

L'INFLUENZA DEGLI ADDITIVI E DELLA TEMPERATURA SULLE PRESTAZIONI DEI CALCESTRUZZI A RITIRO COMPENSATO

CATALDO MATTEO CORCELLA,
Addiment Italia srl, Medolago (Bg)
CRISTIANO CEREDA,
Addiment Italia srl, Medolago (Bg)
FULVIO CANONICO
Buzzi Unicem S.p.a., Trino Vercellese (Vc)
DANIELA GASTALDI
Buzzi Unicem S.p.a., Trino Vercellese (Vc)

SUMMARY

The performance of shrinkage-compensating concrete, in terms of risk-reduction of cracking, mainly depends on a correct synchronicity of two different processes inside the concrete: the evolution of its early age mechanical strength, which is controlled by cement hydration and the expansion rate which is controlled by expansive agent hydration. Recently the use of shrinkage reducing admixtures (SRA) has been recommended in this type of concrete especially if a CaO or MgO-based expansive agent is used. In this case the performance of shrinkage-compensating concrete, in the absence of prolonged wet curing, improves thanks to a synergistic effect in the combined use of SRA and CaO or MgO-based expansive agents. Some studies state that this positive combination is due to a kind of retardation in the hydration rate of the expansive agent which is able to induce a more efficient reinforcement tension (compressive stress in the concrete) due to a better steel-concrete bond evolution. In this paper the influence of the type of superplasticizer and temperature on the hydration processes of the cement and the expansive agent (CaO) were analysed. In order to evaluate the CaO hydration, several expansive cement paste samples with different polyacrylated ester-based superplasticizers, with and without SRA, were prepared at different temperatures and analysed by using a TG (thermogravimetry). Compressive strength, workability loss, setting time and restrained expansion tests were also carried out on concretes. The results of the work presented indicate that the type of superplasticizer used and/or the temperature affect the rates of the hydration processes of the cement and the calcium oxide differently, especially during the first 24 hours. In this paper some indications of the correct way to design a shrinkage-compensating concrete in different situations are presented.

1. INTRODUZIONE

Il calcestruzzo a ritiro compensato nasce dall'esigenza primaria di contrastare/eliminare, l'insorgere dei fenomeni fessurativi a medio-lungo termine indotti dal ritiro igrometrico impedito. Tali fessure infatti rappresentano uno dei principali problemi che interessano le strutture in cemento armato in quanto, oltre a pregiudicarne l'estetica, sono frequentemente causa di degrado precoce (contatto diretto con agenti aggressivi: es. CO₂, Cl⁻) e perdita di funzionalità (es. perdita del requisito di impermeabilità).

L'idea alla base della progettazione del calcestruzzo a ritiro compensato [1], è quella di bilanciare le sollecitazioni di trazione differite prodotte dal ritiro igrometrico impedito, attraverso una pre-compressione chimica del calcestruzzo ottenuta mediante l'introduzione di un agente espansivo in polvere. Tale componente infatti, se opportunamente dosato, è in grado di produrre un'espansione iniziale del calcestruzzo che, se adeguatamente contrastata dalla presenza di vincoli di varia natura, viene trasformata in una sollecitazione di segno opposto a quella indotta dal ritiro igrometrico. Solitamente tale vincolo è dato dalla comune armatura metallica.

Gli agenti espansivi più comunemente utilizzati per questa tipologia di calcestruzzi sono l'ossido di calcio CaO o alternativamente un ossido misto di calcio e magnesio (Ca,Mg)O. Le ragioni sono molteplici sia di carattere economico che tecnico. Relativamente a quest'ultimo punto, recentemente è stato dimostrato che l'impiego di additivi riduttori di ritiro (SRA) in combinazione ad agenti espansivi a base di

CaO o MgO, migliora notevolmente le prestazioni in termini di ritiro igrometrico di questo tipo di calcestruzzi sia a lungo che a breve termine anche in assenza di prolungata stagionatura umida [2,3]. Aspetto quest'ultimo non trascurabile dal momento che proprio la necessità di una prolungata maturazione umida (es. continua bagnatura, impiego di teli di juta bagnati, ecc.) è stata tra le ragioni che hanno limitato l'impiego di questa tipologia di calcestruzzo.

In particolare è stato messo in evidenza che l'aggiunta dell'additivo SRA ai suddetti sistemi oltre a ridurre l'entità del ritiro igrometrico a lungo termine, ha come effetto quello di massimizzare l'efficacia dell'agente espansivo in termini di espansione iniziale (effetto sinergico). Relativamente alle ragioni di tale sinergia positiva nell'utilizzo congiunto di SRA e CaO, questa sarebbe, secondo alcuni autori [2], ascrivibile ad una sorta di ritardo nell'idratazione dell'agente espansivo che avverrebbe, in tal modo, in un sistema che ha sviluppato una maggiore aderenza calcestruzzo-armatura.

Accade infatti che, anche in assenza di additivo SRA, l'entità dell'espansione iniziale e quindi l'efficacia della compensazione del ritiro, a parità di dosaggio di espansivo, dipende strettamente dalla corretta sincronia di due diversi processi che avvengono all'interno del calcestruzzo [4]: l'evoluzione delle resistenze iniziali, controllate dall'iniziale idratazione del cemento, e il tasso di espansione, controllato dal grado di idratazione dell'agente espansivo.

In pratica nel caso in cui l'idratazione dell'agente espansivo fosse troppo rapida, rispetto a quella del cemento, la coazione indotta nel calcestruzzo sarebbe assai ridotta in quanto gran parte dell'aumento di volume avverrebbe in un momento in cui il calcestruzzo si trova ancora allo stato plastico. Al contrario, se la cinetica di idratazione dell'agente espansivo fosse molto lenta, come avviene ad esempio per un'altra tipologia di espansivi a base di solfo alluminati di calcio, l'efficacia del processo espansivo sarebbe vincolata all'applicazione di una prolungata stagionatura umida del calcestruzzo. Infatti per quest'ultima tipologia di espansivi, studi preliminari sembrerebbero non rilevare alcuna interazione positiva con gli additivi SRA.

