossilico e polimeri idrossilati.

Il ligninsolfonato è un sottoprodotto dalla lavorazione della cellulosa del legno e, accompagnato da zuccheri, conferiscono al prodotto caratteristiche ritardanti. L'estrazione dello zucchero cambia la natura di fluidificante del ligninsolfonato da ritardante e accelerante. I gruppi solfonici ($-\text{SO}_3\text{H}$), ottenuti per solfonazione, e ossidrilici ($-\text{OH}$), come prodotto di idrolisi, possono essere adsorbiti sulla superficie delle particelle di cemento, o principalmente dai prodotti di idratazione del C_3A . Esso altera la morfologia del C-S-H e dell'idrossido di calcio ottenuti durante l'idratazione favorendo i composti laminari, contribuendo al maggior ritiro in essiccamento. Inoltre il ligninsolfonato agganciato sulle particelle di cemento idratato modifica il potenziale elettrico, aumentando la repulsione tra le particelle, favorendo la dispersione degli agglomerati. Nelle paste in cui è stato usato questo additivo si riscontra un maggior numero di pori capillari velocizzando l'essiccamento. L'utilizzo di ligninsolfonato promuove anche un eccessivo inglobamento di aria che è possibile regolare con l'aggiunta di agenti antischiuma.

Gli acidi idrossi-carbossilici sono in grado di svolgere la funzione di fluidificante poiché i gruppi carbossilici e ossidrilici vengono adsorbiti. Tra questi sono presenti l'acido gluconico, salicilico, citrico, malico, ecc, con funzione ritardante oltre che fluidificante. I fluidificanti a base di polimeri idrossilati sono ottenuti dall'idrolisi dei carboidrati con alto peso molecolare con circa 3-25 unità glucosidiche.

A parità di a/c, l'aggiunta del fluidificante migliora leggermente alcune proprietà, mentre, mantenendo costante la lavorabilità e riducendo a/c, tutte le proprietà finali risultano positivamente influenzate.

I.2.2 Additivi superfluidificanti

Gli additivi superfluidificanti si distinguono dai precedenti per la riduzione di a/c, infatti i fluidificanti sono in grado di ridurre fino al 12% del rapporto a/c, mentre con i superfluidificanti si arriva al 20-40%. Considerando l'impatto sulle proprietà meccaniche del rapporto acqua/cemento, si comprende l'importanza della riduzione di acqua. La stessa riduzione di un superfluidificante si otterrebbe con grandi quantitativi di fluidificanti, ma avendo effetti ritardanti, questa caratteristica andrebbe a intaccare troppo la cinetica di idratazione. I polimeri di sintesi usati come superfluidificanti non presentano azioni secondarie negative, quindi è possibile aumentare i dosaggi (1-3%) riducendo di conseguenza il quantitativo di acqua. I polimeri sintetici più impiegati sono il naftalinsolfato condensato con formaldeide e la trimetilol-melamina

solfonata condensata con formaldeide e possono essere accoppiati ad altri additivi in base alle caratteristiche richieste per la pasta. A parità di lavorabilità, l'impasto additivato ha un quantitativo di acqua inferiore rispetto al non additivato, inoltre a parità di a/c il calcestruzzo additivato non presenta sostanziali differenze rispetto alla pasta non additivata, senza modifiche nel ritiro e nella resistenza all'attacco chimico. L'effetto del superfluidificante si ritrova anche nel favorire la dispersione dei costituenti attraverso l'adsorbimento superficiale del polimero, il caricamento negativo dei granuli di cemento e la dispersione mediante repulsione.

I.2.3 Additivi acceleranti

Gli additivi acceleranti hanno la capacità di aumentare la velocità di idratazione del cemento, o nella fase di presa (acceleranti di presa) o nell'indurimento (acceleranti di indurimento); nel primo caso si accorcia il tempo di presa, nel secondo si aumenta la resistenza meccanica iniziale. L'utilizzo di acceleranti di presa è molto limitato in quanto riduce notevolmente la finestra temporale di lavorabilità, riducendo il tempo di trasporto del materiale e della sua messa in opera. Gli acceleranti di presa sono a base di silicato o di carbonato di sodio. Il silicato di sodio provoca la presa rapida e seconda del dosaggio rispetto al quantitativo di cemento poiché promuove la presa attraverso la precipitazione di silicato di calcio idrato. L'azione del carbonato di sodio o di potassio si basa principalmente sulla riduzione del tempo di inizio e fine presa ma anche sull'aumento della resistenza delle brevi e nelle lunghe stagionature. Ciò è dovuto al fatto che la rapida idratazione del C_3S contribuisce alla presa del cemento, tuttavia la precipitazione di $CaCO_3$ nei pori capillari del cemento idrato provoca un forte ritardo nell'idratazione del C_3S quando la reazione è controllata dal processo di diffusione. In queste condizioni infatti il C_3S ha maggior grado di idratazione con un lento indurimento preceduto da una rapida presa ^[1]. Più interessanti sono però gli acceleranti di indurimento, in quanto riducono i problemi derivanti dalle condizioni climatiche avverse. L'additivo accelerante più diffuso è quello di cloruro di calcio che aumenta la velocità di idratazione del C_3S e aumenta la superficie specifica del prodotto idrato, modificando anche la morfologia e distribuzione dei pori capillari e pori nel gel di cemento. All'aumentare della temperatura l'effetto dell'additivo è più blando. Il cloruro di calcio ha effetti di accelerazione anche sul C_2S ma con effetti molto più leggeri, inoltre esso favorisce la reazione tra gesso e C_4AF . Infine esso riduce la capacità e la velocità di bleeding e abbrevia la presa e riduce la sedimentazione nel calcestruzzo e in generale migliora la resistenza meccanica dovuto all'aumento del grado di idratazione del C_3S . Con quantitativo superiore al 2% si va incontro a rischi di corrosione e alla

diminuzione delle resistenze. Il cloruro di calcio viene considerato un anti-gelo in quanto la sua resistenza a compressione è elevata nelle brevi^[1]. Altri additivi acceleranti sono la trietanolammina e il formiato di calcio. Il primo si basa sul accelera l'idratazione del C₃A e dell'ettringite, mentre il secondo favorisce il C₃S.

I.2.4 Additivi ritardanti

Gli additivi ritardanti hanno il compito principale di ostacolare il processo di idratazione, in particolare la presa per conservare la lavorabilità dell'impasto. Questo, di contro, costringe alla riduzione delle resistenze nelle brevi stagionature che tende ad aumentare nel tempo. L'alternativa al ritardante è formulare una miscela povera di C₃S e C₃A, decisamente troppo costosa. I ritardanti più utilizzati a base organica sono carboidrati (monosaccaridi e polisaccaridi), acidi idrossi-carbossilici e dicarbossilici o prodotti inorganici come solfati, borati, sali di piombo e zinco. I composti organici, grazie al gruppo idrossi-carbossilico (HO-C-C=O), aderiscono alla superficie dei grani di cemento, riducendone il contatto con l'acqua. I fosfati ed i borati potrebbero essere adsorbiti come prodotti organici per mezzo del gruppo ossidrilico, i sali di piombo e zinco potrebbero formare precipitati insolubili dei corrispondenti idrossidi sui granuli di cemento ritardandone l'idratazione^[1]. In presenza di additivi ritardanti è amplificato il ritiro plastico poiché il tempo di esposizione all'essiccamento aumenta.

I.2.5 Additivi aeranti

Infine, gli additivi aeranti, vengono inseriti per migliorare la resistenza ai cicli di gelo-disgelo attraverso la formazione di una struttura porosa distribuita omogeneamente nel sistema. Essi sono in grado di migliorare la lavorabilità del materiale e la coesione del materiale fresco con la riduzione del peso specifico. La resistenza al gelo è una proprietà importante per i calcestruzzi idraulici, in quanto, quando l'acqua congela, aumenta il suo volume, provocando un aumento di pressione interna capace di gonfiare il materiale, distruggendolo progressivamente. Non esiste alternativa agli additivi aeranti, in quanto, riducendo il rapporto a/c, si migliora la resistenza al gelo, si riduce la durabilità. Anche il tipo di cemento influenza la quantità di aria inglobata, a parità di additivo: cementi più fini comportano a un minor volume di aria immagazzinata. Altri parametri sono il tempo di mescolamento e la vibrazione: il prolungamento del mescolamento porta a una riduzione dell'aria inglobata tanto maggiore è la temperatura. Aumentando il tempo di vibrazione si favorisce la repulsione delle bolle di aria, soprattutto di quelle più voluminose. Per sintetizzare

gli additivi aeranti si utilizzano ad esempio acido abietinico, sali di acidi grassi e alchilosolfonati. L'aerante finale avrà una componente polare e una apolare: la prima si combinerà con l'acqua e il materiale idrato mentre la seconda con l'aria.

Tra gli additivi speciali si possono trovare gli inibitori della reazione alcali-aggregato, inibitori di corrosione, coadiuvanti di pompaggio e anti-ritiro.

I.2.6 Additivi inibitori delle reazione alcali-aggregato

Gli inibitori della reazione alcali-aggregato evitano la reazione espansiva tra gli alcali presenti nel cemento e gli aggregati, la cui reazione si basa sull'idrolisi con formazione di un gel che, a contatto con acqua espande. Per ridurre tale fenomeno è possibile effettuare una sostituzione parziale del cemento con additivi minerali come la cenere volante, loppa d'altoforno e silica fume.

I.2.7 Additivi inibitori di corrosione

Gli inibitori di corrosione si inseriscono nel caso in cui barre d'acciaio (armature) vengano inserite all'interno del calcestruzzo per migliorarne le proprietà. Esse infatti, se sono in stato di passivazione, sono accompagnate da uno film passivato in funzione del pH dell'ambiente, che si mantiene fino al contatto con acqua e ossigeno. Quando questo accade, si crea una connessione elettrolitica tra catodo (pasta cementizia) e anodo (barra d'acciaio). La barriera di passivazione è indebolita dalla presenza di cloruri, favorendo la corrosione delle armature. Gli inibitori possono agire a livello cationico, anodico o misto.

I.2.8 Additivi coadiuvanti

Negli additivi coadiuvanti di pompaggio si possono inserire molti additivi tra cui gli aeranti e i fluidificanti in quanto facilitano le operazioni di calcestruzzo evitando il bleeding e la segregazione. I più importanti però sono gli agenti viscosizzanti che aumentano la viscosità dell'acqua oppure agenti in grado di aumentare la tixotropia della miscela. Il meccanismo di azione si basa sul mantenimento di una buona coesione per evitare la demiscelazione, bleeding e segregazione, e mantenere un elevato contenuto di boiaccia che unisca tutti gli aggregati evitando l'attrito.

I.2.9 Additivi anti-ritiro

Infine, gli additivi anti-ritiro evitano la riduzione di volume dovuto alla perdita di acqua in seguito all'indurimento. Il ritiro può provocare fessurazioni compromettendo la durabilità del materiale. Esistono diversi tipi di ritiro ma i più importanti sono quello plastico, che avviene prima dell'indurimento, e quello igrometrico che si nota dopo l'indurimento. Il ritiro igrometrico è inevitabile e coinvolge i pori di dimensione tra i 2 e i 50nm riempiti di acqua; infatti durante l'essiccazione si formano dei menischi che alterano la pressione che provoca la riduzione di dimensioni del poro. Con gli additivi anti-ritiro si va a modificare la tensione capillare dei pori e di conseguenza la loro contrazione.

I.3 Stampa 3D

La stampa 3D appartiene alla produzione per aggiunta (Additive Manufacturing, AM) ovvero un gruppo di tecniche emergenti per produzione di strutture complesse ^[5] ed è considerato un importante simbolo della terza rivoluzione industriale per la creazione di prototipi per la sua estrema versatilità di geometria e di inchiostri. Tale metodo di fabbricazione viene realizzato aggiungendo strati successivi di materiale per costruire manufatti. Questo comporta un aumento della flessibilità nella geometria e delle dimensioni, la riduzione della mano d'opera e dei rifiuti, diminuzione del tempo di trasporto e dei costi di costruzione ^[5, 6]. Essa è il punto di incontro tra la stampa 3D e la tecnologia di costruzione col calcestruzzo.

La stampante è costituita da una cavità di alimentazione del materiale che viene spostato attraverso un sistema di pompaggio o con una vite senza fine (gravità) fino all'ugello, di diverse forme e dimensioni, dal quale fuoriesce il materiale. Per processo di formazione dello stampato, le proprietà sono fortemente anisotrope e dipendono dalla forza di contatto tra i filamenti e dalla conseguente porosità ^[7, 8]. Per ridurre l'anisotropia si può puntare anche su specifici rinforzi (ottimizzazione multifasica) ^[9].

Nella stampa 3D si ha lo studio della geometria attraverso il controllo del software digitale e la formulazione dell'inchiostro, nel caso in esame il calcestruzzo, ottenuto con l'aggiunta di additivi, fibre speciali e aggregati, al fine di possedere proprietà tali da poter permettere la stampa.

I.3.1 Calcestruzzo nella stampa 3D

Il materiale cementizio da stampare deve rispondere a diverse proprietà specifiche per il processo di stampa, tra le quali:

L'**estrudibilità**: descrive la proprietà del materiale nell'uscire dall'ugello di stampa senza deformarsi e/o lacerarsi ed è valutata attraverso la continuità, l'uniformità e la fluidità. ^[6, 10, 11, 12].

La **lavorabilità** viene misurata con test reologici attraverso il conseguimento di viscosità e sforzo di snervamento per un fluido Bingham o e col test di spandimento ^[6, 10, 13].

Il **tempo di mantenimento** rappresenta la finestra temporale in cui le proprietà di lavorabilità rimangono pressoché inalterata per ottenere un risultato di stampa ottimale. In particolare lo sforzo

di snervamento, riconducibile al valore di sforzo massimo che distingue il comportamento elastico da quello plastico, aumenta nel tempo per la progressiva idratazione ed evaporazione dell'acqua. Anche le condizioni ambientali, quali temperatura, umidità e aria, e tipi di aggregati influenzano il tempo di mantenimento [6, 12, 14, 15].

La **buidability, o stabilità dimensionale**, costituisce l'abilità del materiale in fase di stampa di resistere alle deformazioni e al collasso durante la sua stratificazione ed è associata alle forze che si sviluppano durante la flocculazione e alle reazioni irreversibili di idratazione del cemento con la comparsa di C-S-H [15, 16]. Il primo strato deve possedere un maggiore sforzo di snervamento in modo da supportare il proprio peso e quello degli strati successivi e la pressione di stampa proveniente dall'estrusore [14]. Il tempo di deposizione tra due strati successivi non deve essere troppo lungo per evitare la deformazione e la formazione di porosità che compromettono la durabilità dello stampato, dovuti alla riduzione delle forze di adesione tra gli strati, necessaria per la monoliticità dell'elemento stampato; la stabilità dimensionale si può misurare con test Vicat o con test reologici [6, 8, 10, 17, 18].

L'accumulo strutturale è definita come la rigidità del calcestruzzo fluido che aumenta col tempo di idratazione, favorendo il modulo elastico, aumentando l'interazione chimico-fisica tra gli strati [6, 8, 10, 15, 19]. A livello microscopico si ha un incremento delle interazioni deboli tra le particelle di cemento che si trasformano in ponti a idrogeno promuovendo la strutturazione. Tali legami possono rompersi con l'applicazione di sforzo di taglio in modo temporaneo, per poi riformarsi secondo carattere tissotropico [15, 20, 21].

