

RECENTI SVILUPPI NEL SETTORE DEGLI ADDITIVI PER CALCESTRUZZO

L. Coppola, Enco, Engineering Concrete, Spretano (TV)

1. INTRODUZIONE

Gli additivi sono prodotti che vengono impiegati assieme agli ingredienti principali del calcestruzzo quali l'acqua, il cemento e gli aggregati per migliorarne le proprietà. Gli additivi, solitamente in forma di liquidi prevalentemente di natura organica, vengono impiegati in quantità relativamente modeste rispetto a quelle degli ingredienti principali. Sebbene il costo unitario sia relativamente alto rispetto alle altre materie prime del calcestruzzo, tuttavia, l'incidenza degli additivi è relativamente modesta se riferita ad 1 m^3 di calcestruzzo e diventa trascurabile se si confronta il beneficio da essi apportato con il costo alternativo che si dovrebbe sostenere in loro assenza per conseguire lo stesso miglioramento prestazionale.

Sul mercato è disponibile un considerevole numero di additivi raggruppabili in alcune categorie principali in base alla loro funzione ed al miglioramento prestazionale che si consegue grazie al loro impiego. Ogni additivo presenta quasi sempre, accanto ad un'azione principale, alcuni effetti collaterali di minore importanza dei quali occorre ovviamente tenere conto per un corretto impiego nel conglomerato cementizio.

I più importanti additivi per calcestruzzo sono i riduttori di acqua (fluidificanti, superfluidificanti ed iperfluidificanti), i ritardanti, gli acceleranti, gli additivi antigelo, gli additivi aeranti, i coadiuvanti di pompaggio, gli idrorepellenti, i coloranti e gli additivi che inibiscono la reazione alcali-aggregato o il processo di corrosione dell'acciaio delle armature. Nelle Tabelle 1 e 2 è riportata una classificazione degli additivi in base alle loro azioni principali, ai benefici ed agli effetti collaterali negativi determinati dal loro impiego. Nei paragrafi che seguono verranno esaminate le 10 categorie di additivi riportati nelle Tabelle 1 e 2; verranno segnalati, inoltre, i recenti sviluppi nella ricerca di nuovi additivi chimici per conglomerati cementizi desunti dall'analisi della letteratura tecnico-scientifica e dei brevetti disponibili (1-5).

2. GLI ADDITIVI RIDUTTORI DI ACQUA

I fluidificanti, i superfluidificanti e gli iperfluidificanti sono additivi che possono essere impiegati per aumentare la lavorabilità del calcestruzzo (lasciando invariato il rapporto acqua/cemento), oppure per ridurre la quantità di acqua di impasto nel conglomerato cementizio (senza modificare la lavorabilità iniziale). Esiste, infine, una terza modalità di aggiunta di questi additivi nel calcestruzzo che ha per obiettivo quello di ridurre sia l'acqua che il contenuto di cemento lasciando invariate la lavorabilità e il rapporto acqua-cemento del calcestruzzo di riferimento non additivato. Questa modalità di impiego consente di ridurre il contenuto di cemento dell'impasto e quindi di attenuare il ritiro igrometrico, la deformazione viscosa ed i gradienti termici dovuti

Tabella 1 - Azioni, benefici ed effetti collaterali (negativi) dei principali additivi sul calcestruzzo.

ADDITIVI	AZIONI PRINCIPALI	BENEFICI PRINCIPALI	EFFETTI COLLATERALI POSSIBILI
RIDUTTORI DI ACQUA (FLUIDIFICANTI E SUPERFLUIDIFICANTI)	ADSORBIMENTO SULLA SUPERFICIE DEL CEMENTO E DISPERSIONE DEI GRANULI DI CEMENTO	MIGLIORAMENTO DELLA QUALITA' IN SERVIZIO (RIDUZIONE DEL RAPPORTO A/C) E DELLA MESSA IN OPERA (AUMENTO DELLA LAVORABILITA')	PERDITA DI LAVORABILITA'
RITARDANTI	RITARDO NELLA IDRATAZIONE INIZIALE DEL CEMENTO	CONSERVAZIONE DELLA LAVORABILITA' IN CLIMI CALDI	RIDUZIONE DELLA RESISTENZA MECCANICA INIZIALE
ACCELERANTI	ACCELERAZIONE NELLA IDRATAZIONE INIZIALE DEL CEMENTO	RIDUZIONE NEI TEMPI DI PRESA ED AUMENTO DELLA RESISTENZA MECCANICA INIZIALE	ACCENTUAZIONE DELLA PERDITA DI LAVORABILITA' E RIDUZIONE DELLA RESISTENZA MECCANICA FINALE
ANTI-GELO	ABBASSAMENTO DEL PUNTO DI GELO DELL'ACQUA DI IMPASTO	GETTO DEL CALCESTRUZZO IN CLIMI MOLTO FREDDI (ANCHE SOTTO 0°C)	CORROSIONE DEI FERRI E RIDUZIONE DELLA RESISTENZA MECCANICA FINALE
AERANTI	FORMAZIONE DI MICROBOLLE DI ARIA	AUMENTO DELLA RESISTENZA AL GELO-DISGELO IN SERVIZIO	RIDUZIONE DELLA RESISTENZA MECCANICA

Tabella 2 - Azioni, benefici ed effetti collaterali (negativi) di additivi speciali sul calcestruzzo.