Scopo della presente pubblicazione è di verificare l'ipotesi proposta dagli autori [2] relativamente all'effetto sinergico e chiarire il ruolo di altri parametri, come la temperatura e la tipologia di additivo superfluidificante, che tipicamente influenzano le cinetiche di idratazione di questi sistemi.

2. PARTE SPERIMENTALE

2.1 Materiali

E' stato impiegato un cemento Portland tipo I classe 42.5 R la cui composizione mineralogica è riportata in tabella 1.

Fasi mineralogiche	Wt. %
C ₃ S	64,8
C ₂ S	8,9
C ₄ AF	10,8
C ₃ A cubico	0,9
C ₃ A Na ortorombico	5,2
Calcite	3,1
Portlandite	1,7
Quarzo	0,2
Gesso	0,4
Dolomite	0,9
Bassanite	2,9

Tabella 1 - Composizione mineralogica determinata mediante analisi XRD (metodo Rietveld)

L'aggregato di tipo naturale è costituito da una sabbia fine e da due pezzature grosse, composti secondo la proporzione riportata in figura 1.

Publicato sugli atti del 18° Congresso CTE - Brescia, 11-12-13 novembre 2010);
e su Enco-Journal N°52

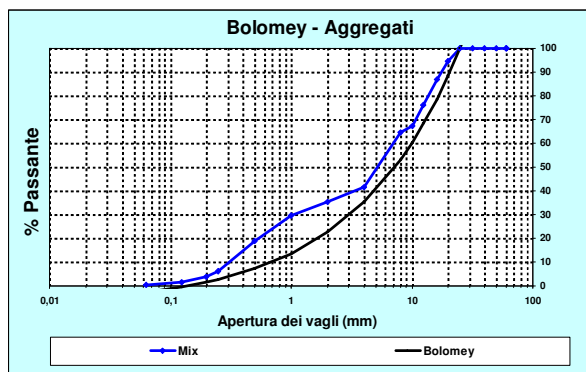


Figura 1 - Curva granulometrica risultante

L'agente espansivo (**Espanse C22**) utilizzato è un ossido di calcio sinterizzato la cui distribuzione granulometrica è riportata in figura 2.

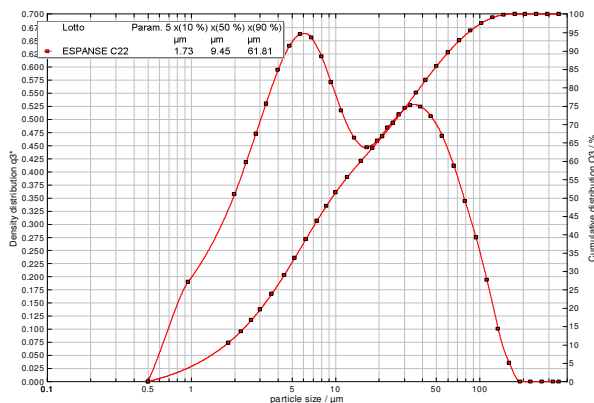


Figura 2 - Granulometria laser dell'agente espansivo Espanse C22

Per supplire alla carenza di finissimi nella sabbia e per compensare la presenza del finissimo introdotto sotto forma di agente espansivo, è stato impiegato un filler calcareo di granulometria a questi paragonabile, figura 3.

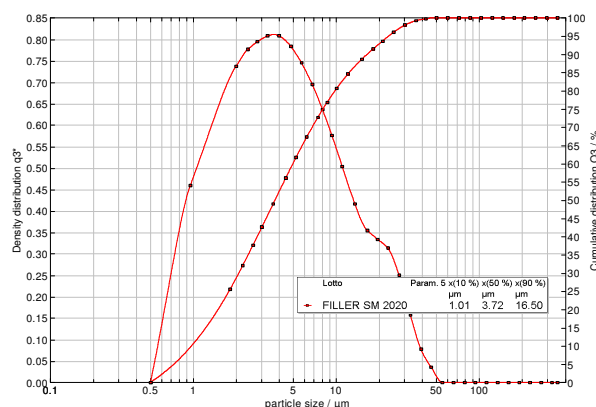


Figura 3 - Granulometria laser del carbonato di calcio usato come filler

L'additivo riduttore di ritiro SRA, è un additivo liquido costituito da glicoli sintetici che agisce riducendo la tensione superficiale dell'acqua presente nei pori capillari dei sistemi cementizi, incrementandone la coesione e la resistenza al collasso.

Gli additivi superfluidificanti impiegati sono due, entrambi di natura polycarbossilica, ma caratterizzati da

un diverso comportamento in termini di mantenimento della lavorabilità del calcestruzzo:

- **Ctc 39/T75R**: additivo superfluidificante iper-prestazionale a lunghissimo mantenimento della lavorabilità.
- **Ctc 39/T100i**: additivo superfluidificante a lungo mantenimento della lavorabilità.

2.2 Composizione dei calcestruzzi

Nelle tabelle 2 e 3 sono riportate le ricette dei calcestruzzi impiegati. Il dosaggio di espansivo è stato fissato 30 kg/m^3 (9.7% s.p.c.) il dosaggio di SRA a 5.5 kg/m^3 (1.8% s.p.c.).

Il rapporto a/c è stato fissato a 0,51 mentre il dosaggio di additivo superfluidificante è stato di 2 kg/m^3 per i calcestruzzi confezionati con il Ctc 39/T100i e 3 kg/m^3 per i calcestruzzi confezionati con il Ctc 39/T75R, tale da avere grossomodo la medesima consistenza iniziale.

Componenti (kg/m^3)	A.1	A.2	A.3
Cem I 42,5 R	310	310	310
Filler CaCO_3	155	125	125
Acqua	158	158	158
Espanse C22	-	30	30
SRA	-	-	5.5
Ctc 39/T75R	3.0	3.0	3.0
a/c	0.51	0.51	0.51
Sabbia	745	745	745
Ghiaino	400	400	400
Ghiaia	670	670	670

Tabella 2 – Ricette dei calcestruzzi confezionati con l'additivo superfluidificante Ctc 39/T75R

Componenti (kg/m^3)	B.1	B.2	B.3
Cem I 42,5 R	310	310	310
Filler CaCO_3	155	125	125
Acqua	158	158	158
Espanse C22	-	30	30
SRA	-	-	5.5
Ctc 39/T100i	2.0	2.0	2.0
a/c	0.51	0.51	0.51
Sabbia	745	745	745
Ghiaino	400	400	400
Ghiaia	670	670	670

Tabella 3 – Ricette dei calcestruzzi confezionati con l'additivo superfluidificante Ctc 39/T100i.