Anche la **tissotropia** è una caratteristica importante nei materiali non newtoniani ed essa è la capacità del fluido di rompere la struttura reticolare fornendo energia, generalmente cinetica, al fine di ridurre le proprietà di resistenza. La tissotropia è legata ai prodotti di flocculazione che permettono un'istantanea presa del materiale, ma applicando delle forze di taglio (ad esempio la mescolazione) si ha la distruzione della microstruttura. Applicando uno sforzo al materiale è indispensabile definire lo sforzo statico e dinamico. Il primo rappresenta la reale forza da applicare al materiale statico per favorirne il movimento, mentre il secondo è lo sforzo minimo da applicare affinché questo rimanga in moto [22]. Una volta cessata la forza esterna la struttura si ricompone. Questa capacità della malta facilita l'estrudibilità poiché il materiale diventa più fluido quando in

movimento, mentre dopo la deposizione (fase statica) il materiale è in grado di mantenere la propria forma imposta dall'ugello senza deformarsi o fessurarsi.

Queste proprietà dipendono da innumerevoli parametri composizionali come i tipi e la quantità di leganti, distribuzione e grandezza delle polveri, rapporto acqua/leganti, rapporto leganti/aggregati, utilizzo di additivi e aggiunta di fibre.

Il supplemento di additivi rende la miscela più lavorabile, compensando gli effetti della rigidità, favorendo la forza di interazione tra i legami degli strati [23]. Gli additivi superfluidificanti permettono di ridurre sforzo di snervamento e viscosità generando una riduzione dell'acqua quindi un miglioramento delle proprietà fisico-meccaniche. Da soli però non producono un materiale con proprietà reologiche minime per la stampa, infatti si aggiungono generalmente anche altri additivi. I viscosizzanti che promuovendo la flocculazione, rendono il materiale idoneo al processo di stampa [13, 24, 25]. Inoltre anche i parametri di stampa influiscono sul risultato come ad esempio la velocità di stampa. La velocità massima di stampa dipende dalle proprietà reologiche e anche dalla velocità di flocculazione della malta. Una velocità maggiore comporta una rugosità media superficiale maggiore con riduzione delle proprietà meccaniche, peggiorando l'anisotropia del sistema [10]. Con l'ugello troncoconico si ha un rilassamento del materiale estruso, che provoca un allargamento della sezione del filamento; per ottimizzare il controllo della forma è necessario lavorare sulla stampabilità del materiale [15]. Inoltre, per ridurre gli stress indotti dalla gravità è necessario diminuire lo spessore del primo strato che andrà a sopportare il peso dei successivi secondo la legge di Stevino.

La finitura dello stampato è soggetta a effetti di scala, nella forza tra gli strati che consente la formazione di microcricche, dovute allo scarso ancoraggio meccanico, le quali sono più pronunciate per oggetti di grandi dimensioni; esse si possono ridurre con l'aggiunta degli aggregati [8, 10, 12, 23, 26]. Le porosità all'interno dei componenti stampati possono essere di diversa natura. Le macrocricche sono quelle che si sviluppano tra le giunture dei filamenti dello stesso strato, allineati nella direzione del filamento per deformazione dell'estruso. I micropori si riscontrano tra i filamenti di strati successivi, all'interfaccia. Essi hanno una sezione triangolare e sono connessi tra loro [27]. Sulla superficie possono formarsi delle cricche dovute agli sforzi residui di trazione dal materiale fresco; inoltre piccoli raggi dell'ugello portano lacerazioni e fessurazioni lungo i bordi [15]. Una fessurazione in fase indurita può avvenire perché il ritiro del componente stampato

aumenta nel tempo, ma può essere ridotta se si mantiene l'ambiente umido o aggiungendo agenti anti-ritiro all'impasto [8, 12, 18].

Il profilo della forza esercitata dalla stampante al materiale inizia con il consolidamento della malta, la forza poi aumenta a causa del modellamento, per poi rimanere costante; questa rappresenta la forza richiesta per spingere l'impasto verso l'ugello. Dopo un tratto di consolidamento del materiale si ha un ulteriore aumento dovuto alla formazione di zone morte lungo il sistema di spostamento. Infine la pasta passa attraverso l'ugello: maggiore è il diametro in uscita, minore è la forza in uscita e l'attrito associato al processo tra le pareti del tubo e il materiale [28].

L'impiego del calcestruzzo come inchiostro per la stampa 3D è consentito quando le performance descritte precedentemente sono soddisfatte. In particolare il calcestruzzo ha buone proprietà in compressione e scarse in trazione e taglio, promuovendo così lo sviluppo di fratture [37]. Sfortunatamente questo materiale non è in grado da solo di garantire adeguate caratteristiche, di conseguenza è necessario inserire dei rinforzi all'interno della matrice cementizia.

Le strutture tridimensionali devono assicurare la sicurezza e la vita utile all'interno dell'ambiente in cui vengono installate (temperatura, forze esterne e attacchi chimici), ma le caratteristiche di durabilità del cemento sono basse a livello di resistenza, impermeabilità e isolamento e ciò spinge ad aggiungere in miscela materiali con ottime proprietà antigelo e di mantenimento del calore.

Il calcestruzzo viene utilizzato per le sue buone proprietà nel tempo di mantenimento, anche se nelle strutture elaborate tramite stampa 3D sono necessarie finestre temporali minori. Inoltre la miscela deve essere studiata al fine di migliorare la fluidità di stampa e il consolidamento istantaneo dopo la deposizione sullo strato precedente con additivi acceleranti e riduttori di acqua [37].

Attualmente esistono diversi esemplari di strutture 3D applicate al calcestruzzo, in particolare negli USA e in Cina. Anche l'Università di Nanyang a Singapore sta sviluppando una miscela ottimale con l'utilizzo di geopolimeri.

Capitolo 1

Metodi

1.1 Formulazione

Lo studio preliminare viene condotto sui componenti premiscelati i quali contengono tutti gli ingredienti in polvere e andrà solo aggiunta l'acqua. L'uso di tali prodotti viene fatto al fine di definire un'adeguata fluidità e consistenza al materiale da stampare, riducendo le variabili composizionali. Per questa analisi vengono usati due premiscelati forniti dall'azienda, P1 e P2, al cui interno sono presenti fibre che aiutano nel rinforzo. In questo caso il materiale viene pesato all'interno del vaso di miscelazione su bilancia Malter Toledo SB160001 DeltaRange ($16100\text{g}\pm 0.1\text{g}$) e aggiunta l'acqua valutata dalla bilancia Mettler Toledo ($4100\text{g}\pm 0.01\text{g}$). A seconda del rapporto acqua/cemento si va a definire un condotta di stampa e in funzione del comportamento si stabiliscono i rapporti ottimali per ciascun premiscelato. In particolare per P1 si riscontra un a/c pari al 0.17, mentre per P2 si arriva a 0.20 (rispettivamente 17% e 20%).

Successivamente si è valutata una miscela *home made* in cui sono presenti cemento, sabbia fine, silica fume e cenere volante (Tabella 1.1). La miscela è stata studiata con uno specifico additivo che ne migliorasse le prestazioni in base alla tipologia di polveri e ai quantitativi. Nello studio della miscela si sono condotte delle variazioni sulle polveri e sul quantitativo di additivo. Per quanto concerne le polveri si è sostituita la cenere volante con la dolomia e anche ridotte le dosi di cenere volante e silica fume: con entrambe le modifiche il materiale, dopo la stampa, risultava poco coeso e si sgretolava. La prova di modifica dell'additivo viene condotta ipotizzando tre quantitativi pari al 0.7%, 1% e 1.2 % sul peso del cemento (rispettivamente 4, 5.8 e 7g). Si nota da Figura 1.1 che gli estremi comportano una riduzione di finitura del materiale: con 0.7% esso si sgretola e cade; con 1.2% emergono troppe fessurazioni in superficie mentre con 5.8g si hanno delle buone proprietà in stampa.



0.7% (4g)



1% (5.8g)



1.2% (7g)

Figura 1.1: *Variazione dell'additivo A1 all'interno della formulazione della miscela HPC.*

Tabella 1.1: *Descrizione del quantitativo per ogni componente necessario per la formulazione della malta HPC.*

Materiale	Massa [g]
Sabbia fine	1241
Cemento	579
Cenere volante	165
Silica fume	83
Acqua	292 (a/c=0,5)

Le analisi e i test vengono effettuati sulle malte ottenute tramite miscelazione di aggregati e acqua con aggiunta di additivi. Inizialmente i componenti in polvere vengono pesati con bilancia Malter Toledo SB160001 DeltaRange ($16100\text{g}\pm 0.1\text{g}$) all'interno del vaso per malte e inseriti all'interno della maltiera Auto-Mortar Mixer. Parallelamente si misura il quantitativo di acqua in due becher: in uno se ne inserisce 60g con disciolto l'additivo (precedentemente pesato con bilancia Mettler Toledo $4100\text{g}\pm 0.01\text{g}$), nell'altro la rimanente. Gli aggregati vengono amalgamati in maltiera a bassa velocità per 5s, si inserisce l'acqua e si continua il mescolamento fino al minuto. Infine si aggiunge l'additivo sciolto in acqua e si impasta per due minuti. Con l'aggiunta dei viscosizzanti, liquidi o in polvere, la procedura di miscelazione subisce una lieve modifica. I viscosizzanti liquidi vengono inseriti nel secondo becher contenente solo acqua e viene aggiunto nell'impasto come precedente indicazione, mentre i viscosizzanti in polvere vengono inseriti nel vaso malte assieme agli aggregati. La miscelazione rimane costante ma si protrae fino a tre minuti per permettere l'attivazione della funzione del viscosizzante.

1.2 Metodi non reologici

La procedura di analisi è stata studiata considerando inizialmente le proprietà nel processo di stampa, per poi essere articolata all'interno dell'ambito reologico. Il processo di stampa viene effettuato con un estrusore WASP con vite senza fine posizionato in verticale, alimentato nella zona superiore da un imbuto tenuto in vibrazione per stimolare l'avanzata del materiale all'interno della vite. Il materiale, passa attraverso un ugello troncoconico con sezione inferiore pari a 27mm per poi depositarsi sulla base di stampa. Inizialmente l'ugello è posizionato a un centimetro da essa secondo istruzione del produttore dell'estrusore. Il materiale di supporto viene spostato manualmente in base alla quantità di prodotto che esce dall'ugello. Depositato il primo strato, si abbassa il supporto di 1.5cm per poi riposizionare il secondo strato sopra al precedente con direzione opposta; si ripete l'operazione fino alla conclusione del settimo strato, con altezza desiderata di 10cm, Figura 1.2A. Dei campioni si osserva la coesione del materiale estruso accostata alla larghezza degli strati, all'altezza reale del campione e all'aspetto di finitura superficiale. Si prendono le misure dell'altezza effettiva dopo indurimento e della larghezza media tra quarto e quinto strato. Per valutare la finitura superficiale si descrive una scala qualitativa da 1 a 4: quando la finitura è pessima, il materiale si sgretola e cade si conferisce il valore 1, mentre quando il materiale ha buona finitura superficiale e coesione si attribuisce valore 4. In seguito viene illustrata la scala di valutazione del materiale estruso.

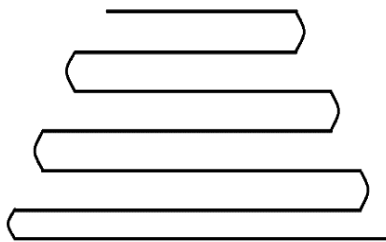


Figura 1.2: *A, a sinistra) Rappresentazione schematica della struttura eseguita con la stampa 3D. B, a destra) Immagine del processo di stampa.*

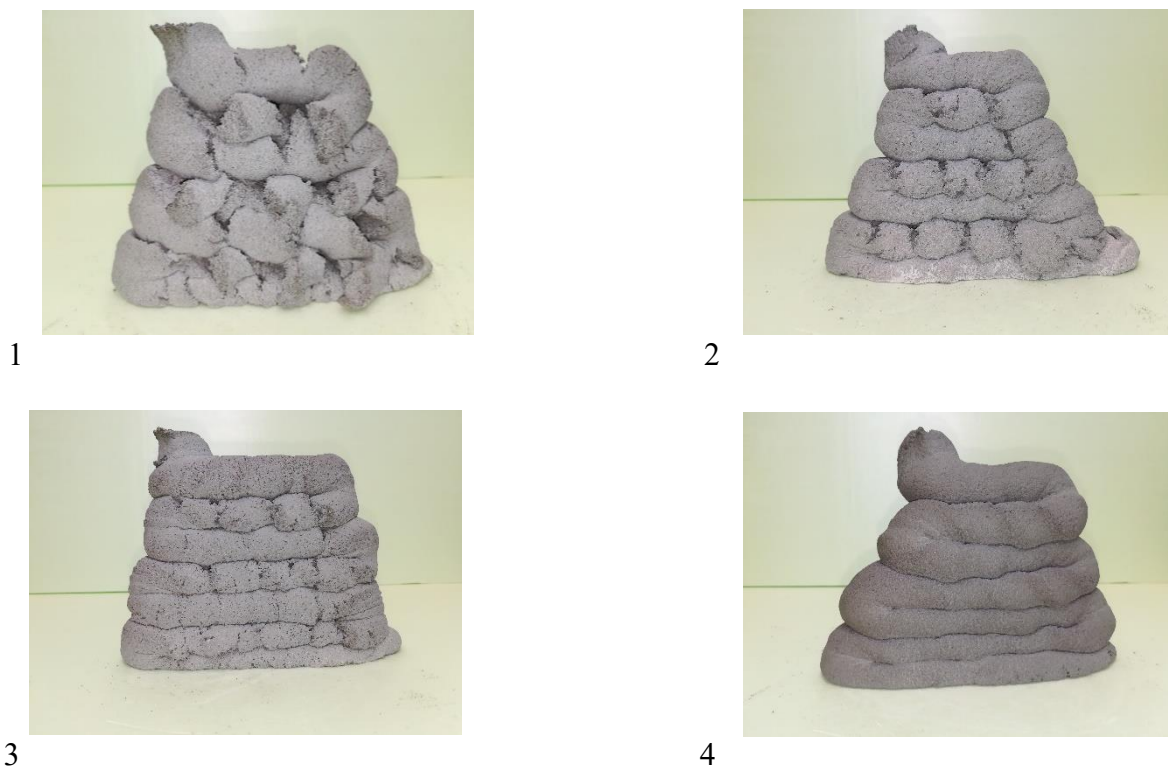


Figura 1.3: *Rappresentazione qualitativa della scala considerata per la finitura.*

Un secondo metodo viene sfruttato per stimare il comportamento di spandimento della malta attraverso l'utilizzo di una tavola scosse. Il test di spandimento, o slump, consiste nel monitorare l'allargamento del materiale cementizio in funzione dei colpi inflitti dalla tavola scosse (Time-Tronic). Il materiale viene inserito all'interno di un contenitore troncoconico standardizzato, posizionato sulla tavola scosse, con diametro interno superiore pari a 7cm ed inferiore di 10cm in modo tale da riempirlo in modo omogeneo e uniforme. Eliminata la componente in eccesso di malta e rimosso il contenitore, si avvia il test effettuando le prime scosse; si registra il diametro medio del materiale ogni cinque battute, per sei volte.