ADDITIVI	AZIONI PRINCIPALI	BENEFICI PRINCIPALI	EFFETTI COLLATERALI O CONTROINDICAZIONI
INIBITORI DELLA REAZIONE ALCALI-AGGREGATO	RIDUZIONE DELLA REAZIONE ALCALI-AGGREGATO	UTILIZZAZIONE DI AGGREGATI REATTIVI	MOLTO COSTOSI ED ANCORA IN FASE DI STUDIO
INIBITORI DI CORROSIONE	PREVENZIONE DELLA CORROSIONE DEI FERRI DI ARMATURA	PROTEZIONE DEI FERRI DI ARMATURA	MOLTO COSTOSI ED ANCORA IN FASE DI STUDIO
COADIUVANTI DI POMPAGGIO	MIGLIORAMENTO DELLA PLASTICITA'	POMPAGGIO DI CALCESTRUZZI MAGRI	ALTO RAPPORTO COSTO/PRESTAZIONI
IDROREPELLENTI	AZIONE IDROFOBIZZANTE	RIDUZIONE NELLA MIGRAZIONE DI UMIDITA' PER AZIONE CAPILLARE	RIDUZIONE DELLA RESISTENZA MECCANICA
COLORANTI	PIGMENTAZIONE DELLA MATRICE CEMENTIZIA	MODIFICA DEL NORMALE COLORE GRIGIO	PERDITA DI BRILLANTEZZA DEL COLORE NEL TEMPO

al calore di idratazione dell'impasto, soprattutto quando si realizzano strutture massive in climi particolarmente caldi.

La principale differenza tra additivi fluidificanti e superfluidificanti consiste nel dosaggio di impiego, piuttosto che nelle prestazioni. Gli additivi superfluidificanti consentono di incrementare la lavorabilità del calcestruzzo (a pari rapporto a/c) di circa 200 mm (in termini di *slump*) oppure di ridurre l'acqua d'impasto (a pari lavorabilità) di circa il 20-30%. Gli additivi fluidificanti, invece, determinano incrementi più modesti (50-70 mm di *slump*) della lavorabilità iniziale (a pari a/c), e riduzioni più contenute (5-12%) dell'acqua d'impasto (a pari lavorabilità).

Riduzioni maggiori dell'acqua d'impasto, oppure incrementi significativamente più elevati della lavorabilità del calcestruzzo, in teoria potrebbero essere ottenuti utilizzando gli additivi fluidificanti a dosaggi simili a quelli degli additivi superfluidificanti. Purtroppo però, l'impiego di dosaggi generosi di additivi fluidificanti determina molteplici effetti collaterali negativi sulle proprietà del calcestruzzo sia allo stato fresco che allo stato indurito. Ad esempio, elevati dosaggi di additivo fluidificante provocano sensibili ritardi della presa del calcestruzzo e della resistenza meccanica a breve stagionatura del conglomerato cementizio, oltre a promuovere indesiderati intrappolamenti di aria all'interno dell'impasto che penalizzano ulteriormente le proprietà elasto-meccaniche del conglomerato cementizio. Pertanto, da un punto di vista pratico la principale differenza tra fluidificanti e superfluidificanti consiste nel loro dosaggio ottimale di impiego nei conglomerati, che è di circa 0.2-0.4% (in peso rispetto alla massa del cemento) per gli additivi fluidificanti e raggiunge il valore dell'1-2% per gli additivi superfluidificanti. Questi dosaggi di impiego si riferiscono ad additivi in soluzione acquosa contenente generalmente un quantitativo di polimero attivo di circa il 30-40%.

Attualmente, gli additivi superfluidificanti maggiormente impiegati sono costituiti da polimeri sintetici solubili in acqua, quali la melammina solfonata condensata con formaldeide (Sulfonated Melamine Formaldehyde condensate: *SMF*) e la naftalina solfonata condensata con formaldeide (Sulfonated Naphtalene Formaldehyde condensate: *SNF*). Entrambi questi additivi aggiunti al calcestruzzo in misura dell'1-2% (in peso rispetto al cemento) consentono di trasformare un calcestruzzo a consistenza di terra umida (*slump* 2-4 cm) in un conglomerato superfluidico (*slump* > 21 cm).

Recentemente sono stati proposti nuovi polimeri sintetici (2-10) alternativi all'*SMF* e all'*SNF* per ridurre la perdita di lavorabilità del calcestruzzo durante il trasporto dall'impianto di betonaggio al cantiere. Tale perdita di lavorabilità, infatti, può cancellare parzialmente o anche completamente l'iniziale vantaggio tecnico che consegue all'impiego degli additivi fluidificanti e superfluidificanti (e cioè l'aumento di lavorabilità con un più basso rapporto acqua/cemento) se per ripristinare la consistenza iniziale del calcestruzzo si provvede in cantiere con aggiunte di acqua in betoniera.