2.3 Metodi e procedure

Al fine di valutare l'influenza della temperatura sulle caratteristiche di questi calcestruzzi, tutte le miscele riportate nelle tabelle precedenti, sono state confezionate all'interno di un locale climatizzato, alle temperature di 20°C e di 30°C .

Per la miscelazione dei calcestruzzi si è fatto ricorso ad una comune mescolatrice a caduta del volume utile di 30 litri. La procedura standard di carico ha seguito il seguente ordine: aggiunta degli aggregati asciutti insieme a 2/3 dell'acqua di impasto, riposo per 2 minuti, aggiunta di cemento, filler ed espansivo; un minuto di miscelazione, aggiunta della restante acqua d'impasto insieme agli altri additivi in forma liquida. Miscelazione finale per ulteriori 9 minuti. Per i soli sistemi A.3 e B.3 sono state eseguite prove supplementari in cui l'agente espansivo è stato aggiunto al termine della prova di mantenimento della lavorabilità e cioè dopo 60'.

La consistenza valutata mediante tavola a scosse (UNI EN 12350-5) è stata misurata a 0', 30', 45' e 60', per la determinazione del mantenimento della lavorabilità. Al termine di questa fase si è proceduto alla:

- esecuzione della misura della massa volumica e del contenuto d'aria in accordo alle normative UNI EN 12350-6 e UNI EN 12350-7;
- preparazione dei provini $80 \times 80 \times 240 \text{ mm}$, per la misura dell'espansione contrastata fino a 60 gg, in accordo alla normativa UNI 8148 metodo B. I provini dei calcestruzzi confezionati a 30°C sono stati maturati in un armadio climatizzato alle condizioni di $T=30^\circ\text{C}$ U.R.= 65%.
- determinazione dei tempi di fine presa in accordo alla normativa UNI 7123.
- rilevazione dell'andamento della temperatura del calcestruzzo contenuto in uno stampo $15 \times 15 \times 15 \text{ cm}$ in PVC, mediante una termocoppia PT 100 munita di datalogger.;
- preparazione, utilizzando stampi metallici $10 \times 10 \times 10 \text{ cm}$, dei provini per la determinazione dei valori di resistenza meccanica alle stagionature di 1, 2, 7 e 28 giorni. I provini dei calcestruzzi confezionati a 30°C dopo la sformatura sono stati avvolti in due strati di pellicola trasparente e maturati alla temperatura di 30°C .

La cinetica di idratazione dell'agente espansivo (ossido di calcio) è stata determinata mediante analisi termo-

Publicato sugli atti del 18° Congresso CTE - Brescia, 11-12-13 novembre 2010);
e su Enco-Journal N°52

gravimetrica (TG). Il contenuto percentuale di idrossido di calcio Ca(OH)_2 è stato determinato a 6 ad a 24 ore utilizzando crogioli di allumina aperti in flusso di aria (80 ml/min) con il seguente programma:

- isoterma a 35 °C per 10 minuti;
- rampa da 35 °C a 1000 °C a 5 °C/min;
- isoterma a 1000 °C per 10 minuti.

La stima del contenuto di Ca(OH)_2 nel campione è stata eseguita valutando la perdita percentuale di peso conseguente alla completa disidratazione dell'idrossido di calcio che avviene tra 400 °C e 450 °C

Le analisi sono state compiute, a T= 20 °C e 30 °C, su sistemi semplificati composti da paste di cemento+ossido di calcio+additivi secondo lo schema di seguito riportato. Sono state infine eseguite, limitatamente ad alcuni sistemi, misure su paste composte da filler calcareo+ossido di calcio+additivi, a pari rapporto acqua/polveri, al fine di discriminare tra il contributo offerto dal cemento e quello offerto dal CaO (tabella 5).

Base	Additivo	Temp. (°C)	SRA (%)
CEM 90% + EC22 10%	Ctc 39/T100I	20	0
CEM 90% + EC22 10%	Ctc 39/T100I	30	0
CEM 90% + EC22 10%	Ctc 39/T75R	20	0
CEM 90% + EC22 10%	Ctc 39/T75R	30	0
CEM 90% + EC22 10%	Ctc 39/T100I	20	2
CEM 90% + EC22 10%	Ctc 39/T100I	30	2
CEM 90% + EC22 10%	Ctc 39/T75R	20	2
CEM 90% + EC22 10%	Ctc 39/T75R	30	2

Tabella 4 - Composizione delle miscele cemento + EC22 analizzate tramite TG

Base	Additivo	Temp. (°C)	SRA (%)
Filler 90% + EC22 10%	Ctc 39/T100I	20	0
Filler 90% + EC22 10%	Ctc 39/T100I	20	2

Tabella 5 - Composizione delle miscele filler calcareo + EC22 analizzate tramite TG

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Lavorabilità

Nei grafici di seguito (figure 4 e 5) sono riportati gli andamenti dei mantenimenti della lavorabilità di tutte le miscele sia a 20 °C che a 30 °C. Tutte le miscele hanno consistenza superfluida in modo da minimizzare l'effetto della diversa consistenza iniziale sull'andamento nel tempo della lavorabilità.