1.3 Metodi reologici

Oltre alla raccolta dei dati riguardanti le caratteristiche non reologiche, è necessario effettuare delle misure di reologia con un'apposita analisi per identificare i parametri fisici (viscosità, sforzo di taglio, tissotropia ect...).

I fluidi possiedono delle proprietà reologiche che vengono investigate attraverso analisi specifiche: tali proprietà sono intrinseche al materiale dipendono però dal metodo di analisi. Le malte cementizie si comportano come fluidi non-newtoniani, in particolare possiedono uno snervamento che descrive una condotta definita del fluido Bingham (equazione 1). In essa si osserva lo snervamento, o sforzo statico, che è il valore minimo di sforzo per il quale il fluido si mette in moto, la viscosità plastica e il gradiente di velocità.

La malta ottenuta dal mescolamento viene inserita all'interno di un contenitore metallico predisposto per l'analisi al reometro (Thermo Scientific™ HAAKE™ Viscotester™ iQ, controllato dal sistema Thermo Scientific™ HAAKE™ Rheowin™) e livellata per toglierne l'eccesso; si esegue poi il metodo di analisi. Inizialmente sono i prodotti premiscelati ad essere analizzati tramite il reometro utilizzando diversi metodi ricavati dalla letteratura.

Il primo metodo, denominato “Velocità costante” [15, 16, 18, 19, 20, 29, 30, 31], consiste nel mantenere la velocità omogenea per 100s e di definirne lo sforzo, ponendo l'attenzione sullo snervamento descritto come il picco della curva. Tale analisi viene effettuata a valori diversi di velocità, 0,5 – 1 - 2,5 – 5 - 6,5 – 8 – 18 – 25 – 40 - 50rpm; maggiore è la velocità di rotazione della girante, più lo snervamento, ovvero il picco, si sposta a valori inferiori di tempo (Vedi Appendice).

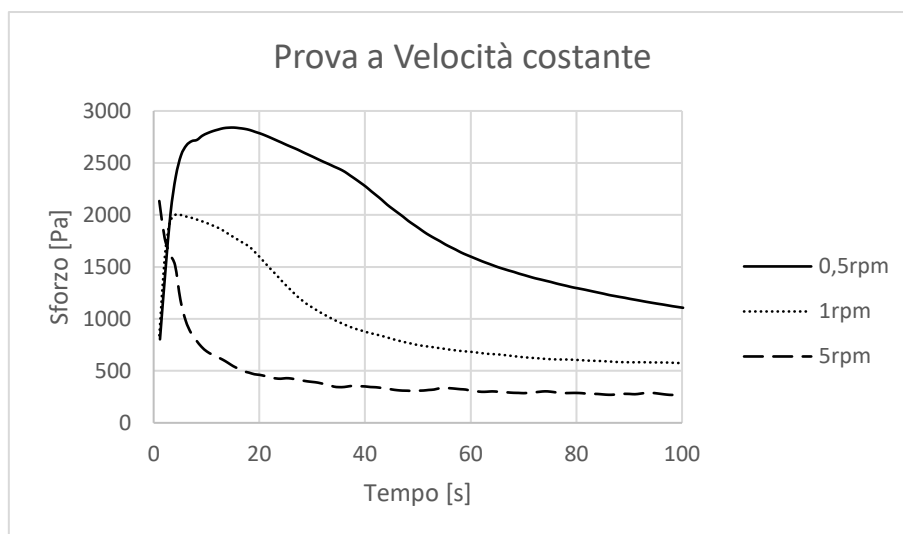


Grafico 1.1: Esempio test a Velocità costante. Vengono mantenute le prime tre velocità per mettere in evidenza lo spostamento del picco di snervamento all'aumentare della velocità.

Il secondo metodo, 3ITT ^[36], si compone di tre intervalli consecutivi in cui agli estremi si ha bassa velocità (0.5rpm) e al centro si imposta la velocità a 5rpm. In questo caso viene monitorata la viscosità che nell'intervallo centrale cala bruscamente per effetto tissotropico. A seconda della caduta e del ritorno (terzo intervallo) si rielabora un parametro legato alla tissotropia (Vedi Appendice).

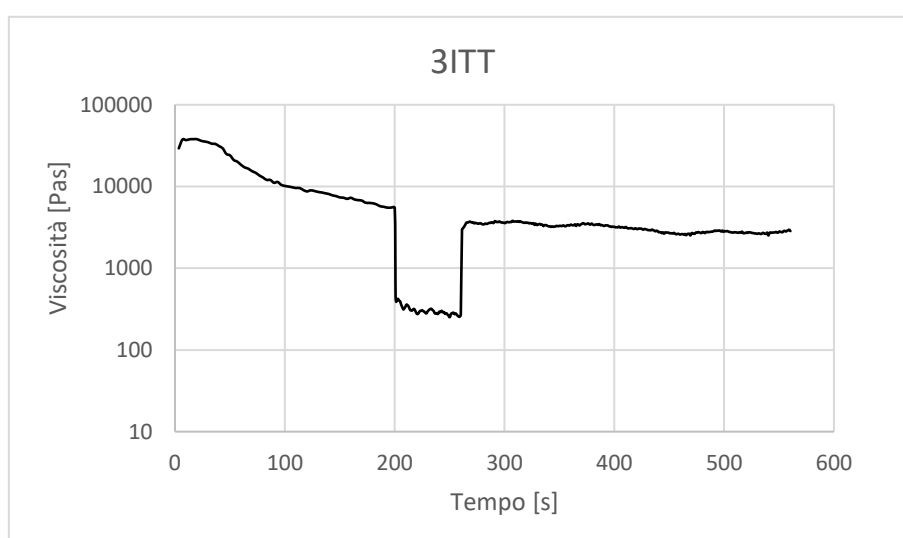


Grafico 1.2: Esempio test 3ITT svolto con l'utilizzo del reometro.

Il test di analisi successivo, Flow Curve Test, è analogo a quello che si sfrutta nel campo dei cementi e consiste in una rampa di salita, con successiva stabilizzazione, e una discesa, in cui si ricavano i dati in valori prestabiliti di velocità (12,5 - 10,5 - 8 - 6 - 4 - 1,5rpm). Interpolando tali valori attraverso un fit Bingham si ricavano snervamento e viscosità plastica (Vedi Appendice).

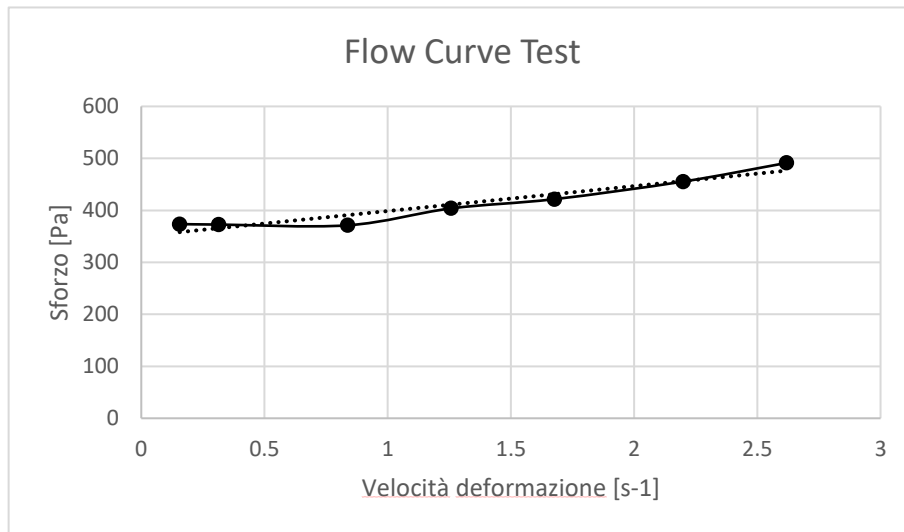


Grafico 1.3: Esempio di Flow Curve Test con interpolazione Bingham nel tratto di discesa in punti a velocità specifica.

L'ultimo metodo di analisi, Loop Flow Curve Test ^[20, 21, 25, 30, 32, 33, 34, 35], consiste in una rampa in salita da $0.1s^{-1}$ a $100s^{-1}$ e poi una discesa fino a $1s^{-1}$. Attraverso gli strumenti del reometro, è possibile interpolare la rampa di discesa con la legge di Bingham in modo tale che vengano restituiti i valori di sforzo e di viscosità (Grafico 1.4). Attraverso un'ulteriore analisi è possibile calcolare l'area all'interno del ciclo di isteresi individuato per i valori di velocità compresi tra 20 e $80s^{-1}$. Questo test è stato studiato in modo da permettere, in salita, la rottura della struttura iniziale presente nella malta, favorendo un'acquisizione dei dati più realistica (Vedi Appendice).

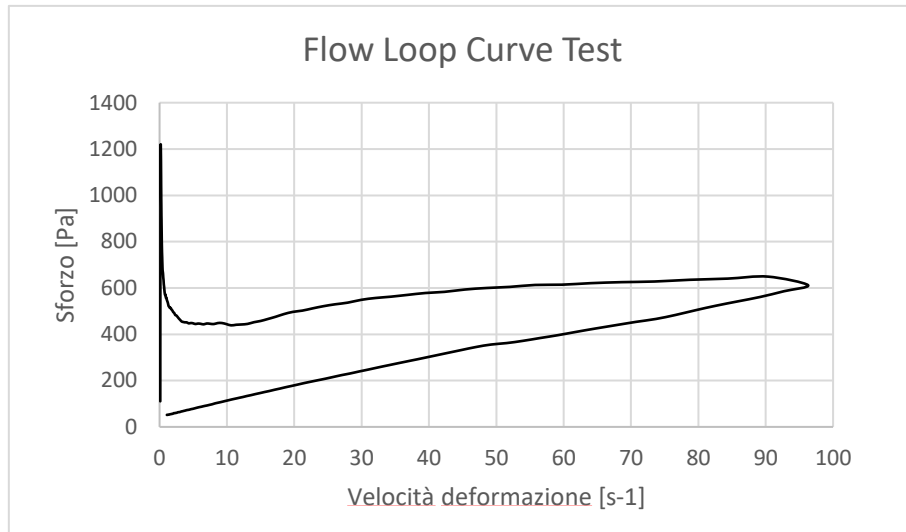


Grafico 1.4: *Esempio di Flow Loop Curve Test.*

Con lo studio applicativo dei metodi con i composti premiscelati è stato possibile definire pregi e problematicità nei metodi di lavoro. In particolare nel metodo 3ITT si è riscontrata una chiara difficoltà di interpretare i dati nella zona interessata da comportamento tissotropico, sia per la profondità della caduta, sia per la forma del tratto orizzontale. Nel metodo Flow Curve Test invece, a parità di ricetta, si riscontravano valori troppo diversi nell'interpolazione dello sforzo di snervamento e della viscosità. Alla luce di questi risultati preliminari è stato deciso di mantenere come test di analisi quello a Velocità costante e il Loop Flow Curve Test.

Capitolo 2

Analisi e Discussione Dati

Nel primo frangente di stampa dei premiscelati si sono definiti i rapporti ottimali di acqua/cemento: per P1 si riscontra un a/c pari al 17%, mentre per P2 si arriva a 20%.

2.1 Mantenimento

Per valutare il comportamento delle malte nel mantenimento si esegue una successione di test nel tempo secondo Tabella 2.1. In particolare si esegue il test Velocità costante a 0, 10 e 15 minuti e il test di spandimento a 5 e 20 minuti. Tutte le malte analizzate (P1, P2, *home made*) sono sottoposte a tale setup con velocità di deformazione per il test reologico a 0.5 e 1rpm.

Tabella 2.1: *Riassunto dell'attività di mantenimento con test reologici e di spandimento.*

Tempo [min]	Test
0	Reometro: test velocità costante
5	Prova di spandimento
10	Reometro: test velocità costante
15	Reometro: test velocità costante
20	Prova di spandimento

Con ricette ottimali dei premiscelati viene impostato il test di mantenimento, affrontato per due volte per ogni malta e per ogni velocità. Successivamente si effettua la prova a mantenimento anche per la miscela *home made*, HPC. Per ciascuna analisi vengono riportate in Appendice i grafici contenenti il trend ottenuti con il test a Velocità costante attraverso il reometro e in seguito le tabelle contenenti i dati del test di spandimento.

In prima battuta è semplice notare come, all'aumentare del tempo di prova, vi sia un reale aumento dello sforzo, sia nei premiscelati che nella miscela HPC. Questo risultato permette di definire delle tempistiche nella fase di presa del cemento.

Nello specifico, nel primo premiscelato si nota come lo snervamento in 10minuti aumenti sensibilmente il suo valore, passando da circa 1200Pa a quasi 2000Pa. Con la misurazione successiva però non si riscontrano particolari differenze. Per il P2 si ha una maggiore variabilità nel tempo dello snervamento, il cui valore medio a 15minuti è 1500Pa.

Aumentando la velocità di deformazione si nota come le funzioni dello snervamento tendono ad appiattirsi e a schiacciarsi per tempi inferiori ma con valori, in assoluto, maggiori. In P1 si arriva a snervamento con 3000Pa, mentre con la P2 si superano i 4000Pa.

Di conseguenza una malta che possiede snervamento più alto in un certo frangente temporale, cambiando le condizioni operative, come ad esempio, aumentando la velocità di miscelazione, tale valore non si mantiene.

Consultando le tabelle, si evince dal Delta slump che il P1 mantiene la propria lavorabilità anche dopo 20minuti. Tale ragionamento non si può fare per la P2 che nel tempo riduce lo spandimento per la perdita di lavorabilità con l'inizio della presa/indurimento.

Per il mantenimento della miscela HPC si ritrovano affermazioni appena discusse: anche in questo caso, all'aumentare del tempo di riposo, lo sforzo di snervamento tende ad aumentare da valori di circa 800Pa a 2200Pa. Tali valori però hanno maggior variabilità dei precedenti in quanto la miscela viene pesata a mano e mescolata per un tempo minore rispetto ai premiscelati. Aumentando la velocità, come visto precedentemente, si ha una modifica nella curva, con valori massimi a tempi minori. Dalla Tabella A.2.3 si riscontra che vi è un lieve declino nella lavorabilità della pasta nell'arco di 20minuti.

2.2 Analisi dati Additivi

Con la miscela ottimale si è lavorato sul dosaggio di dodici additivi (A1-A12), mantenendo costante il quantitativo di acqua e modificando la massa di additivo aggiunto in base alle conoscenze pregresse sulle prestazioni di fluidità e lavorabilità (Figura 2.1). Tra gli additivi selezionati si distinguono i riduttori d'acqua, in verde, e quelli dediti al mantenimento, in giallo. Tendenzialmente il dosaggio degli additivi per il mantenimento è maggiore rispetto ai riduttori.