Gli additivi fluidificanti sono costituiti da sostanze organiche che appartengono fondamentalmente a quattro categorie principali. La prima categoria comprende i sali dell'acido ligninsolfonico. Il secondo gruppo contiene i sali dell'acido idrossicarbossilico, i carboidrati appartengono al terzo gruppo, mentre il quarto gruppo contiene composti quali, ad esempio, il polimero glucosidico (5).

2.1 Influenza delle modalità di aggiunta dell'additivo all'impasto sulle prestazioni del conglomerato cementizio

Come già menzionato al paragrafo precedente, gli additivi superfluidificanti a base naftalinica (*SNF*) e melamminica (*SMF*) sono capaci di trasformare un calcestruzzo con uno *slump* di 2-5 cm in un calcestruzzo autolivellante, grazie ad un incremento dello *slump* di 200 mm. Tuttavia, occorre notare che le modalità di aggiunta nell'additivo all'impasto modificano significativamente la loro efficacia. Generalmente l'aggiunta dell'additivo unitamente all'acqua d'impasto determina l'ottenimento di un calcestruzzo meno lavorabile rispetto ad un conglomerato confezionato aggiungendo l'additivo dopo un periodo preliminare (1-2 min) di mescolamento delle materie prime. L'influenza delle modalità di aggiunta sull'efficacia dell'additivo superfluidificante è da ascrivere alla differente capacità delle molecole dei polimeri *SNF* o *SMF* di essere adsorbiti sulle particelle di cemento anidro o parzialmente idratato (11). Ad esempio, un trattamento preliminare del cemento con una piccola quantità di acqua, generalmente variabile tra l'1-2%, produce calcestruzzi con una elevata lavorabilità indipendentemente dalle modalità di aggiunta dell'additivo superfluidificante (12). Questo effetto sembra essere correlato con la produzione di ettringite sulla superficie delle particelle di cemento durante questo trattamento preliminare; sembra, cioè, che l'aggiunta dell'additivo unitamente all'acqua di impasto provochi un "inglobamento" del superfluidificante nel sistema C_3A -gesso, lasciando soltanto piccole quantità di polimero attivo a disposizione per disperdere il C_3S e C_2S . Al contrario l'assorbimento delle molecole di *SNF* ed *SMF* sulla superficie di cemento viene drasticamente ridotta, e quindi l'azione disperdente è molto più efficace, allorché l'aggiunta viene effettuata dopo un mescolamento preliminare dell'impasto grazie ad una parziale idratazione del cemento.

La dipendenza dell'additivo superfluidificante dalle modalità di aggiunta rappresenta una caratteristica negativa per questo tipo di prodotti. Pertanto, la ricerca in questo settore è stata indirizzata allo sviluppo di nuovi polimeri che consentono di conseguire la lavorabilità desiderata indipendentemente dalle modalità di aggiunta nell'impasto. In tal modo si può ridurre la variabilità della consistenza del calcestruzzo allo stato fresco, mantenere costante l'acqua d'impasto e conseguentemente limitare la variabilità dei risultati di resistenza del conglomerato cementizio allo stato indurito, provocata dalla modalità di aggiunta dell'additivo.

Recentemente (6) è stato messo a punto un nuovo superfluidificante basato su un co-polimero di un estere acrilico carbossilico (*Carboxylated Acrylic Ester: CAE*) il quale, invece di contenere il gruppo solfonico (SO_3^-) comune sia ai polimeri *SMF* che *SNF*, è caratterizzato dalla presenza di un gruppo carbossilico (COO^-). Un'altra differenza sostanziale tra il co-polimero del *CAE* e i polimeri *SMF* ed *SNF* è il numero di gruppi negativi COO^- o SO_3^- per unità monomerica: per il polimero naftalinico e melamminico è pari ad 1, è minore di 1 nel caso del *CAE*. Il superfluidificante basato sull'impiego del co-polimero *CAE* è un additivo particolarmente interessante in quanto è stato segnalato che le sue prestazioni non dipendono dalle modalità di aggiunta dell'additivo all'impasto. In Tabella 3 si può notare come la lavorabilità degli impasti di calcestruzzo è indipendente dalla modalità di aggiunta dell'additivo

superfluidificante (posticipata oppure immediata) allorché l'additivo basato sul copolimero CAE sostituisce quelli basati sull'impiego dei polimeri SNF o SMF (quest'ultimo non riportato in Tabella in quanto possiede le stesse prestazioni del polimero SNF).