Publicato sugli atti del 18° Congresso CTE - Brescia, 11-12-13 novembre 2010);
e su Enco-Journal N°52

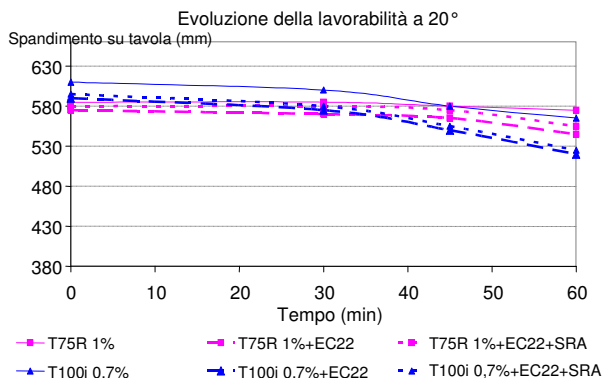


Figura 4 - Evoluzione della consistenza dei calcestruzzi alla temperatura di 20°C valutata mediante spandimento su tavola

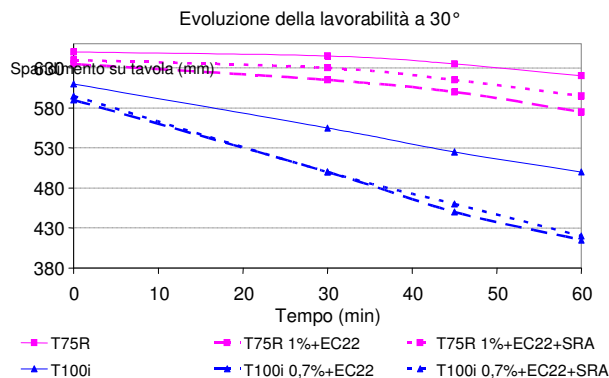


Figura 5 - Evoluzione della consistenza dei calcestruzzi alla temperatura di 30°C valutata mediante spandimento su tavola

Dai grafici sopra riportati, si può notare che a 20°C entrambi gli additivi superfluidificanti conferiscono un ottimo mantenimento della lavorabilità.

L'aumento della temperatura da 20°C a 30°C favorisce la fluidificazione iniziale dei sistemi additivati con l'additivo Ctc 39/T75R.

L'aggiunta dell'agente espansivo influenza negativamente il mantenimento della lavorabilità in misura tanto maggiore quanto più è alta la temperatura di prova, e in misura maggiore quando è impiegato l'additivo superfluidificante Ctc 39/T100i.

Osservando i grafici si nota inoltre che l'aggiunta dell'agente espansivo produce un leggero calo di fluidificazione iniziale soprattutto a 30°C. L'agente antiritiro ha una influenza minore sugli impasti di calcestruzzo; solo in alcuni casi porta ad un leggero miglioramento nell'evoluzione della lavorabilità.

3.2 Tempi di presa

I tempi di presa rappresentati nel grafico in figura 6 evidenziano come l'impiego di un additivo progettato per dare al calcestruzzo un più lungo mantenimento della lavorabilità (Ctc 39/T75R), influenzi anche i tempi di presa allungandoli a tutte le temperature. L'aggiunta dell'agente espansivo ha come effetto quello di accelerare notevolmente i tempi di presa del calcestruzzo sia a 20°C che, e in misura maggiore, a 30°C. L'introduzione, nei sistemi con espansivo, dell'additivo riduttore di ritiro SRA, induce un generale rallentamento delle cinetiche di idratazione che si esplica in un allungamento dei tempi di fine presa, in particolar modo in presenza dell'additivo Ctc 39/T75R.

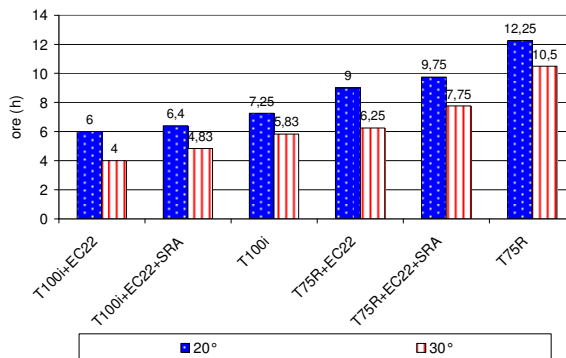


Figura 6 - Tempi di presa dei calcestruzzi additivati con il superfluidificante Ctc 39/T75R e Ctc 39/T100i alle temperature di 20°C e 30°C.

3.3 Termometrie

In figura 7 è riportato un esempio di termometria di uno dei sistemi analizzati (superfluidificante + espansivo, $T_{amb} = 20^{\circ}\text{C}$). Da questo tipo di grafico, per ciascun sistema, è stato possibile estrarre il valore della temperatura iniziale del calcestruzzo T_i , quella massima del picco termico, T_{max} e il momento in cui questo è avvenuto, t_p .

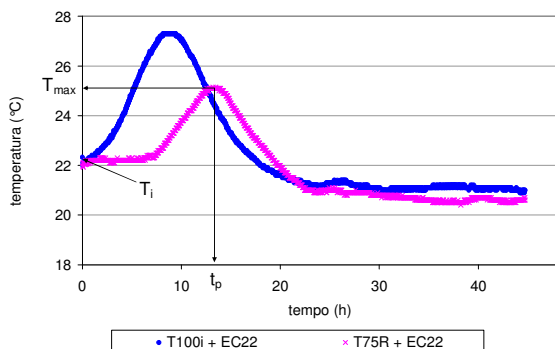


Figura 7 - Esempio di termometria: sistema additivo superfluidificante + espansivo, temperatura ambientale = 20°C

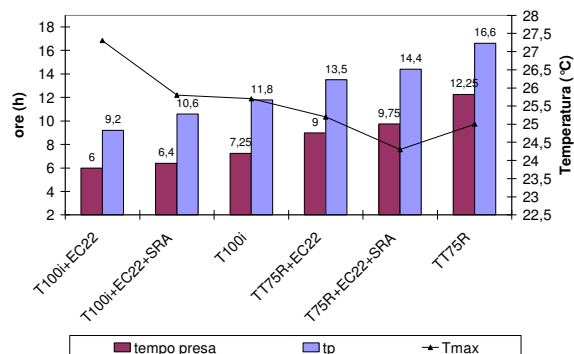


Figura 8 - Variazione dei valori di T_{max} , t_p , Tempo di presa nei sistemi maturati a 20°C