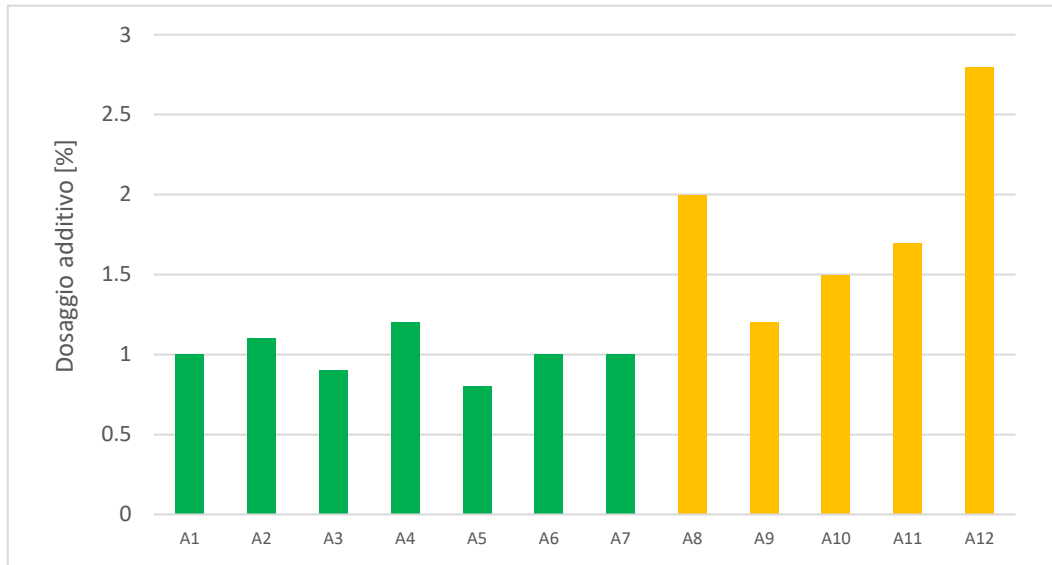


Figura 2.1: Istogramma del quantitativo di additivo aggiunto in base alle prestazioni. Il dosaggio è in percentuale su cemento.

Per ogni additivo vengono effettuate due prove con analisi reologica Flow Loop Curve Test e per il test di spandimento e parallelamente viene stampato un provino.

Dal test di spandimento si mantengono i dati relativi al *Diametro a 5 battute* [cm] e il *Delta slump* [cm], considerato come la variazione di spandimento da 30 a 5 battute. Nel Flow Loop Curve Test, attraverso il sistema operativo del reometro, si considerano i dati relativi al fit Bingham, in particolare lo *Snervamento* (τ_0 in Pa) e la *Viscosità* (η in Pas). Inoltre si estrapolano i dati di *Tissotropia (Area)* come area all'interno del ciclo di isteresi tra 20 e 80s⁻¹ e i valori di viscosità, in salita e in discesa, al valore di 1s⁻¹. Il rapporto tra queste viscosità è un ulteriore parametro legato alla tissotropia (*Tissotropia (Ratio)*). Infine, del campione stampato si definisce l'*Altezza* [cm],

ottenuta come differenza tra l'altezza teorica e quella reale, la *Larghezza* [cm] mediata tra quarto e quinto strato e *Finitura* superficiale. Tutti i dati vengono raccolti in Tabella A.2.4.

I dati così raccolti vengono inseriti in MiniTab in modo tale da creare una matrice di correlazione tra i vari fattori di analisi; il software si basa sulla correlazione lineare di Pearson e ne restituisce i coefficienti. Tali coefficienti, in statistica, rappresentano un indice che esprime un'eventuale relazione di linearità tra due o più parametri. Gli indici hanno valore compreso tra +1 e -1, in particolare con +1 si ha perfetta correlazione lineare positiva, con -1 correlazione lineare negativa, mentre se il valore è nullo non si è relazione lineare. Affinché una correlazione lineare abbia senso, il valore del coefficiente deve essere superiore a 0.7, in valore assoluto, ma in fase preliminare si preferisce considerare il valore 0.5, sempre in valore assoluto, come soglia. La matrice di correlazione con i valori dei coefficienti di Pearson, sono riportati in Tabella A.2.5. Questa tipologia di analisi è verificata solo per correlazioni lineari; per imbattersi in funzioni più complesse è necessario, prima di tutto, osservare i grafici di correlazione per dispersione di punti in modo da rintracciare un comportamento non lineare; questo viene evidenziato in Grafico A.2.13. Confrontando i dati relativi alla Tabella A.2.5 e Grafico A.2.13 si ritrovano correlazioni con coefficiente di Pearson superiore al target per 'Diametro 5 battute' vs 'Delta slump', 'Diametro 5 battute' vs 'Snervamento', 'Diametro 5 battute' vs 'Viscosità', 'Delta slump' vs 'Larghezza', 'Snervamento' vs 'Tissotropia (ratio)', 'Finitura' vs 'Tissotropia (area)' e 'Finitura' vs 'Altezza'. Le correlazioni lineari forti, con alti coefficienti di Pearson si trovano però solo per le combinazioni 'Diametro a 5 battute' e 'Delta slump' oppure per 'Snervamento' e 'Tissotropia (ratio)'. Per tali correlazioni si nota nei grafici specifici che l'andamento è affettivamente abbastanza lineare, con coefficiente angolare positivo o negativo a seconda dei casi precisi.

Dal Grafico A.2.13 si mettono in luce due particolari andamenti non lineari: il primo si riscontra nella correlazione 'Delta slump' vs 'Snervamento' che sembrerebbe rappresentare un andamento esponenziale decrescente; il secondo si ha con 'Snervamento' vs 'Larghezza', con legge parabolica. La conferma di un andamento della popolazione andrebbe verificato con uno strumento di analisi statistica in grado di analizzare correlazioni di ordine superiore.

Ricordando il fine dello studio si ricercano all'interno della matrice di correlazione o nei grafici a dispersione (Tabella A.2.5 e Grafico A.2.13) le correlazioni tra le caratteristiche reologiche delle malte (Diametro a 5 battute, Delta slump, Snervamento, Viscosità e Tissotropia)

con le loro proprietà in stampa (Altezza, Larghezza e Finitura). Dopo la prima analisi con la variazione degli additivi si ritrovano in quest'area due correlazioni positive: 'Delta slump' vs 'Larghezza' e 'Tissotropia (area)' vs 'Finitura'.

Infine è possibile stilare una graduatoria di prestazioni in stampa per gli additivi, in termini di mantenimento di forma, in altezza e larghezza, sia per la finitura superficiale. In particolare si ritrovano nella prima parte della classifica principalmente i riduttori di acqua, mentre gli additivi dedicati al mantenimento si trovano nella parte inferiore.

- | | | |
|-------|--------|---------|
| 1. A1 | 5. A6 | 9. A11 |
| 2. A9 | 6. A7 | 10. A10 |
| 3. A2 | 7. A4 | 11. A8 |
| 4. A5 | 8. A12 | 12. A3 |



Figura 2.2: Immagini relative ai provini ottenuti con additivo A1 (sinistra), A9 (centro) e A3 (destra).

2.3 Analisi dati Viscosizzanti

L'analisi sui viscosizzanti viene svolta al fine di migliorare le prestazioni in stampa delle malte cementizie, in particolare la finitura; si utilizzano gli additivi A1, A9 già buoni nelle prestazioni in stampa e A3, definito come il peggiore. La decisione di scegliere questi additivi deriva dalla volontà di un miglioramento delle capacità in stampa, sia utilizzando gli additivi migliori, sia soprattutto per vedere un incremento della qualità di stampa con additivo peggiore. Nell'indagine vengono analizzati sette viscosizzanti (V1-V7): inizialmente si è svolta una scansione dei comportamenti mantenendo il quantitativo pari a 0.3g di viscosizzante per tutti gli additivi, ma si è riscontrato un buon comportamento allo spandimento solo con A1. Infatti per il dosaggio dei viscosizzanti si è valutato il 'Delta slump' che doveva possedere valori attorno a 3.5cm, perciò il quantitativo di viscosizzante è stato cambiato in 0.2g per A9 e 0.4g per A3; i dati a riguardo sono riportati in Appendice in Tabella A.2.6. Con l'aggiunta del viscosizzante è necessario aumentare le dosi dell'additivo, e le dosi finali risultano essere:

Tabella 2.2: *Descrizione dei dosaggi effettivi di additivi e viscosizzanti all'interno della miscela HPC.*

Additivo	Massa Additivo [g]	Dosaggio [%]	Dosaggio attivo viscosizzante [g]	Dosaggio attivo viscosizzante [%]
A1	11	1.9	0.3	0.05
A9	8.7	1.5	0.2	0.03
A3	11.6	2	0.4	0.07

Attraverso i test di spandimento e il Flow Loop Curve Test si ottengono ulteriori dati, presenti in Appendice, da aggiungere alla precedente matrice di correlazione, e, attraverso MiniTab si ha una nuova matrice aggiornata, Tabella A.2.10 e Grafico A.2.14. Dai nuovi valori dei coefficienti di Pearson e degli andamenti dei diagrammi per punti si rintracciano le correlazioni, in particolare, per valori di coefficienti, in valore assoluto, maggiore di 0.5 si trovano

‘Diametro a 5 battute’ vs ‘Delta slump’, ‘Diametro a 5 battute’ vs ‘Snervamento’, ‘Delta slump’ vs ‘Snervamento’ e ‘Snervamento’ vs ‘Tissotropia (ratio)’; tutte le relazioni, ad eccezione di ‘Delta slump’ vs ‘Snervamento’, si hanno relazioni forti, positive o negative a seconda dei casi. Con l’aggiunta di nuovi dati si ha una migliore accuratezza nei dati, secondo analisi statistica, che mette in luce l’assenza di correlazioni lineari tra molti dei parametri considerati.

Dal Grafico A.2.14 si possono ricostruire, ancora una volta, andamenti di ordine superiore, ad esempio in ‘Diametro a 5 battute’ vs ‘Viscosità’ e ‘Tissotropia (ratio)’ vs ‘Altezza’.

Confrontando i dati dei coefficienti di Pearson della matrice degli additivi con quella dei viscosizzanti (Tabella A.2.11) si nota che effettivamente i valori cambiano e sono più affidabili per una migliore analisi statistica. In particolare si sottolinea la presenza di correlazioni che vengono confermate, in grassetto e corsivo: ‘Diametro a 5 battute’ vs ‘Delta slump’, ‘Diametro a 5 battute vs ‘Snervamento’ e ‘Snervamento’ vs ‘Tissotropia (ratio)’. Le altre relazioni (‘Delta slump’ vs ‘Larghezza’, ‘Tissotropia (area)’ vs ‘Finitura’ e ‘Altezza’ vs ‘Finitura’) vengono annichilite con i dati aggiuntivi, evidenziate in corsivo. Con l’implementazione della matrice di correlazione si vengono a perdere le correlazioni relative alle proprietà di stampa con le caratteristiche reologiche delle malte.

Tra le correlazioni forti è presente quella relativa a ‘Snervamento’ vs ‘Tissotropia (ratio)’ con relazione lineare negativa e coefficiente di Pearson pari a 0.856. Tale valore è imputabile alla tecnica di calcolo della tissotropia ottenuta come rapporto tra le viscosità in salita e in discesa a velocità costante nel metodo Flow Loop Curve Test. Queste viscosità a loro volta sono ottenute dalla legge che lega sforzo e velocità di deformazione. La precisazione viene fatta a sostegno dei dati forniti da MiniTab.

Anche per i viscosizzanti è possibile stilare una classifica in base alle prestazioni di stampa, affiancato a ciascun additivo analizzato nella seconda parte del lavoro.

Tabella 2.3: *Classifiche dei viscosizzanti per ciascun additivo secondo prestazioni.*

A1	A9	A3
V2	V2	V2
V1	V5	V1
V5	V1	V6
V6	V6	V5
V4	V4	V4
V3	V3	V3
V7	V7	V7

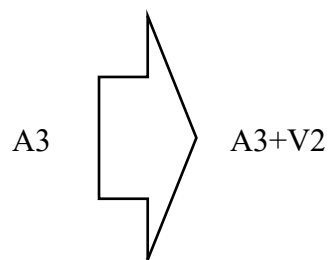
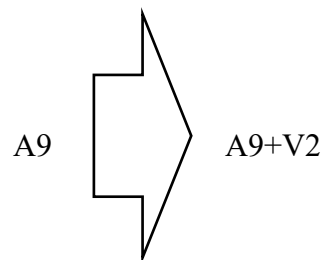
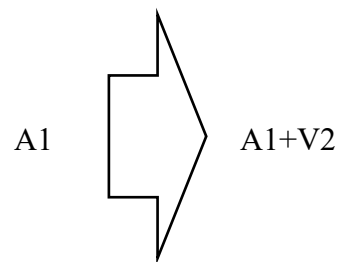


Figura 2.3: *Rappresentazione dei miglioramenti avvenuti con viscosizzante V2 nelle paste con additivi A1, A9 e A3.*

Capitolo 3

Resistenze meccaniche

L'applicazione reale del calcestruzzo come elemento strutturale per l'edilizia è vincolata dalle proprietà minime che il materiale deve possedere sulle resistenze meccaniche, in particolare in compressione. Il calcestruzzo viene suddiviso in classi secondo normativa UNI EN 206-2006 e UNI 11104-2004 in base alle sue caratteristiche a compressione.

Molti aspetti incidono sulle resistenze meccaniche a flessione e compressione tra cui il contenuto di cemento e il suo rapporto con l'acqua, le dimensioni dell'aggregato e le condizioni di stagionatura (temperatura e umidità). In compressione l'aumento del cemento è proporzionale con la sua resistenza; mentre il quantitativo di acqua peggiora le prestazioni. La resistenza del singolo cemento unito ad acqua, con minimi a/c, ha caratteristiche di resistenza basse, per questo motivo vengono aggiunti gli aggreganti, meglio se di piccole dimensioni. La stagionatura è preferibile svolgerla in ambiente umido per evitare la rapida evaporazione dell'acqua d'impasto, permettendo il completamento delle reazioni di indurimento. L'aumento della temperatura favorisce le reazioni, portando, per lunghe stagionature, ad alti valori di resistenza.

Le resistenze meccaniche della malta e del calcestruzzo vengono misurati attraverso prove di flessione e compressione su provini di dimensioni 4x4x16cm, come da normativa UNI EN 1015-11. Essi vengono preparati in casseformi metalliche e inseriti in una camera a $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ e $95\pm 5\%$ di umidità. Dopo la stagionatura, 24 ore, 7, 14 e 28 giorni, i provini subiscono la rottura per flessione in tre punti e rottura per compressione.

Lo studio delle resistenze è stato compiuto per fornire un ordine di grandezza sulle caratteristiche del materiale. Le miscele analizzate, infatti, variano sia per contenuto di additivo A1, sia soprattutto di componente acquosa, come riportato in Tabella 3.1.

Tabella 3.1: *Design mix per i provini sottoposti a test di resistenza meccanica*

	X	Y	Z
	Massa [g]		
Sabbia fine	1241	1241	1241
Cemento	579	579	579
Cenere volante	165	165	165
Silica fume	83	83	83
Acqua	247 (a/c=0.43)	277 (a/c=0.48)	232 (a/c=0.39)
Additivo A1	5.8 (1%)	4 (0.7%)	7 (1.2%)

I test vengono svolti dopo tempi di stagionatura di 24ore, 7 e 28giorni per ciascuna miscela i cui dati sono riassunti in Tabella 3.2. In flessione a 24ore i valori tendono a stare all'interno del primo ordine di grandezza; aumentando la stagionatura la resistenza aumenta, mentre nel provino Y tende a stabilizzarsi. Infine per 28giorni di stagionatura si ha un valore massimo nella miscela X in cui il quantitativo di acqua e additivo è medio. In compressione, anche in questo caso, con l'aumento della stagionatura si ha un miglioramento della resistenza, favorito da bassi quantitativi di acqua. In generale si riscontra che l'aumento del rapporto acqua/cemento peggiora le resistenze meccaniche, ma non è ancora chiaro il contributo dell'additivo nei test effettuati.