2.2 La perdita di lavorabilità

La perdita di lavorabilità del calcestruzzo durante il trasporto rappresenta un problema molto più importante rispetto a quello menzionato al paragrafo precedente relativo alle diverse modalità di aggiunta dell'additivo superfluidificante all'impasto. Infatti, quando un impasto di calcestruzzo deve essere trasportato per un tempo relativamente lungo, e particolarmente in climi caldi, è opportuno che esso conservi il più possibile il livello di slump iniziale, per evitare che prima della messa in opera si ricorra in cantiere ad aggiunte di acqua particolarmente dannose per la qualità del calcestruzzo. Infatti, numerose indagini sui calcestruzzi confezionati con aggiunte di acqua "extra" indicano che la maggior parte delle proprietà del conglomerato indurito quali la resistenza, la durabilità, la resistenza all'abrasione vengono significativamente penalizzate. In sostanza, un calcestruzzo in cui viene aggiunta acqua al momento della posa in opera non ha le stesse prestazioni di un analogo conglomerato cementizio confezionato senza alcuna ulteriore aggiunta di acqua rispetto a quella iniziale utilizzata per la miscelazione dell'impasto nell'impianto di betonaggio (11). Una soluzione ottimale per la risoluzione di questo problema potrebbe essere quella di ricorrere alla produzione di un calcestruzzo senza perdita di slump per una o due ore, che rappresenta il tempo entro il quale generalmente viene messo in opera il conglomerato cementizio. Utilizzando i tradizionali superfluidificanti basati sui polimeri SNF ed SMF non è facile raggiungere questo obiettivo, in quanto la perdita di lavorabilità dei calcestruzzi confezionati con questi additivi è generalmente più elevata rispetto a un corrispondente impasto di pari lavorabilità senza additivo superfluidificante. Infatti, il calcestruzzo con superfluidificante, per il più basso rapporto acqua/cemento, è caratterizzato da una minore distanza tra le particelle di cemento e, quindi, a parità di acqua persa durante il trasporto a causa dell'evaporazione o consumata per l'idratazione del cemento si ha un maggiore irrigidimento dell'impasto.

In passato sono stati sviluppati alcuni metodi per controllare la perdita di lavorabilità del calcestruzzo durante il trasporto. Uno di questi consiste nell'aggiungere l'additivo superfluidificante in cantiere (13); questo approccio pratico al problema però, presenta alcune controindicazioni. Infatti, l'aggiunta posticipata dell'additivo superfluidificante direttamente in betoniera non consente generalmente una efficace dispersione dell'additivo in tutto l'impasto, soprattutto quando il volume del calcestruzzo trasportato è prossimo alla capacità massima della betoniera. Inoltre, un calcestruzzo ad alte prestazioni, per il basso rapporto acqua/cemento che lo contraddistingue, potrebbe risultare così asciutto che il ripristino di una lavorabilità soddisfacente - grazie all'additivo - potrebbe richiedere tempi di mescolamento così lunghi da non essere compatibili con i tempi di realizzazione del lavoro in cantiere

(oltre a non assicurare un'accurato controllo finale dello slump e del dosaggio di additivo dell'impasto).

Altri metodi per controllare la perdita di lavorabilità includono, ad esempio, l'aggiunta all'impasto di un dosaggio più elevato (rispetto a quelli usualmente impiegati) dell'additivo superfluidificante oppure l'impiego di un additivo ritardante. Tuttavia, anche queste soluzioni presentano alcune controindicazioni legate al lento sviluppo delle resistenze meccaniche del conglomerato cementizio che il giorno seguente al getto potrebbe risultare ancora non indurito. Occorre tenere conto, infatti, l'obiettivo non è solo quello di mantenere la lavorabilità del calcestruzzo per un tempo sufficientemente lungo (1-2 ore), ma anche quello di confezionare un conglomerato cementizio che abbia una resistenza accettabile a brevi stagionature, in modo da poter procedere rapidamente allo scasso delle strutture e al successivo recupero delle casseforme. Anche l'impiego di additivi ritardanti a dosaggi maggiori di quelli usualmente impiegati non rappresenta la soluzione al problema. Infatti, sono stati anche segnalati fenomeni indesiderati di presa rapida utilizzando dosi generose di additivi ritardanti a base di zuccheri, saccarosio, sciroppo di mais o lignisolfonato di calcio (12).

Per superare questi problemi recentemente sono state avviate numerose ricerche tese alla messa a punto di superfluidificanti capaci di conservare la lavorabilità del calcestruzzo per un periodo di tempo relativamente lungo, 1-2 ore, indipendentemente dalla temperatura durante il trasporto del conglomerato cementizio. Ad esempio, sono stati sviluppati alcuni polimeri (esteri, amidi o acidi come gruppi funzionali) che sono di per sé non solubili in acqua (7), ma che nell'ambiente alcalino del calcestruzzo vengono lentamente trasformati in una soluzione acquosa che ha un effetto superfluidificante. Questi prodotti a lenta dissoluzione consentono di ridurre il rapido adsorbimento dell'additivo nei periodi iniziali consentendo, quindi, il mantenimento della lavorabilità per tempi più lunghi.

Un altro filone di ricerca è quello che ha esaminato la perdita di lavorabilità dei calcestruzzi confezionati con superfluidificanti costituiti da due diversi componenti (8, 10): un polimero naftalinico che agisce immediatamente come agente disperdente e un polimero reattivo in forma di un precursore insolubile con la funzione di ridurre la perdita di lavorabilità. Gli ioni OH⁻ che si generano a seguito dell'idratazione del cemento sono in grado di attaccare e distruggere il polimero reattivo insolubile, il quale viene trasformato in un additivo disperdibile in acqua che contribuisce alla diminuzione della perdita di lavorabilità. Con questi additivi la perdita di lavorabilità può essere tenuta a valori trascurabili fino a 60 minuti, con un dosaggio di superfluidificante variabile nell'intervallo di 1.5-3.5% rispetto al peso del cemento.