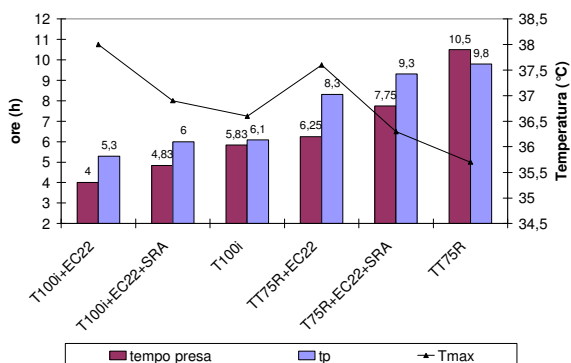


Figura 9 - Variazione dei valori di T_{max} , t_p , Tempo di presa nei sistemi maturati a 30°C

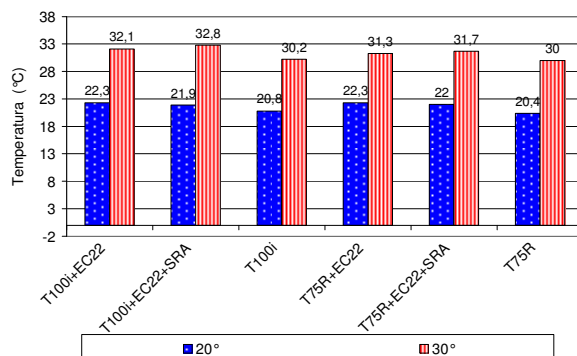


Figura 10 - Temperature iniziali dei calcestruzzi

Osservando questi dati, rappresentati nelle figure 8, 9 e 10, è possibile notare che esiste una buona correlazione tra i valori dei tempi t_p , i tempi di presa e l'inverso delle temperature massime di picco T_{max} . L'aggiunta dell'ossido di calcio, oltre alla diminuzione dei tempi di presa, produce in generale un aumento delle temperature sia iniziali che di picco di circa 2°C . Sia gli andamenti dei valori di T_{max} che quelli di t_p confermano il sostanziale effetto di rallentamento delle cinetiche di idratazione indotto dall'introduzione dell'additivo SRA. Tale effetto è amplificato dalla presenza dell'additivo a lungo mantenimento della lavorabilità Ctc 39/T75R.

E' interessante osservare come i valori delle temperature di picco T_{max} , sono più basse per i sistemi con SRA (figure 8 e 9), mentre i valori delle temperature iniziali dei calcestruzzi T_i risultano essere pressoché uguali con e senza SRA (figura 10). Da ciò si può dedurre che il rallentamento delle cinetiche esercitato dall'SRA non avviene al momento dell'idratazione iniziale del sistema, ma in una fase successiva.

3.4 Resistenze meccaniche

In tabella 6 sono riportate le resistenze meccaniche a compressione alle diverse stagionature per tutti i sistemi analizzati.

	Rc 1	Rc2	Rc7	Rc28
20 °C				
T100i+EC22 20°	30	40	49	55
T100i+EC22+SRA 20°	22	35	44	49
ritardo SRA%	-26%	-13%	-11%	-11%
T100i	26	38	50	53
30 °C				
T100i+EC22 30°	36	43	52	52
T100i+EC22+SRA 30°	32	38	46	52
ritardo SRA%	-12%	-11%	-12%	0%
T100i	34	41	49	55

	Rc 1	Rc2	Rc7	Rc28
20 °C				
T75R+EC22 20°	29	40	53	55
T75R+EC22+SRA 20°	18	33	48	51
ritardo SR1%	-38%	-17%	-9%	-8%
T75R	22	38	51	56
30 °C				
T75R+EC22 30°	36	47	57	58
T75R+EC22+SRA 30°	31	42	50	57
ritardo SRA%	-14%	-12%	-12%	-3%
T75R	35	44	55	62

Tabella 6 - Evoluzione delle resistenze meccaniche (N/mm²) a compressione dei sistemi a 20 °C e 30 °C

Analizzando questi dati è possibile fare le seguenti considerazioni:

- l'aumento della temperatura ambientale da 20 °C a 30 °C produce un generale incremento delle resistenze meccaniche a tutte le stagionature in tutti i sistemi additivati, ma in modo particolare a 1g e in presenza dell'additivo Ctc 39/T75R;
- a 20 °C nei sistemi senza espansivo è massima la differenza indotta dal tipo di additivo superfluidificante impiegato. Con l'additivo a lungo mantenimento della lavorabilità Ctc 39/T75R infatti, le resistenze meccaniche a 1g sono più basse del -15% rispetto al calcestruzzo additivato con l'additivo Ctc 39/T100i. A 30 °C tale differenze si annullano.
- l'aggiunta dell'espansivo ai suddetti sistemi a 20 °C incrementa sensibilmente le resistenze meccaniche a 1g, annullando le differenze indotte dal tipo di additivo superfluidificante. I valori delle stesse alle stagionature più lunghe rimangono inalterati;
- l'aggiunta dell'espansivo a 30 °C produce in tutti i sistemi additivati un leggero aumento delle resistenze fino a 7gg e un calo di circa il 5-6% a 28gg;
- l'introduzione dell'additivo riduttore di ritiro SRA, così come riportato da altri autori [5] produce un calo delle resistenze meccaniche soprattutto alle brevi stagionature e nei sistemi intrinsecamente più ritardati (T=20 °C + additivo 39/T75R). Tale calo diventa trascurabile a 30 °C, figura 11;
- le resistenze meccaniche a 1g dei sistemi contenuti espansivo (con o senza SRA) con diverso additivo superfluidificante sono uguali a T = 30 °C e assai prossime a T = 20 °C.

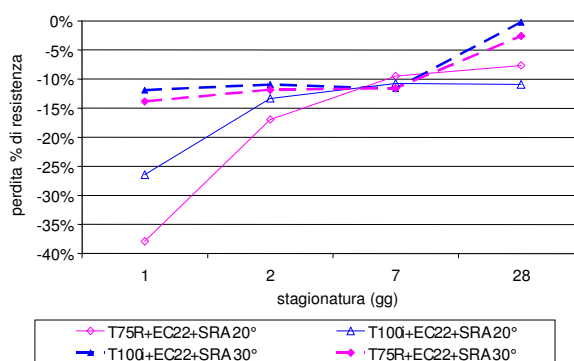


Figura 11 - Riduzione di resistenze meccaniche a seguito dall'aggiunta del prodotto SRA

3.5 Espansioni contrastate

Nelle figure di seguito sono riportate le curve di espansione contrastata ottenute in accordo alla metodologia descritta nella norma UNI 8148 metodo B a 20 °C e 30 °C. In base a questa recente normativa, i provini, una volta sformati, non vengono più maturati in acqua, ma bensì all'interno di un foglio di cellophane

per due giorni e poi in aria. Questa procedura, assai più rappresentativa della realtà della precedente, permette anche di quantificare il valore aggiunto offerto dall'additivo riduttore di ritiro SRA.