Tabella 3.2: *Raggruppamento dei valori di resistenze meccaniche per le miscele X, Y e Z.*

Provini	Stagionatura	Flessione [MPa]	Compressione [MPa]
X	24 h	8.8	55.4-54.1
Y	24 h	6	43.7-43.4
Z	24 h	7.7	57.7-55.5
X	7 giorni	10.8	65.5-61.9
Y	7 giorni	6.4	76.9-68.6
Z	7 giorni	10.4	80.7-77.8
X	28 giorni	13.5	100.4-92.7
Y	28 giorni	8.6	78.7-68.2
Z	28 giorni	11.1	97.2-98.1

Capitolo 4

Conclusioni

Attraverso lo studio dei premiscelati è stato possibile definire le proprietà di fluidità e di consistenza del materiale da stampare. Inoltre con l'ausilio di questi materiali si sono svolte ricerche reologiche sui metodi di analisi, permettendo di eliminare test di difficile comprensione o troppo variabili con medesime ricette.

Successivamente è stata formulata una miscela *home made* (miscela HPC) in cui si è raggiunto il dosaggio di additivo su cemento ottimale pari a 1% per A1.

Con i premiscelati e la miscela HPC si è condotto il protocollo di mantenimento che ha evidenziato un aumento dello snervamento e della rigidità nel tempo di posa per i fenomeni di presa e indurimento della malta cementizia, attraverso il test a Velocità costante e prove a spandimento.

Ottenuta la miscela si è voluto modificare l'additivo attraverso 12 alternative (A1-A12) sia con additivi riduttori d'acqua che dedicati al mantenimento. In base al processo di stampa si è stilata una classifica, in cui il miglior comportamento si ottiene con A1 e A9, mentre il peggiore con A3. Per ciascun additivo sono stati condotti, per due volte, test reologici, Flow Loop Curve Test, e di spandimento al fine di ottenere una matrice di correlazione che evidenziasse relazioni lineari tra le caratteristiche di stampa e le proprietà reologiche delle malte. In prima analisi sono state evidenziate deboli correlazioni tra 'Delta slump' vs 'Larghezza' e 'Tissotropia (area)' vs 'Finitura'.

Aggiungendo i viscosizzanti alla miscela con additivo si sono riscontrati dei miglioramenti delle condizioni di stampa, soprattutto nella finitura. Tale procedura è stata effettuata su due additivi migliori (A1 e A9) e sul peggiore (A3) in modo da poterne identificare i benefici. I viscosizzanti provati sono 7 (V1-V7) e in base al comportamento in stampa si sono stilate delle graduatorie per ciascun additivo; in generale V2 offre miglioramenti sostanziali per tutti gli

additivi provati. Anche in queste condizioni vengono svolte, per due volte, test reologici, per definire *Snervamento*, *Viscosità*, *Tissotropia (area)* e *Tissotropia (ratio)*, e di spandimento, acquisendo informazioni sul *Diametro a 5 battute* e *Delta slump*. Attraverso la rielaborazione con MiniTab, aggiungendo i nuovi dati ai precedenti, si raggiunge una nuova matrice di correlazione che esclude reazioni tra proprietà di stampa e comportamento reologico. Dalla matrice di correlazione emergono relazioni tra *Diametro a 5 battute* vs *'Delta slump'*, *'Diametro a 5 battute* vs *'Snervamento'* e *'Snervamento'* vs *'Tissotropia (ratio)'*.

Per continuare la ricerca sulla stampa 3D delle malte cementizie sono possibili diversi approcci, in particolare è necessario effettuare le prove di stampa con un apparato completo in modo da ridurre variabili, come la velocità di stampa, per mantenere il comportamento di malte uguali più costante e omogeneo. Con i nuovi strumenti si creano delle ulteriori matrici di correlazione lineare, o di grado superiore, al fine di confermare i dati ottenuti con questo studio preliminare. Per continuare l'analisi è possibile svolgere dei test di pompabilità del materiale, verificando la segregazione e il fenomeno del bleeding.

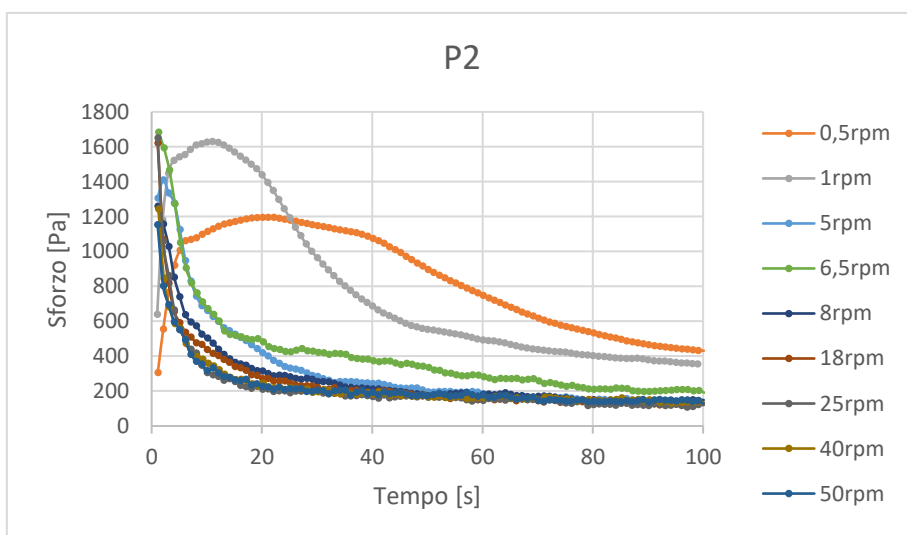
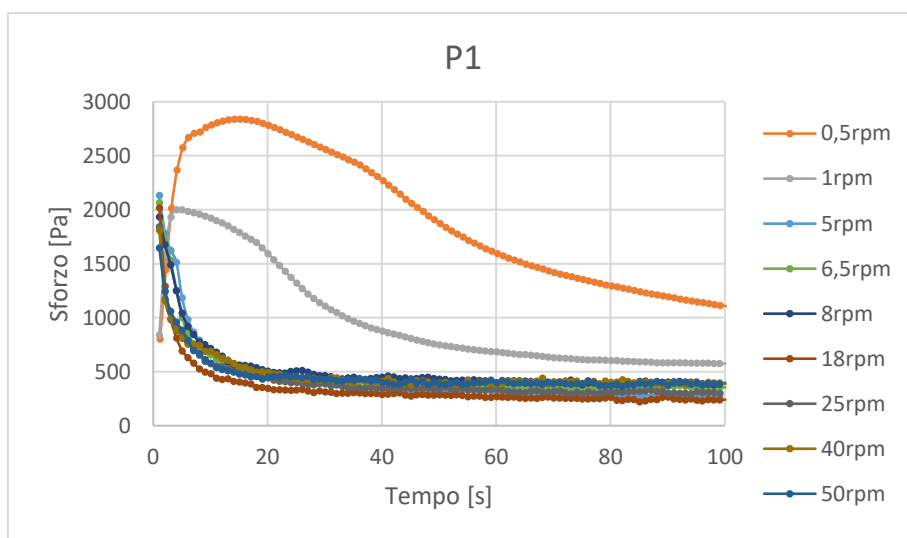
I test di resistenza meccanica a flessione e compressione migliorano per bassi valori di a/c, ma le prestazioni complessivamente sono buone. In futuro è necessario svolgere i test di normativa sulla miscela HPC ottimale per il processo di stampa.

Appendice

A.1 Metodi

Analisi preliminari dei test reologici sui premiscelati P1 e P2:

Test Velocità costanti per valori definiti di velocità di deformazione.



Grafici A.1.1-A.1.2: Andamenti a diverse velocità dello sforzo. Si nota come aumentando la velocità lo snervamento si sposti a sinistra.

Test Velocità costante pari a 0.5rpm

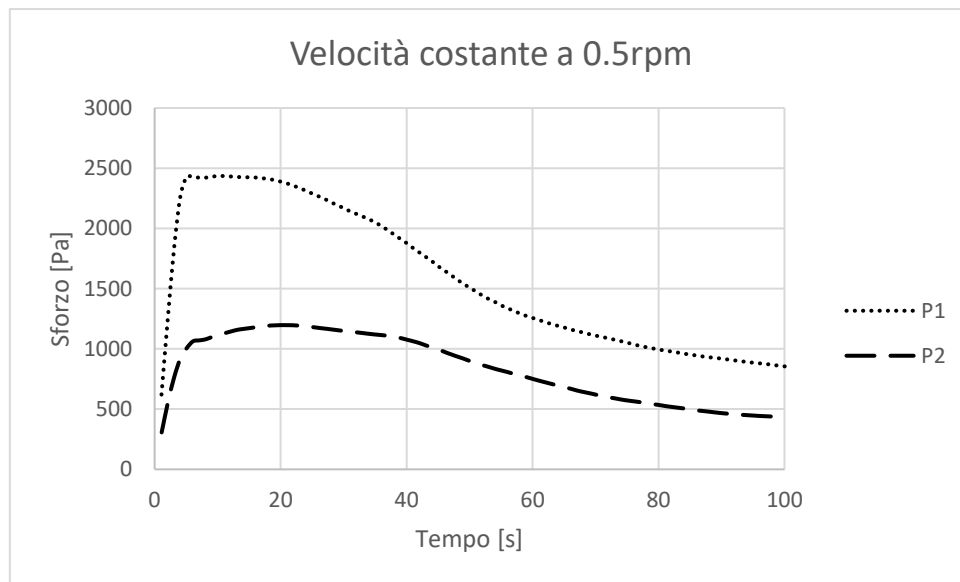


Grafico A.1.3: Andamento del test a Velocità costante pari a 0.5rpm per i premiscelati P1 e P2.

Test 3ITT

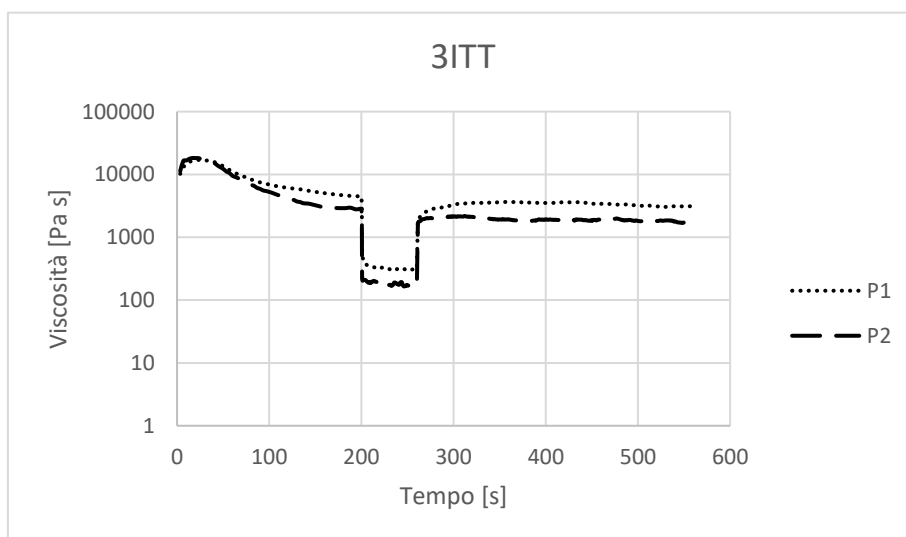
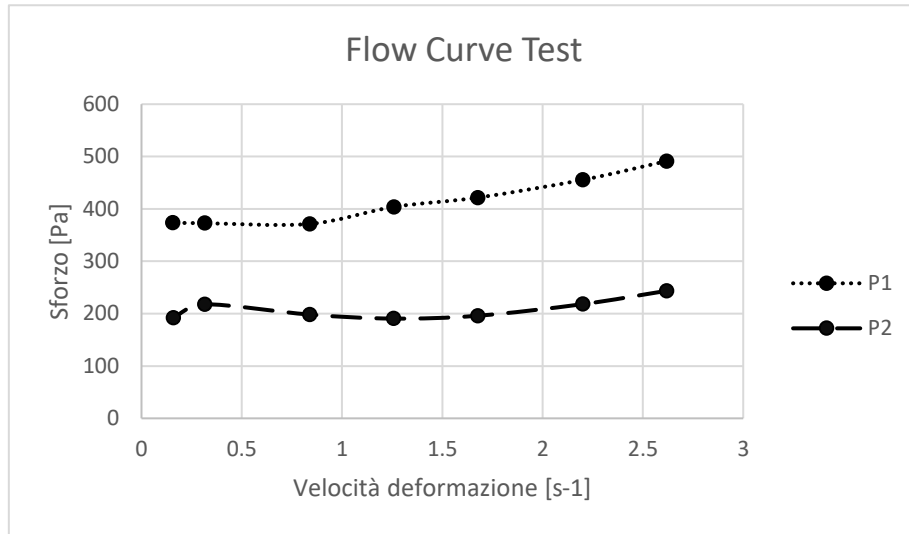


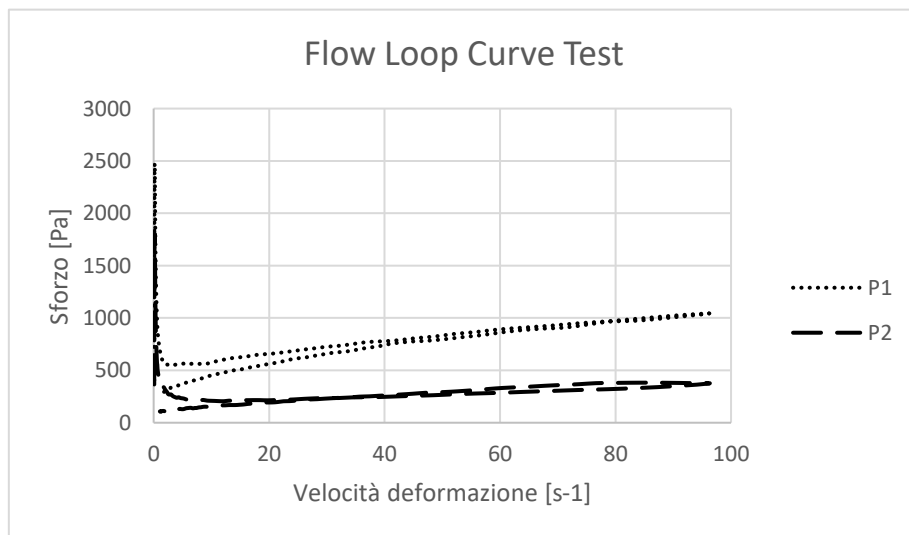
Grafico A.1.4: Sovrapposizione dei test 3ITT per i premiscelati analizzati.

Flow Curve Test



Grafici A.1.5: Andamenti della rampa di discesa su valori predefiniti di velocità nel test Flow Curve per i premiscelati P1 e P2.