E' stato messo a punto recentemente un nuovo additivo mono-componente solubile in acqua basato su un co-polimero di un estere acrilico carbossilico (CAE). Questo additivo ha una doppia azione: consente di disperdere efficacemente i granuli di cemento e allo stesso tempo è capace di attenuare in maniera significativa la perdita di lavorabilità del calcestruzzo. La concentrazione di polimero attivo di questo additivo nella sospensione acquosa è più bassa di quella che si registra nei tradizionali superfluidificanti a base di SNF o SMF (30% anziché 40%). Tuttavia, impiegando gli additivi all'1% (soluzione acquosa in peso rispetto alla massa del cemento) l'azione

disperdente dell'additivo a base di *CAE* risulta maggiore di quella conseguibile con gli additivi a base di *SNF* o *SMF* nonostante il minor contenuto di polimero attivo (rapporto $a/c = 0.47$ per il calcestruzzo additivato con *SNF*; $a/c = 0.43$ per il conglomerato additivato con *CAE*). Inoltre, l'additivo acrilico consente di mantenere la lavorabilità per tempi molto più lunghi rispetto a quelli garantiti dai superfluidificanti a base *SNF* ed anche rispetto ai tradizionali superfluidificanti ritardanti a base di *SNF* e polimero glucosidico (*PG*) impiegati nei periodi estivi per ridurre la perdita di lavorabilità del calcestruzzo (Fig. 1). La resistenza a compressione del calcestruzzo confezionato con il polimero di tipo acrilico, infine, risulta essere più elevata di quella dei corrispondenti conglomerati cementizi con gli additivi superfluidificanti a base di *SNF* (*SMF*) o *SNF + PG* sia a breve, ma soprattutto a lunghe stagionature grazie al minor rapporto acqua/cemento (Fig. 2). L'effetto ritardante dell'additivo acrilico che è benefico per attenuare la perdita di lavorabilità del calcestruzzo, non determina una significativa penalizzazione della resistenza a compressione ad un giorno - come invece avviene per i superfluidificanti ritardanti tradizionali a base di *SNF + PG* - rispetto ai conglomerati cementizi contenenti gli additivi superfluidificanti a base naftalinica (o melamminica).

2.3 Il meccanismo di azione degli additivi superfluidificanti

Negli anni passati l'effetto disperdente degli additivi superfluidificanti è stato principalmente correlato a tre differenti fenomeni di tipo fisico-chimico: dispersione, adsorbimento e repulsione elettrostatica (potenziale Z). Recentemente l'effetto dell'ingombro sterico è stato proposto per spiegare il meccanismo di azione dei superfluidificanti acrilici della nuova generazione.

I superfluidificanti determinano la dispersione dei flocculi presenti nella pasta di cemento in agglomerati di dimensioni più piccole. Questo effetto disperdente è generalmente ascritto allo sviluppo di cariche elettrostatiche negative sulle particelle di cemento. Pertanto, le forze di attrazione che esistono tra i granuli di cemento a seguito della macinazione del clinker nel mulino, e che provocano la flocculazione delle particelle di cemento in grossi agglomerati, vengono neutralizzate dall'adsorbimento dei polimeri anionici caricati negativamente (quali l'*SNF* e l'*SMF*) sulla superficie delle particelle di cemento. I dati sperimentali non confermano questo meccanismo di azione per gli additivi superfluidificanti di tipo acrilico. La Figura 3 mostra le misure di spandimento alla tavola a scosse di malte ($a/c = 0.40$) confezionate con dosaggi variabili (0-0.8% di polimero attivo sul peso del cemento) di additivi *CAE*, *SNF* ed *SMF*: i risultati indicano come il polimero acrilico sia molto più efficace in termini di lavorabilità rispetto ai polimeri a base di *SNF* o *SMF*. È stata anche analizzata la fase acquosa delle paste di cemento portland per determinare la concentrazione residua di polimero dopo 5 minuti di agitazione, in modo da poter calcolare la quantità di additivo adsorbito sui granuli di cemento. La Figura 4 mostra come la percentuale di polimero adsorbito in funzione del dosaggio di additivo impiegato nell'impasto risulti più elevata (circa l'85%) nel caso del polimero acrilico rispetto al polimero di naftalensolfonato (75%) e melamminsolfonato (80%). La Figura 5 mostra, inoltre, i risultati delle misure di potenziale Z sulle stesse paste di cemento. Il potenziale Z delle

Tabella 3 - Influenza della modalità di aggiunta sulla lavorabilità di calcestruzzi additivati con *SNF* o *CAE* a parità di rapporto a/c (5).

TIPO	ADDITIVO		RAPPORTO a/c	SLUMP (mm)
	DOSAGGIO (%*)	MODALITÀ DI AGGIUNTA		
SNF	0.48	IMMEDIATA	0.40	100
SNF	0.48	RITARDATA	0.40	230
CAE	0.30	IMMEDIATA	0.39	230
CAE	0.30	RITARDATA	0.39	235

* Percentuale in peso di sostanza attiva rispetto al peso del cemento.