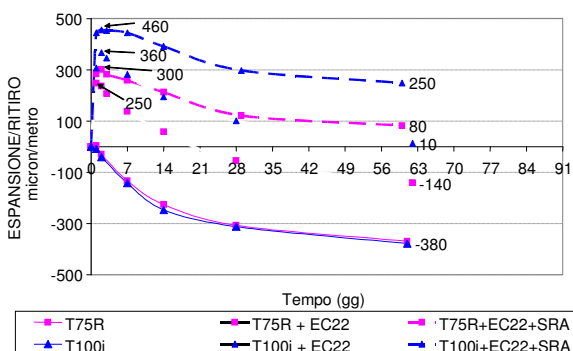


Figura 12 – Risultati delle misurazioni dei valori di espansione contrastata valutata in accordo alle norma UNI 8148 metodo B, per i sistemi a 20°C.

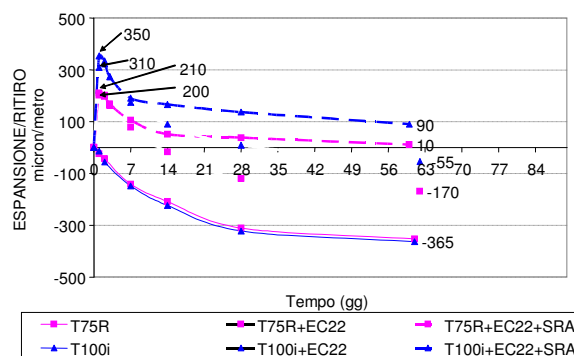


Figura 13 - Risultati delle misurazioni dei valori di espansione contrastata valutata in accordo alle norma UNI 8148 metodo B, per i sistemi a 30°C.

Dall'analisi dei risultati espressi nelle figure, si possono fare le seguenti importanti osservazioni:

- l'evoluzione del ritiro in assenza di agente espansivo ed SRA è pressoché indipendente dal tipo di additivo superfluidificante utilizzato;
- l'espansione iniziale indotta dall'aggiunta dell'agente espansivo Espanse C22 è maggiore quando si usa l'additivo Ctc 39/T100i;
- l'aggiunta dell'additivo riduttore di ritiro SRA al sistema contenente l'agente espansivo Espanse C22, oltre a ridurre il ritiro igrometrico a medio-lungo termine, ne massimizza l'espansione iniziale (effetto sinergico) a 20°C;
- tale effetto sinergico si riduce all'aumentare della temperatura;
- l'effetto sinergico è comunque maggiore per l'additivo Ctc 39/T100i a tutte le temperature;
- l'espansione contrastata assoluta si riduce a 30°C, e la cosa è solo parzialmente compensabile con aggiunta dell'additivo SRA;
- l'efficacia dell'additivo SRA nella riduzione del ritiro è massima con l'additivo Ctc 39/T75R indipendentemente dalla temperatura mentre è inferiore con il Ctc 39/T100i ad alte temperature.

Questi dati mettono in evidenza una maggiore difficoltà a raggiungere prefissati valori di espansione contrastata iniziale e finale alle più alte temperature ($T_{cls} = 30^\circ\text{C}$). Al fine di chiarire le ragioni di tale comportamento, sono state ripetute alcune delle prove a $T = 30^\circ\text{C}$ provando ad aggiungere l'agente espansivo al termine della prova di mantenimento della lavorabilità, e cioè dopo 60'. Nei grafici che seguono, sono riportati i risultati ottenuti:

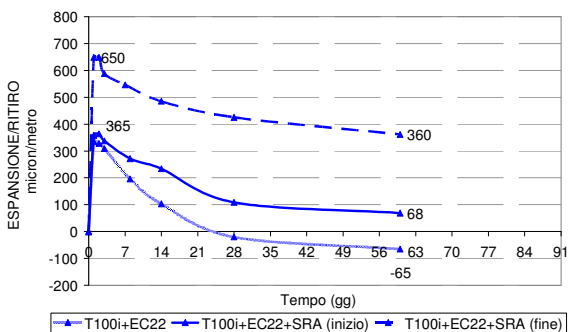


Figura 14 - Risultati delle misurazioni dei valori di espansione contrastata per i sistemi a 30°C con additivo Ctc 39/T100i, con aggiunta ritardata dell'espansivo.

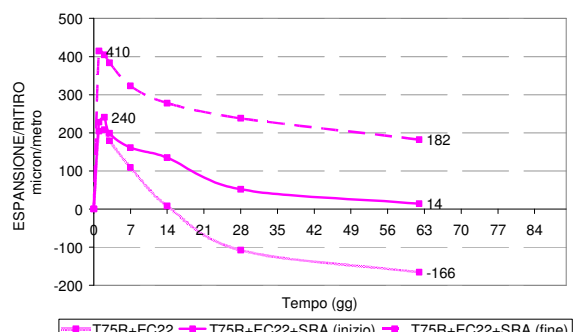


Figura 15 - Risultati delle misurazioni dei valori di espansione contrastata per i sistemi a 30°C con additivo Ctc 39/T75R, con aggiunta ritardata dell'espansivo.