Flow Loop Curve Test



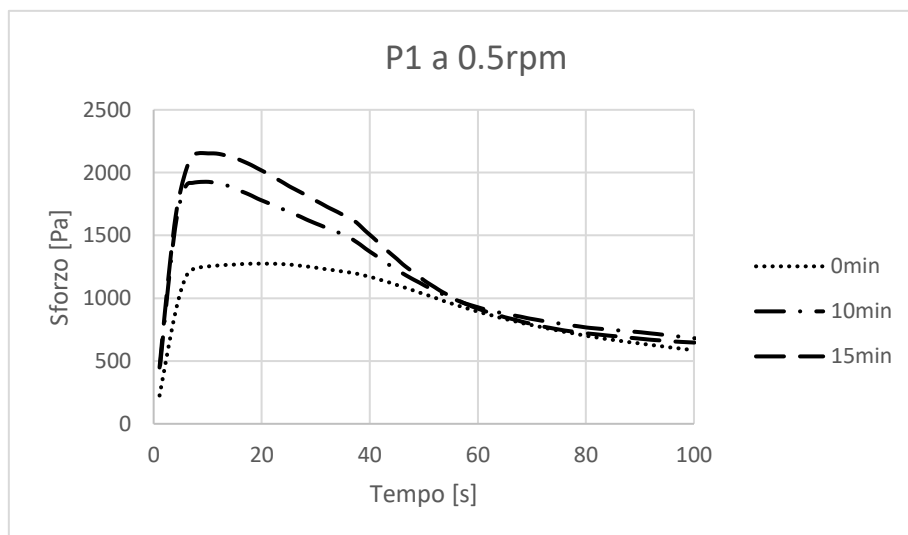
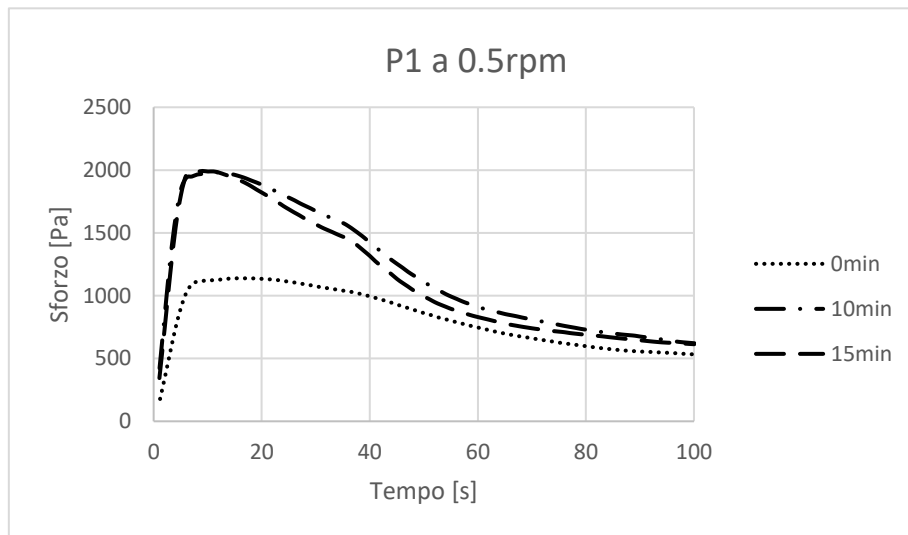
Grafici A.1.6: Andamenti della Flow Loop Curve Test per i premiscelati P1 e P2.

A.2 Analisi e Discussione dati

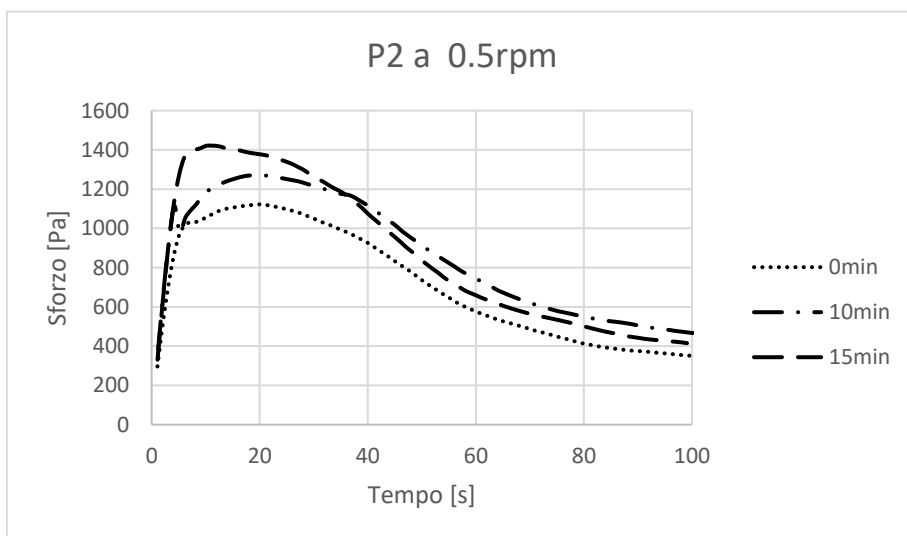
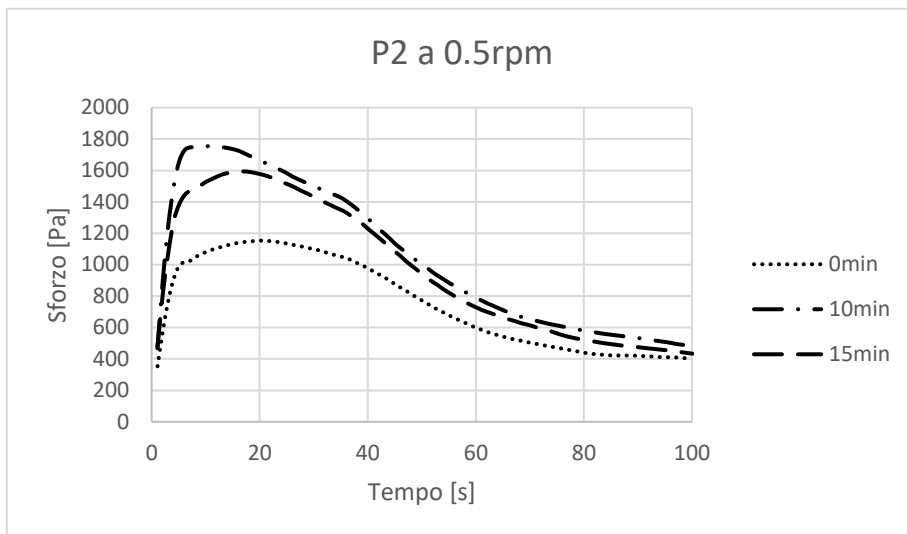
A.2.1 Mantenimento

A.2.1.1 Premiscelati

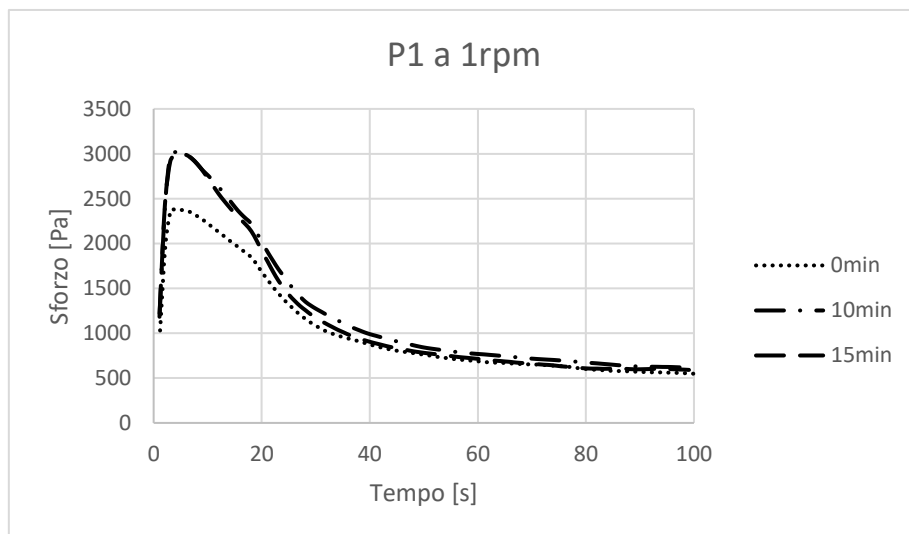
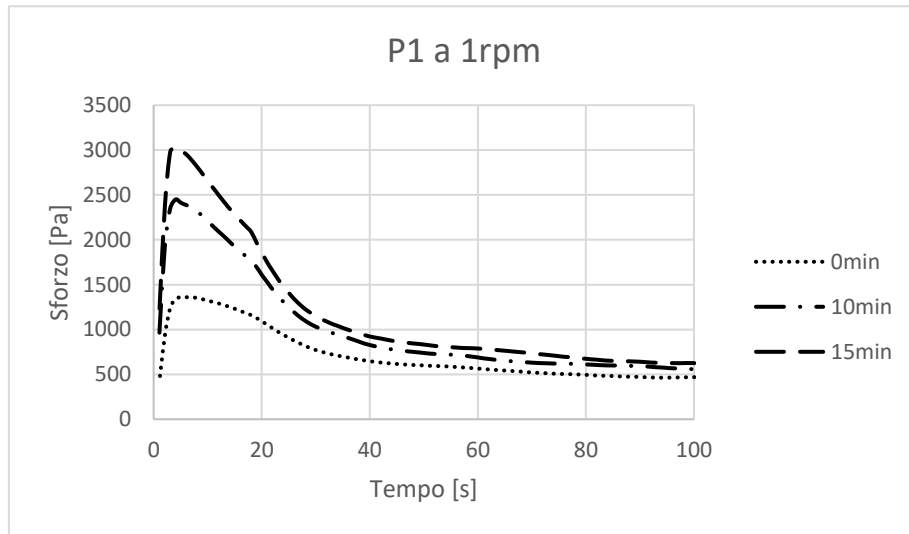
Dati relativi all'analisi mantenimento dei premiscelati P1 e P2 con velocità 0.5 e 1rpm.



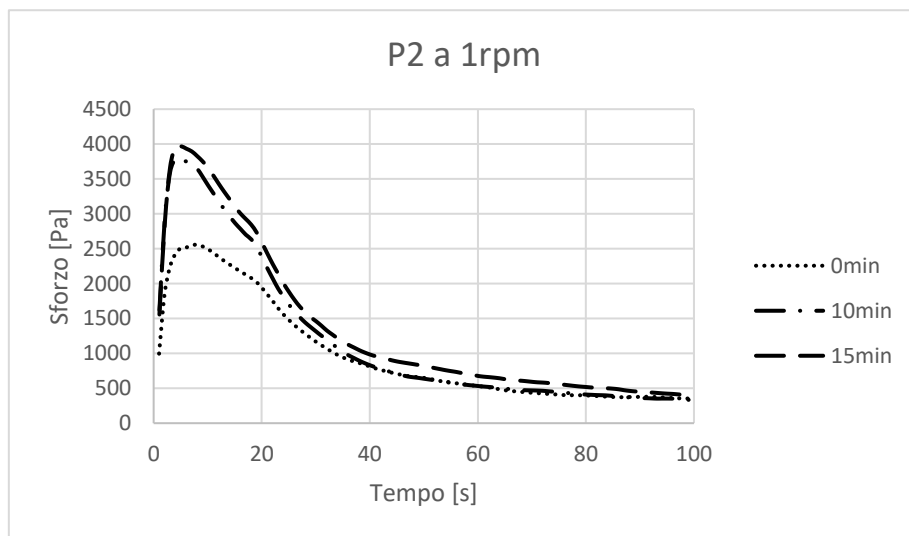
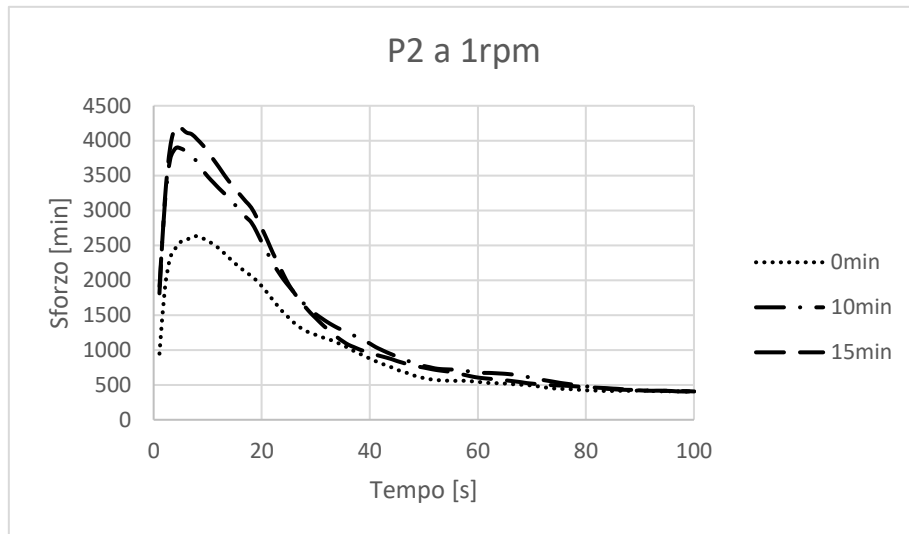
Grafici A.2.1-A.2.2: Andamenti di P1 a 0, 10 e 15 minuti con il test al reometro a Velocità costante pari a 0.5rpm.



Grafici A.2.3-A.2.4: Andamenti di P2 a 0, 10 e 15 minuti con il test al reometro a Velocità costante pari a 0.5rpm.



Grafici A.2.5-A.2.6: Andamenti di P1 a 0, 10 e 15 minuti con il test al reometro a Velocità costante pari a 1rpm.



Grafici A.2.7-A.2.8: Andamenti di P2 a 0, 10 e 15 minuti con il test al reometro a Velocità costante pari a 1rpm.

Tabella A.2.1: Raccolta dei dati di spandimento in centimetri per premiscelato nel tempo.
Dati relativi alle malte durante il test a 0.5rpm.