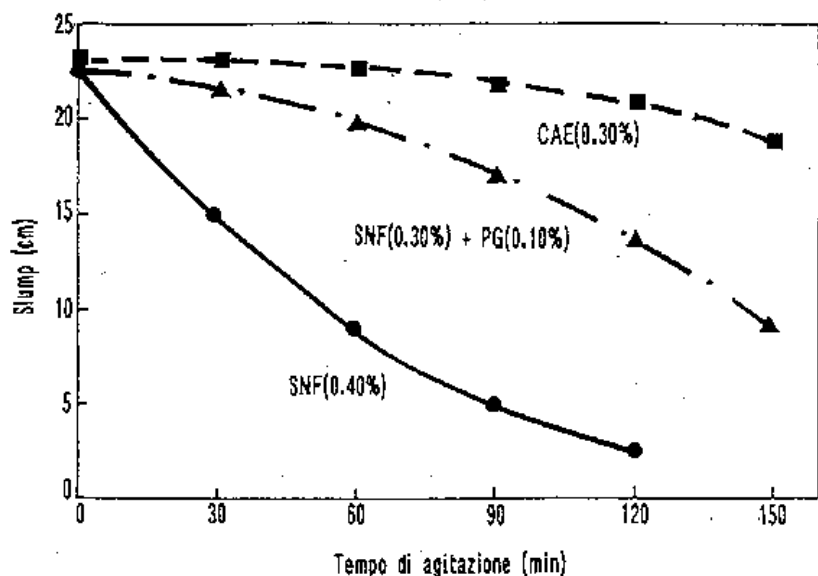


Fig. 1 - Perdita di lavorabilità di calcestruzzi additivati con CAE, SNF ed SNF + PG in funzione del tempo di agitazione alla temperatura di 21°C.

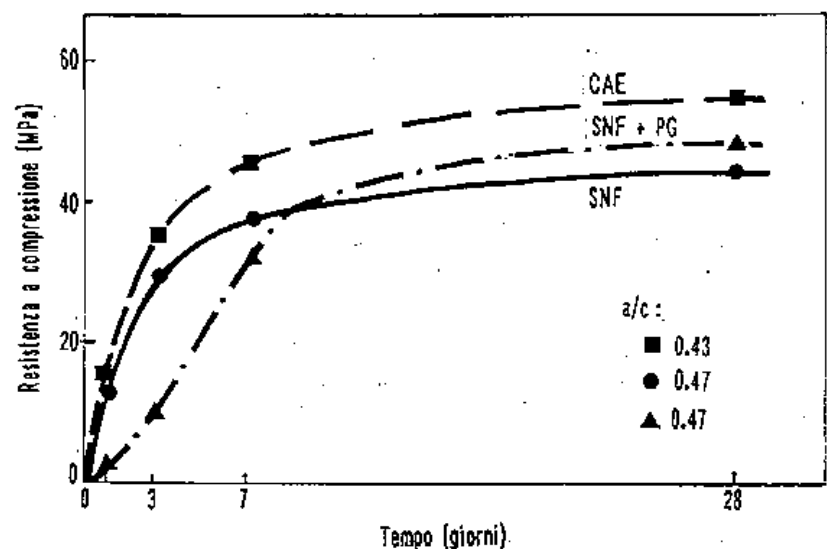


Fig. 2 - Resistenza meccanica di calcestruzzi additivati con CAE, SNF ed SNF + PG in funzione del tempo di stagionatura a 21°C.

particelle di cemento additivate con polimero acrilico sembra essere molto più basso di quello registrato in presenza del polimero *SMF* ed *SNF*. In particolare, impiegando il polimero acrilico in misura dello 0,3% rispetto al peso del cemento, le particelle di cemento sembrano essere elettricamente neutre, sebbene il corrispondente impasto con la stessa percentuale di additivo è molto più fluido dell'impasto senza additivo e di quelli confezionati con i polimeri *SNF* ed *SMF* (6). Tutti questi risultati sembrerebbero indicare che la dispersione delle particelle di cemento, responsabile dell'aumento di lavorabilità dovuta all'impiego dell'additivo superfluidificante acrilico, non è necessariamente correlata con il meccanismo di repulsione elettrostatica associato con le misure di potenziale *Z*. In sostanza, per il polimero acrilico sembra che l'adsorbimento dello stesso sulla superficie dei granuli di cemento, più che l'effetto di repulsione elettrostatica, sia responsabile della dispersione dei grossi flocculi di cemento in particelle molto più piccole e quindi del sostanziale incremento di fluidità dell'impasto.

Questo diverso meccanismo di azione degli additivi superfluidificanti a base acrilica potrebbe, quindi, essere correlato ad un effetto di ingombro sterico, piuttosto che alla presenza dei gruppi anionici carichi negativamente (*COO*). In altre parole le molecole del polimero acrilico adsorbite sulla superficie di cemento ostacolerebbero la flocculazione dei granuli in grossi agglomerati. Questo meccanismo sembra essere in accordo con il numero relativamente modesto di gruppi anionici negativi nel polimero acrilico rispetto a quelli presenti come *SO₃* nei polimeri a base di *SNF* ed *SMF*.