Publicato sugli atti del 18° Congresso CTE - Brescia, 11-12-13 novembre 2010);
e su Enco-Journal N°52

Da queste prove si evince che l'aggiunta ritardata dell'agente espansivo Espanse C22 aumenta notevolmente l'espansione iniziale indipendentemente dal tipo di additivo superfluidificante utilizzato. E' interessante osservare che, nel caso del sistema additivato con Ctc 39/T75R a 30°C, l'espansione iniziale raggiunta è pressoché uguale a quella che si raggiunge con l'additivo Ctc 39/T100i in cui l'espansivo è aggiunto all'inizio. L'aggiunta ritardata dell'espansivo non altera la successiva evoluzione del ritiro rispetto al caso il cui l'aggiunta è concomitante al cemento.

3.6 Termogravimetrie

In tabella 7 sono riportati i dati ottenuti dall'analisi quantitativa termo-gravimetrica sui sistemi contenenti cemento+CaO+additivi.

Additivi	%Ca(OH)₂
T=20°C	24h
T100I	16,76
T100I+SRA	15,02
Variazione %	-10,40
T75R	17,08
T75R+SRA	14,07
Variazione %	-17,60

T=30°C	24h
T100I	18,93
T100I+SRA	16,84
Variazione %	-11,00
T75R	18,14
T75R+SRA	15,84
Variazione %	-12,70

Tabella 7 – Risultati analisi termo gravimetriche

I dati confermano quanto riportato in letteratura [5] riguardo l'effetto di ritardo esercitato dall'SRA nello sviluppo del Ca(OH)₂ conseguente alle reazioni di idratazione del cemento e dell'ossido di calcio. Tali dati a 24 ore sono altresì correlabili con i valori delle T_{max}, l'allungamento dei T_p e la diminuzione delle resistenze meccaniche alle brevi stagionature.

Risolviendo il piano fattoriale si ricava che i fattori determinanti ai fini dello sviluppo di Ca(OH)₂ a 24 ore sono:

- la temperatura (peso positivo)
- la presenza di SRA (peso negativo)

L'apporto degli additivi superfluidificanti impiegati sembra invece non avere effetti significativi.

Il modello lineare che si ricava (valido esclusivamente all'interno del dominio, ma estrapolabile anche al di fuori dello stesso) risponde alla seguente equazione:

$$\%Ca(OH)_2[24h] = 16,58 + 1,71 * T - 2,29 * SRA$$

E' possibile fornire anche una rappresentazione grafica del modello a 3 assi:

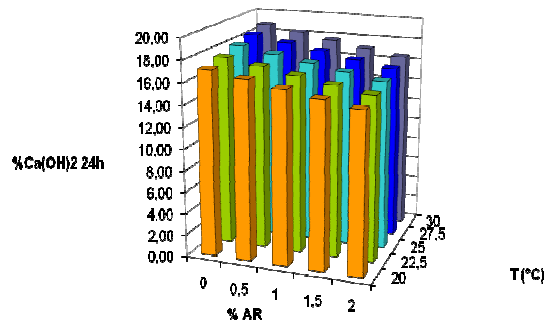


Figura 16 – Rappresentazione grafica a 3 assi del modello che correla la % di SRA, la temperatura e la % Ca(OH)_2 sviluppata.

E' interessante osservare in tabella 7 che l'additivo Ctc 39/T75R sembra essere più influenzato dall'aggiunta dell'SRA rispetto al Ctc 39/T100i.

I risultati inoltre confermano che l'effetto dell'SRA sulle caratteristiche meccaniche dei calcestruzzi diminuiscono all'aumentare della temperatura.

In tabella 8 sono riportati, per i soli sistemi con Ctc 39/T100i e SRA, i contributi nella formazione del Ca(OH)_2

Additivi	t	Ca(OH)_2	t	Ca(OH)_2
	T=20°C	6h	%	24h
T 100 I	da Cem	2,30	da Cem	9,40
	da CaO	6,50	da CaO	7,40
T 100 I+SRA	da Cem	1,90	da Cem	9,50
	da CaO	5,20	da CaO	5,60

Tabella 8 – Analisi dei contributi del cemento e dell'agente espansivo al contenuto totale di Ca(OH)_2 .

A 6 ore dalla iniziale miscelazione, il contributo preponderante alla formazione del Ca(OH)_2 è dato dall'idratazione dell'agente espansivo. Mentre dopo 24 ore i due contributi sono quantitativamente simili.

L'aggiunta ai sistemi dell'SRA riduce l'idratazione dell'agente espansivo sia a 6 ore che a 24 ore, mentre l'effetto sullo sviluppo del Ca(OH)_2 proveniente dal cemento è significativamente inferiore.

3.7 Discussione

Alla luce dei dati sperimentali prodotti, viene confermato che l'entità del processo espansivo iniziale è massimizzata allorché sono presenti condizioni che favoriscono le reazioni di idratazione del cemento rispetto a quella di idratazione dell'agente espansivo. In questa sorta di competizione tra queste diverse reazioni chimiche che avvengono nel calcestruzzo in presenza di espansivo nelle prime ore dal momento della miscelazione, hanno un ruolo determinante la temperatura e la tipologia di additivo impiegato.

Tra i sistemi analizzati (tabelle 2 e 3), quello che ha mostrato il massimo valore di espansione iniziale, è stato quello in cui il calcestruzzo è stato prodotto a $T=20^\circ\text{C}$ in presenza dell'additivo superfluidificante meno ritardante (Ctc 39/T100i) insieme all'SRA. Al contrario il sistema che ha mostrato il più basso valore di espansione contrastata iniziale, è stato quello in cui il calcestruzzo è stato prodotto a $T=30^\circ\text{C}$ con l'additivo a più lungo mantenimento della lavorabilità, e quindi intrinsecamente più ritardante (Ctc 39/T75R) in assenza di SRA.

Questi dati suggeriscono inoltre che delle variabili analizzate (temperatura, tipologia di additivo superfluidificante, presenza o meno di SRA), la temperatura e l'additivo SRA influenzano maggiormente la cinetica di idratazione dell'ossido di calcio, mentre la tipologia di additivo superfluidificante influenza in maniera preponderante l'idratazione del cemento. Questo è confermato dai valori dei tempi di presa del calcestruzzo, che possono essere impiegati quali indicatori del processo di indurimento del calcestruzzo conseguente all'idratazione dei componenti del cemento nelle prime ore dalla miscelazione. Osservando tali dati riportati in figura 6, è possibile notare infatti che i tempi di presa variano in maniera più marcata al

variare della tipologia di additivo superfluidificante di quanto non avvenga al variare della temperatura e della presenza o meno dell'additivo SRA.