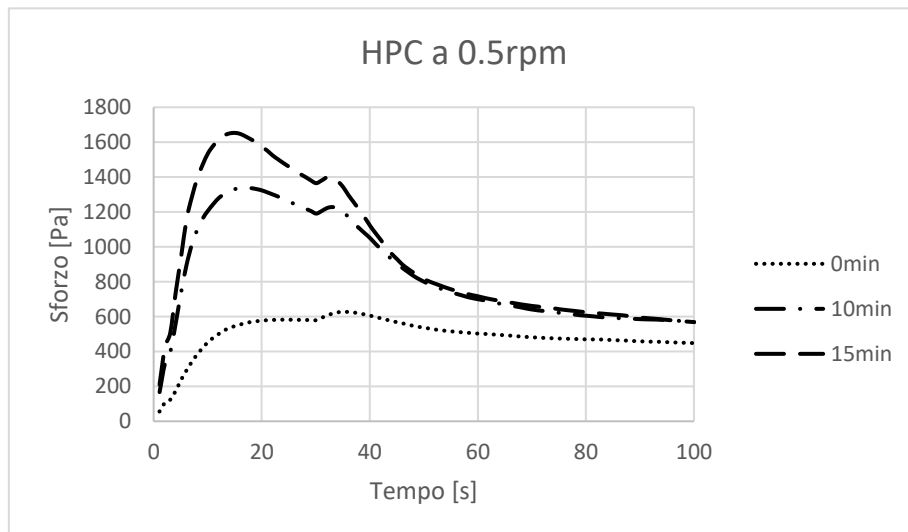
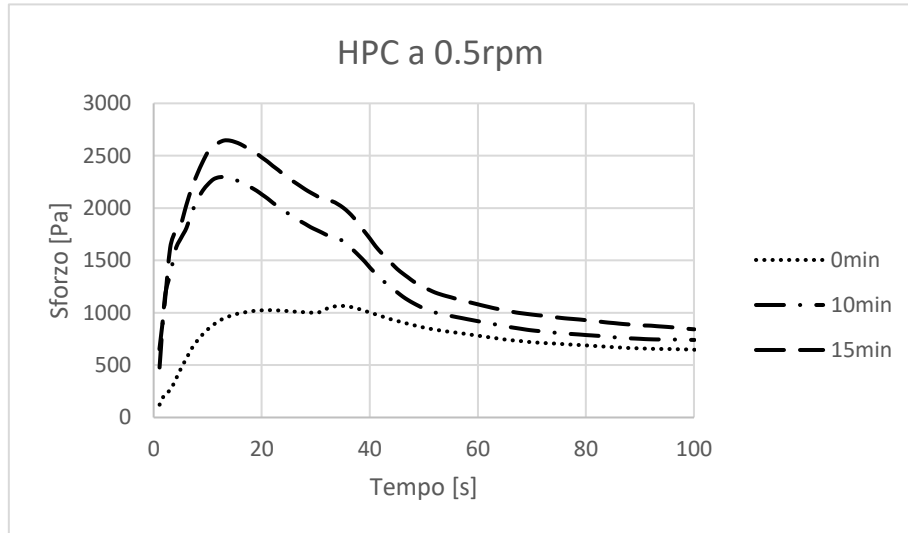
0.5 rpm	P1				P2			
	5min		20min		5min		20min	
5 battute	10.8	11.3	10.7	11.3	13.1	13.0	12.2	12.3
10 battute	12.1	12.8	12.1	12.4	15.3	15.4	14.3	14.2
15 battute	13.0	13.8	13.4	13.6	17.1	17.0	15.8	15.5
20 battute	14.2	14.5	14.4	14.5	18.5	18.3	17.0	16.8
25 battute	14.9	15.5	15.0	15.4	19.6	19.6	18.0	17.5
30 battute	15.6	16.3	15.9	16.0	20.2	20.3	19.1	18.5
Delta slump	4.8	5.0	5.2	4.7	7.1	7.3	6.9	6.2

Tabella A.2.2: Raccolta dei dati di spandimento in centimetri per premiscelato nel tempo.
Dati relativi alle malte durante il test a 1rpm

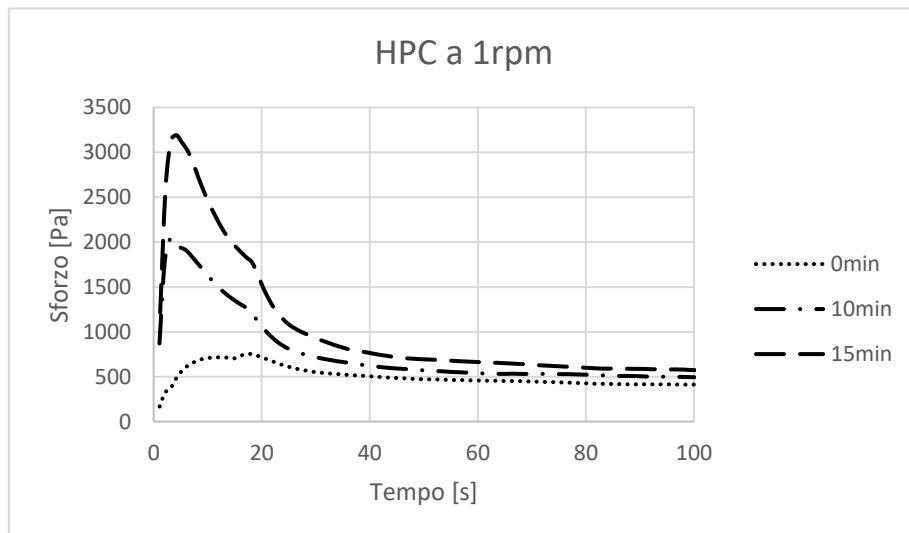
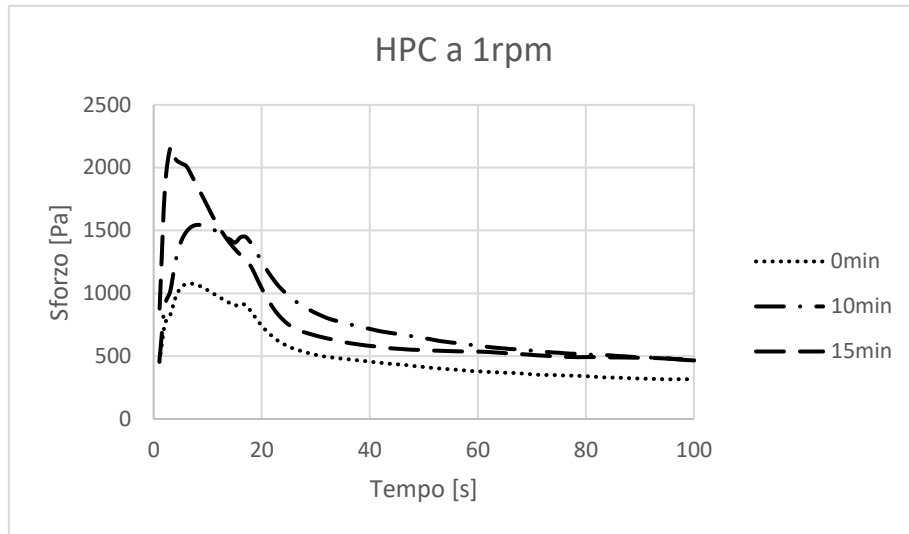
1 rpm	P1				P2			
	5min		20min		5min		20min	
5 battute	11.9	11.1	11.0	11.3	13.3	13.6	12.4	12.3
10 battute	13.4	12.6	12.2	12.9	15.8	15.9	14.6	14.4
15 battute	14.3	13.7	13.3	13.8	17.3	17.5	15.8	15.6
20 battute	15.0	14.6	14.4	15.0	18.4	18.7	16.7	16.6
25 battute	15.6	15.5	15.0	15.5	19.6	19.8	17.9	17.7
30 battute	16.4	16.1	15.7	16.2	20.7	20.8	18.6	18.9
Delta slump	4.5	5.0	4.7	4.9	6.9	7.5	6.2	6.6

A.2.1.2 Miscela HPC

Dati relativi all'analisi mantenimento della miscela HPC con velocità 0.5 e 1rpm.



Grafici A.2.9-A.2.10: Andamenti della miscela HPC a 0, 10 e 15 minuti con il test al reometro a Velocità costante pari a 0.5rpm.



Grafici A.2.11-A.2.12: Andamenti della miscela HPC a 0, 10 e 15 minuti con il test al reometro a Velocità costante pari a 1rpm.

Tabella A.2.3: Raccolta dei dati di spandimento in centimetri per miscela HPC nel tempo.
 Dati relativi alle malte durante il test a 0.5 e 1rpm.

	HPC							
	5min				20min			
	0.5rpm		1rpm		0.5rpm		1rpm	
5 battute	11.9	12.5	11.3	12.3	11.0	11.3	11.1	11.4
10 battute	13.8	14.5	12.6	14.4	12.4	12.9	12.4	13.1
15 battute	15.0	15.9	13.7	15.7	13.6	14.0	13.8	14.0
20 battute	16.4	17.3	14.5	16.8	14.6	15.3	14.6	15.1
25 battute	17.3	18.4	15.2	17.7	15.4	16.1	15.4	15.8
30 battute	18.2	19.4	15.7	18.8	15.8	17.0	16.0	16.7
Delta slump	6.3	6.9	4.4	6.5	4.8	5.7	4.9	5.3

A.2.2 Analisi Dati Additivi

Tabella A.2.4: Raccolta dei dati utilizzati nella successiva rielaborazione.

	Diametro a 5 battute	Delta slump	Snervamento	Viscosità	Tissotropia (area)	Tissotropia (ratio)	Altezza	Larghezza	Finitura
A1	14.1	7.6	3.001	4.61	12110	12.931156	-0.5	5.4	4
	15	8.8	5.293	5.626	10320	11.732240			
A2	12.2	5.5	58.19	4.686	18000	8.9163436	0.2	4.75	4
	12.5	5.1	62.35	3.971	18340	8.5686622			
A3	12.4	5.7	116.6	4.514	6854	4.8666666	-0.3	4.45	1
	12.2	5.8	99.95	3.549	10710	6.2469872			
A4	12.2	6.4	59.33	3.9425	17185	11.600474	-0.2	4.15	3
	12.6	6.1	52.08	3.91	16660	12.010638			
A5	11.7	5.7	111.2	4.247	19080	6.3805932	-1.4	4.65	5
	12	5.8	106.1	4.106	15610	6.7326007			
A6	13.3	6.2	52.39	4.612	15820	11.429540	0	4	3
	13.4	6.8	40.82	5.521	14010	10.635878			
A7	12.3	4.5	48.39	3.8	14870	11.903624	0	3.55	2
	12.4	4.7	52.85	3.357	14160	11.441100			
A8	12	5.7	226.7	5.374	6558	2.9931906	0.2	4.5	2
	12.6	5.8	115.7	4.223	14250	5.0965147			
A9	12.7	6.3	17.43	4.612	17340	16.051369	-0.2	4.2	4
	13.5	5.9	26.82	4.772	17160	13.167666			
A10	12.1	6.3	64.41	3.482	15210	8.9888983	0	4.5	2
	12.8	5.9	84.71	3.676	16130	6.5475438			
A11	12.6	6.4	38.73	3.573	17000	13.912262	-0.2	3.9	2
	12.3	6.4	48.85	4.065	13770	13.074506			
A12	13.5	6.2	61.66	5.18	13770	7.6071706	0.1	4.35	3
	13.4	6.6	54.69	3.853	13850	7.1905449			

Tabella A.2.5: Matrice di correlazione degli additivi che mette in relazione tra loro le caratteristiche ricercate. Evidenziate le correlazioni sensibili.

	Diametro 5 battute	Delta slump	Snervamento	Viscosità	Tissotropia (area)	Tissotropia (ratio)	Altezza	Larghezza
Delta slump	0,748							
Snervamento	-0,591	-0,417						
Viscosità	0,539	0,486	0,024					
Tissotropia (area)	-0,197	-0,229	-0,425	-0,349				
Tissotropia (ratio)	0,345	0,275	-0,840	-0,036	0,423			
Altezza	0,117	-0,180	-0,021	0,022	-0,120	0,021		
Larghezza	0,387	0,564	0,018	0,379	-0,207	-0,281	-0,297	
Finitura	0,228	0,250	-0,303	0,345	0,518	0,233	-0,520	0,443

Matrix Plot of Diametro a 5; Delta slump; Snervamento; ...

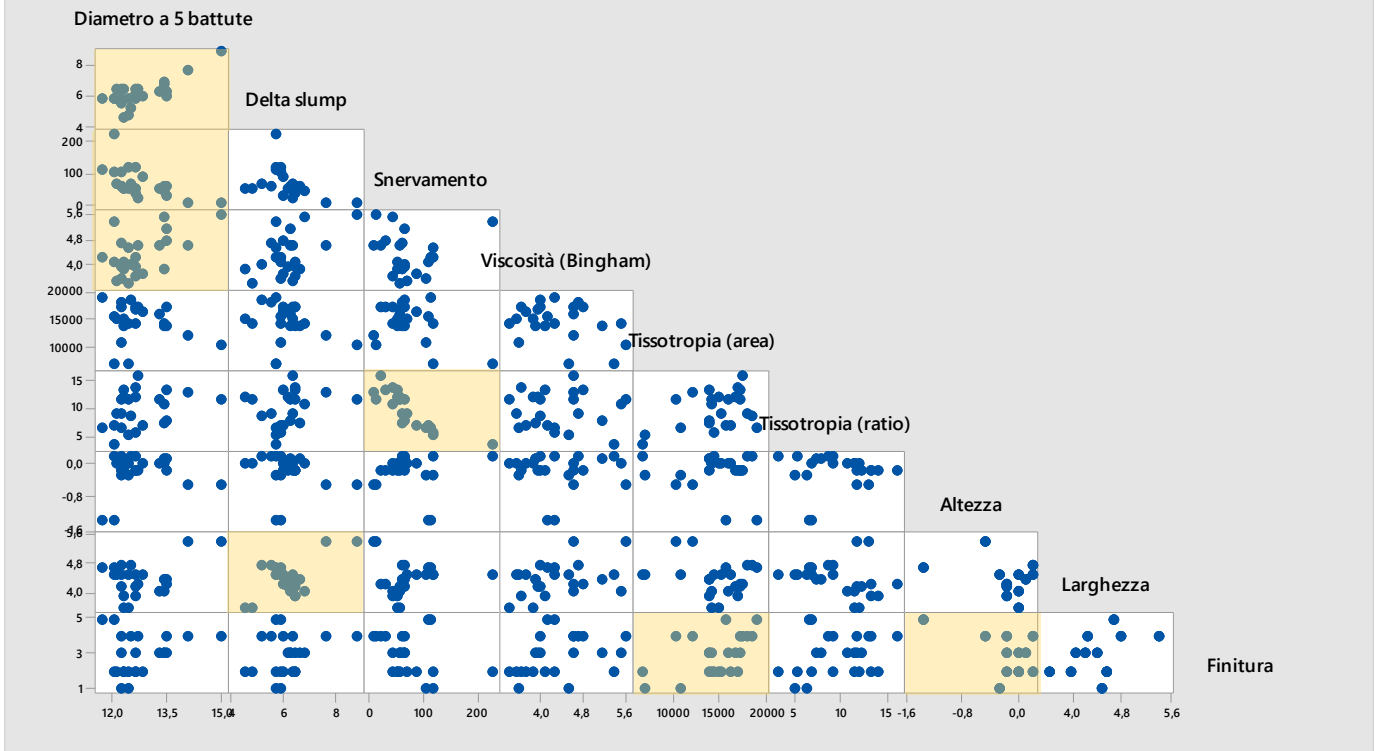


Grafico A.2.13: *Rappresentazione grafica dei dati degli additivi attraverso diagrammi a punti delle caratteristiche in input. Attraverso gli andamenti si ritrovano le correlazioni lineari o di ordine superiore a uno.*

A.2.3 Analisi Dati Viscosizzanti

Tabella A.2.6: *Dati relativi alla scelta dell'attivo di viscosizzante per ciascun additivo.*

	A1		A9		A3	
Attivo V. [g]	0.3		0.2		0.4	
	Diametro 5 battute [cm]	Delta slump [cm]	Diametro 5 battute [cm]	Delta slump [cm]	Diametro 5 battute [cm]	Delta slump [cm]
V1	12.6	4.7	11.6	4	11.9	4.1
V2	12.1	3.7	10.9	3.3	11.1	3.2
V3	15.6	7.3	12.4	5.7	12	6.1
V4	13.8	6.9	12.5	5.6	12.1	6
V5	14.8	5.4	12.3	3.4	14.5	5.7
V6	12.2	5.8	11.8	4.6	10.6	4.8
V7	18.6	>8	13.3	6.2	18	>8

Tabella A.2.7: *Raccolta dati per analisi con i viscosizzanti con A1 da aggiungere alla precedente matrice di correlazione.*

A1	Diametro a 5 battute	Delta slump	Snervamento	Viscosità	Tissotropia (area)	Tissotropia (ratio)	Altezza	Larghezza	Finitura
V1	12.6	4.65	100.36	6.2645	17230	5.9146	9	4.6	4
V2	12.1	3.7	126.7	6.19	19340	6.019	9.8	4.15	4
V3	15.55	7.3	4.278	6.375	10296.5	13.36300	9.7	3.8	3
V4	13.8	6.9	30	5.4255	12920	11.766			
V5	14.75	5.4	11.419	8.03	19200	10.029			
V6	12.2	5.75	25.4	4.8	19260	19.3			
V7	18.55	9.3	-10.32	5.678	10292	13.064			

Tabella A.2.8: Raccolta dati per analisi con i viscosizzanti con A9 da aggiungere alla precedente matrice di correlazione.