La minore perdita di lavorabilità che si consegue con l'additivo acrilico potrebbe essere collegata con le catene polimeriche del polimero che dalla superficie dei granuli di cemento si estendono all'interno della fase acquosa evitando, quindi, il contatto reciproco dei granuli e provocando una dispersione più prolungata delle particelle di cemento attraverso il meccanismo dell'ingombro sterico.

3. GLI ADDITIVI RITARDANTI

Gli additivi ritardanti sono prodotti che consentono di rallentare la perdita di lavorabilità del calcestruzzo e allungarne i tempi di presa.

I ritardanti sono particolarmente utili per la lavorazione del calcestruzzo in climi caldi dove tecniche alternative per risolvere i problemi legati alla eccessiva temperatura, quali l'aggiunta di ghiaccio all'impasto o il raffreddamento degli ingredienti, sono molto più costose e non sempre possono essere realizzate presso la centrale di betonaggio o presso il cantiere. Particolare attenzione deve essere posta quando questi prodotti vengono surdosati, in quanto essi possono provocare un'azione ritardante così prolungata da protrarsi anche nei giorni successivi al getto e conseguentemente impedire lo scassero delle casseforme e il celere recupero delle stesse.

I ritardanti disponibili in commercio sono basati sull'impiego delle stesse materie prime che vengono utilizzate per la produzione degli additivi fluidificanti. Ovviamente le materie prime vengono impiegate in formulazioni particolari che hanno l'obiettivo di esaltare l'effetto ritardante di questi prodotti.

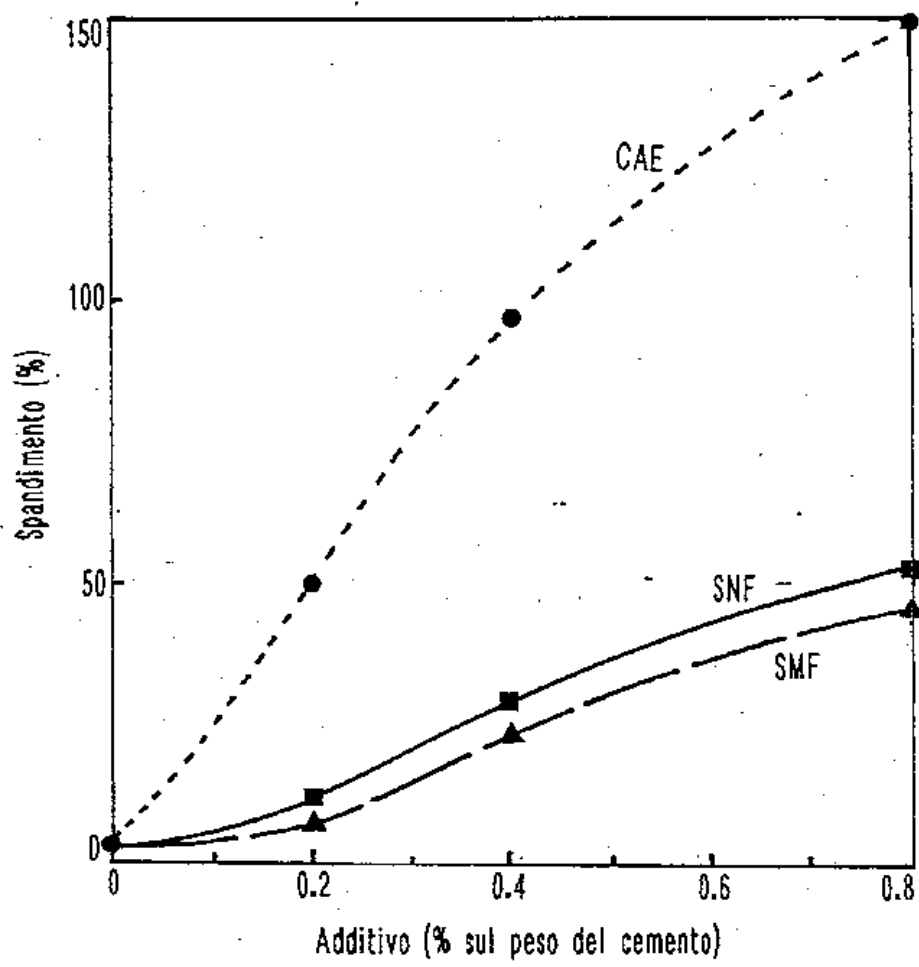


Fig. 3 - Influenza di alcuni additivi sullo spandimento di una malta cementizia con a/c di 0.40 (5).