I dati riassunti nelle figure 12 e 13 evidenziano che una riduzione dell'espansione iniziale è possibile sia come conseguenza di un aumento della temperatura, sia come conseguenza dell'impiego di un additivo a lunghissimo mantenimento della lavorabilità (ritardante o meno). Sebbene vi sia una certa convergenza nel risultato finale, l'analisi dei dati evidenzia che questo è il risultato di cause diverse. Nel caso della temperatura, ciò è dovuto ad una maggiore accelerazione della reazione di idratazione dell'agente espansivo (già di per se molto rapida) rispetto a quella di idratazione del cemento. Nel secondo caso è dovuta al rallentamento di quest'ultima. Scarso è infatti l'effetto ritardante dell'additivo Ctc 39/T75R nei confronti dell'idratazione del CaO.

Per quanto attiene il contributo dell'additivo riduttore di ritiro SRA sull'espansione iniziale in presenza di agente espansivo (effetto sinergico), i risultati delle prove confermano che per quanto esso influisca anche sull'idratazione del cemento inibendola, il suo effetto principale sia quello di ritardare l'idratazione dell'ossido di calcio, (tabelle 7 e 8) in accordo a quanto riportato da altri autori [2].

Per quanto riguarda invece la riduzione del ritiro a lungo termine indotta dall'SRA, i dati mettono in evidenza un altro aspetto interessante: e cioè il fatto che essa è influenzata dalla tipologia di additivo superfluidificante in misura tanto maggiore tanto più alta è la temperatura. Osservando le figure 12 e 13 infatti si può osservare che mentre la riduzione di ritiro nei sistemi con l'additivo Ctc 39/T75R è del 44% e 46% rispettivamente a 20°C e 30°C, nei sistemi additivati con il Ctc 39/T100i, la riduzione di ritiro è del 41% a 20°C e del 27% a 30°C. Alla luce dei risultati ottenuti dalle analisi termo gravimetriche, si ritiene che questo diverso comportamento sia legato a modificazioni di natura chimico-fisica che intervengono in un periodo successivo alle prime 24 ore di stagionatura.

Ad ogni modo, il fatto che la riduzione del ritiro a $T = 30^\circ\text{C}$ sia favorita in presenza dell'additivo a lunghissimo mantenimento della lavorabilità (Ctc 39/T75R) riveste una notevole importanza in quanto compensa, almeno in parte, la scarsa espansione iniziale che caratterizza quest'ultimo sistema.

Alla luce dei risultati ottenuti, la minore espansione iniziale alle alte temperature è ascrivibile alla maggiore accelerazione della reazione di idratazione del CaO rispetto a quella del cemento. In queste condizioni, almeno al dosaggio analizzato, l'azione di ritardo selettivo esercitato dall'additivo SRA è insufficiente.

In queste circostanze assai più efficace si è rilevata l'aggiunta ritardata dell'agente espansivo che consente l'ottimizzazione delle performance del calcestruzzo in termini di espansione iniziale, mantenimento di lavorabilità e sviluppo delle resistenze iniziali.

4. CONCLUSIONI

Le prestazioni dei calcestruzzi a ritiro compensato a base di ossido di calcio sono influenzate principalmente dalla temperatura e dal tipo di additivo superfluidificante impiegato.

Sono state investigate le condizioni che ne determinano il valore finale di espansione contrastata al variare dei suddetti parametri.

Nel caso si debba realizzare un calcestruzzo a ritiro compensato in presenza di temperature ambientali dell'ordine dei 20°C l'uso combinato di agente espansivo e antiritiro consente di massimizzare l'espansione iniziale e il conseguente valore di ritiro igrometrico a medio e lungo termine anche in caso di tempi di trasporto prolungati.

In presenza di temperature nell'ordine dei 30°C l'ottenimento di una analoga performance è condizionata dal tempo di trasporto richiesto.

L'utilizzo infatti di un additivo a lunghissimo mantenimento della lavorabilità può portare ad una riduzione dell'espansione iniziale del calcestruzzo che viene solo parzialmente compensata dalla riduzione del ritiro igrometrico dovuto all'additivo SRA. In questi casi può essere necessario prevedere una aggiunta differita dell'agente espansivo in modo da diminuire quanto possibile la quota parte di espansivo che si idrata durante il trasporto del calcestruzzo senza dare alcun apporto positivo al processo espansivo iniziale.

5. BIBLIOGRAFIA

- [01] **ACI Commitee 223-98:** "Standard Practice for Use of Shrinkage-Compensating Concrete", ACI Manual of Concrete practice, Detroit, MI,.
- [02] **C.Maltese, C. Pistolesi, A. Lolli, A.Bravo, T.Cerulli, D. Salvioni,** "Combined effect of expansive and shrinkage reducing admixtures to obtain stable and durable mortars",Cement and Concrete Research, 35 (2005) 2244-2251.
- [03] **M. Collepari, A. Borsoi, S. Collepari, J.J. Olagot, R. Troli** "Effect of shrinkage reducing admixture in shrinkage compensating concrete under non-wet curing conditions", Cement and Concrete Research, 27 (2005) 704-708.
- [04] **M.Collepari,** "Il calcestruzzo a ritiro compensato", Atti del 3° Congresso CTE, Novembre (1980).
- [05] **F. Rajabipour, G. Sant, J. Weiss,** "Interaction between shrinkage reducing admixtures (SRA) and cement paste's pore solution", Cement and Concrete Research, 38 (2008) 606-615.
- [06] **D.P. Bentz, M.R. Geiker, K.K. Hansen,** "Shrinkage-reducing admixtures and early desiccation in cement pastes and mortars", Cement and Concrete Research, 31 (2001) 1075-1085.

Contatti con gli autori:

Cataldo Matteo Corcella: mcorcella@addimentitalia.it

Cristiano Cereda: ccereda@addimentitalia.it

Fulvio Canonico: fcanonico@buzziunicem.it

Daniela Gastaldi: dgastaldi@buzziunicem.it