A9	Diametro a 5 battute	Delta slump	Snervamento	Viscosità	Tissotropia (area)	Tissotropia (ratio)	Altezza	Larghezza	Finitura
V1	11.6	3.95	106.7	5.2275	17300	6.3549	9.8	3.3	3
V2	10.9	3.3	112.45	4.0355	16820	6.5564	9.7	4.4	4
V3	12.4	5.7	22.08	4.7475	20145	17.987	10.1	4.15	3
V4	12.45	5.55	46.175	3.4805	15715	11.878	9.9	4.25	3
V5	12.3	3.4	90.36	5.2365	24130	6.958	9.45	4	2
V6	11.8	4.6	78.465	4.1075	15965	9.6301	10.3	4.1	3
V7	13.25	6.15	22.745	5.2845	17945	13.295			

Tabella A.2.9: Raccolta dati per analisi con i viscosizzanti con A3 da aggiungere alla precedente matrice di correlazione.

A3	Diametro a 5 battute	Delta slump	Snervamento	Viscosità	Tissotropia (area)	Tissotropia (ratio)	Altezza	Larghezza	Finitura
V1	11.9	4.1	218.65	5.2685	19780	3.6417			
V2	11.1	3.2	159.45	6.67	12170	4.3007	9.8	3.7	4
V3	11.95	6.1	94.8	4.7245	10301	11.906			
V4	12.1	6	23.58	8.532	15735	11.1	9.9	3.85	3
V5	14.5	5.7	23.58	8.532	15735	6.4857			
V6	10.6	0.75	102.98	5.047	16375	8.0396	9.8	4.4	3
V7	18	8.05	-3.835	6.862	8467	10.032			

Tabella A.2.10: *Matrice di correlazione dei viscosizzanti che mette in relazione tra loro le caratteristiche ricercate. Evidenziate le correlazioni sensibili.*

	Diametro 5 battute	Delta slump	Snervamento	Viscosità	Tissotropia (area)	Tissotropia (ratio)	Altezza	Larghezza
Delta slump	0,780							
Snervamento	-0,621	-0,537						
Viscosità	0,120	-0,081	0,056					
Tissotropia (area)	-0,310	-0,373	-0,177	-0,069				
Tissotropia (ratio)	0,414	0,414	-0,856	-0,112	0,209			
Altezza	0,026	-0,015	-0,088	-0,100	-0,135	0,154		
Larghezza	0,254	0,354	-0,030	-0,119	-0,175	-0,146	-0,265	
Finitura	0,028	-0,011	-0,103	0,273	0,341	0,064	-0,467	0,331

Matrix Plot of Diametro a 5; Delta slump; Snervamento; ...

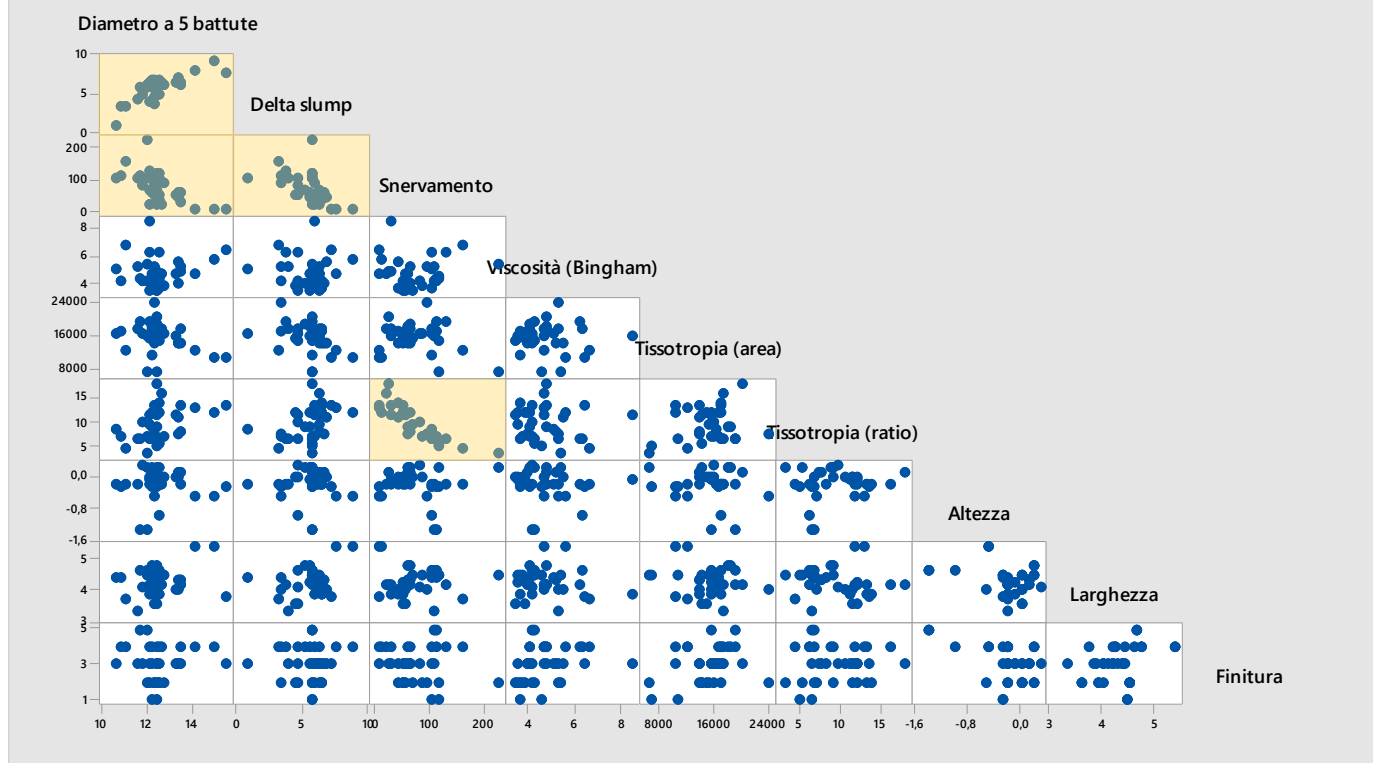


Gráfico A.2.14: *Rappresentazione grafica dei dati dei viscosizzanti attraverso diagrammi a punti delle caratteristiche in input. Attraverso gli andamenti si ritrovano le correlazioni lineari o di ordine superiore a uno.*

Tabella A.2.11: *Comparazione di coefficienti di Pearson ottenuti con la matrice degli additivi (A) e dei viscosizzanti (V).*

	Diametro a 5 battute		Delta slump		Snervamento		Viscosità		Tissotropia (area)		Tissotropia (ratio)		Altezza		Larghezza	
	A	V	A	V	A	V	A	V	A	V	A	V	A	V	A	V
Delta slump	<i>0,748</i>	<i>0,780</i>														
Snervamento	<i>-0,591</i>	<i>-0,621</i>	-0,417	-0,537												
Viscosità	<i>0,539</i>	0,120	0,486	-0,081	0,024	0,056										
Tissotropia (area)	-0,197	-0,310	-0,229	-0,373	-0,425	-0,177	-0,349	-0,069								
Tissotropia (ratio)	0,345	0,414	0,275	0,414	-0,840	-0,856	-0,036	-0,112	0,423	0,209						
Altezza	0,117	0,026	-0,180	-0,015	-0,021	-0,088	0,022	-0,100	-0,120	-0,135	0,021	0,154				
Larghezza	0,387	0,254	<i>0,564</i>	0,354	0,018	-0,030	0,379	-0,119	-0,207	-0,175	-0,281	-0,146	-0,297	-0,265		
Finitura	0,228	0,028	0,250	-0,011	-0,303	-0,103	0,345	0,273	<i>0,518</i>	0,341	0,233	0,064	-0,520	-0,467	0,443	0,331

Bibliografia

- [1] M. Collepari, *Scienza e tecnologia del calcestruzzo*, Hoepli, 1980
- [2] M. Guglielmi, *Scienza e tecnologia dei materiali ceramici*, 2013
- [3] V. Alunno-Rossetti, G. Chiochio, M. Collepari, *Cem. Concr. Res*, 1974
- [4] H.Mori, K. Menegishi, 'V congresso sulla chimica del cemento', volume II, Tokyo 1968
- [5] M.Xia, B. Nematollahi, J.Sanjayan, *Compressive strength and dimensional accuracy of Portland cement mortar made using powder-based printing for construction application*, University of Technology, Melbourne, Australia
- [6] Y. Chen, F. Veer, O. Copuroglu, *Feasibility of using low CO₂ concrete alternatives in extrusion-based 3D concrete printing*, 2018
- [7] S.Z. Jones, D.P. Bentz, *Rheological control of 3D printable cement paste and mortars*, 2018
- [8] T.T. Le, S.A. Austin, *Hardened properties of high-performance printing concrete*, 2018
- [9] G. Vantyghem, V. Boel, *Compliance, stress-based and Multiphysics topology optimization for 3D printed concrete structures*, 2018
- [10] V.D. Putten, *The effect of print parameters of the microstructure of 3D printed cementitious material*, 2018
- [11] T.T. Le, S.A. Austin, *Mix design and fresh properties for high performance printing concrete*, 2018
- [12] R.A. Buswell, W.R. Leal de Silva, *3D printing using concrete extrusion: A roadmap for research*, 2018

- [13] D. Marchon, S. Kaeashima, Hydration and rheology control of concrete for digital fabrication: Potential admixtures and cement chemistry, 2018
- [14] A. Kazemian, X. Yuan, A framework for performance based testing of fresh mixtures for construction scale 3D printing, 2018
- [15] N. Roussel, Rheological requirements for printable concretes, 2018
- [16] F. El Sakka, J.J. Assand, Thixotropy and interfacial bond strength of polymer modified printed mortars, 2019
- [17] B. Panda, N.A. Noor Mohamed, Bond strength in 3D printed geopolymer mortar, 2018
- [18] S. Ma, S. Kawashima, Rheological and water transport properties of cement pastes modified with diutan gum and attapulgate/palygorskite nanoclay for 3D concrete printing, 2018
- [19] N.Khalil, S. Remond, Characterization of 3D printing mortars made with OPC/CSA mixes, 2018
- [20] D. Feys, R. Cepuritis, Measurement rheological properties of cement paste: most common technique, procedures and challenges, 2017
- [21] R.P. Ferron, A. Gregori, Rheological Method to Evaluate Structural Buildup in Self-Consolidating Concrete Cement Pastes, 2017
- [22] A.M'Barki, L. Bocquer, Linking Rheology and Printability for Dense and Strong Ceramics by Direct Ink Writing, 2017
- [23] T. Marchment, J.Sanjayan, Method of enhancing interlayer bond strength in 3D concrete printing, 2019
- [24] V. Esnault, A. Labyad, Experience in online modification of rheology and strength acquisition of 3D printable mortars, 2018

- [25] J. Peng, D. Deng, Study of the rheological behavior of fresh cement emulsified asphalt paste, 2014
- [26] F. Bos, R. Wolfs, Large scale testing of digitally fabricated concrete DFC elements, 2018
- [27] M. Moini, j. Olek, Additive manufacturing and characterization of architected cement-based materials via X-ray microcomputer tomography, 2018
- [28] P. Yang, S. Kumar, Discrete element simulations of rheological response of cementitious binders as applied to 3d Printing, 2019
- [29] B. Mazhoud, A. Perrot, Underwater 3D printing of cement-based mortar, 2019
- [30] J. Ouyang, Y. Tan, The thixotropic behavior of fresh cement asphalt emulsion paste, 2016
- [31] J. Assaad, K. H. Khayat, Assessment of Thixotropy of Self-Consolidating Concrete and Concrete-Equivalent-Mortar—Effect of Binder Composition and Content, 2004
- [32] Y. Zhang, Y. Zhang, Rheological and harden properties of the high-thixotropy 3D printing concrete, 2018
- [33] A. Olivas, C. F. Ferraris, Re-Certification of SRM 2492: Bingham Paste Mixture for Rheological Measurements, 2015
- [34] J. Ouyang, Y. Tan, Rheology of fresh cement asphalt emulsion pastes, 2015
- [35] H. Li, Y.J. Tan, 3D Bioprinting of Highly Thixotropic Alginate/Methylcellulose Hydrogel with Strong Interface Bonding, 2017
- [36] B. Panda, C. Unluer, Investigation of the rheology and strength of geopolymer mixtures for extrusion-based 3D printing, 2018
- [37] G. Liu, E. Bai, Research Status and Development Prospect of 3D Printing Concrete Materials, China, 2019

Ringraziamenti

Dopo un percorso di studi così impegnativo è doveroso fare dei ringraziamenti alle persone che mi hanno sostenuto in questi cinque anni.

Desidero ringraziare il Professor Paolo Colombo per avermi proposto questo argomento e seguito nella stesura della tesi.

Voglio esprimere gratitudine a BASF Master Builders Solution, in particolare a Sandro Moro, Gianluca Mudadu, Alessio Negro e Ida Ros, per avermi aiutata e guidata nel periodo di tirocinio.

Ringrazio tutti i miei amici, i compagni di corso e il gruppo animatori che si sono sempre resi disponibili a strapparmi un sorriso anche nei momenti più bui del percorso universitario.

Voglio ringraziare di tutto cuore la mia famiglia che mi ha sempre dato la possibilità di scegliere del mio futuro, aiutandomi, anche economicamente, in questo percorso formativo.

Un sincero grazie è d'obbligo ad Alberto. Negli ultimi due anni mi ha sempre sostenuto e incoraggiato a dare il meglio di me in ogni circostanza; mi ha fatto crescere come persona e mi ha reso più forte. Sempre presente nei momenti di sconforto a offrirmi una spalla su cui piangere o un volto sul quale sfogare il mio risentimento. Negli attimi di felicità è stato sempre orgoglioso e fiducioso nei miei confronti nel nostro futuro assieme. Grazie.

Desidero, infine, ringraziare me stessa, per essere arrivata alla Laurea Magistrale senza perdermi lungo la via, per aver deciso di continuare a puntare sul mio futuro.