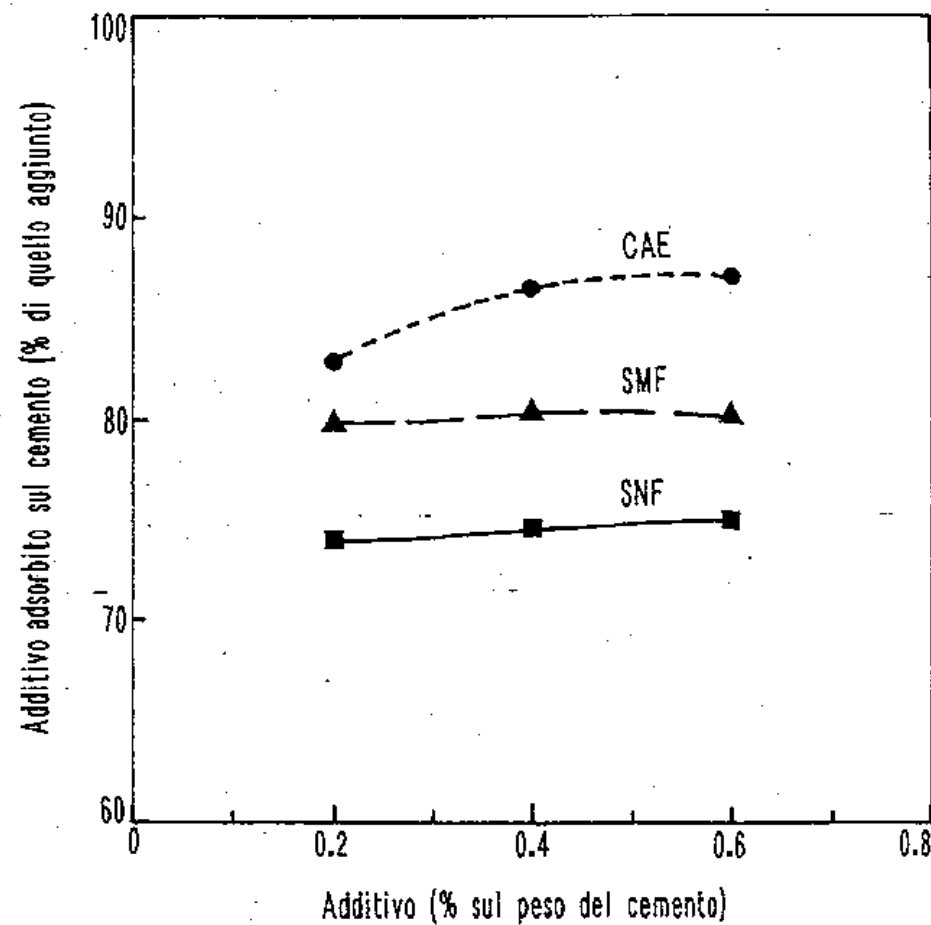


Fig. 4 - Adsorbimento di alcuni additivi sul cemento in funzione del loro dosaggio in paste di cemento (5).

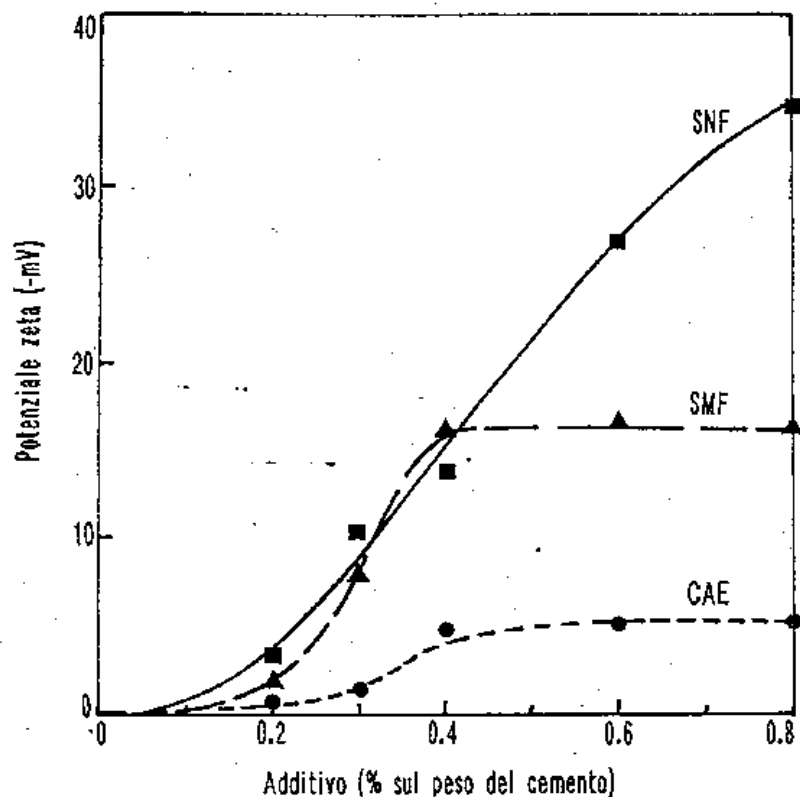


Fig. 5 - Potenziale zeta dei granuli di cemento in funzione del dosaggio di alcuni additivi (5).

Recentemente non sono stati compiuti grossi studi e ricerche per sviluppare nuove categorie di ritardanti, fatta eccezione per alcune applicazioni speciali che riguardano soprattutto il recupero degli scarti di calcestruzzo fresco non impiegati in cantiere (1). Quest'ultima applicazione è ovviamente legata ad una crescente sensibilità nei confronti dei problemi connessi alla salvaguardia ambientale e con le costrizioni normative che regolano lo scarto del calcestruzzo fresco e delle acque di lavaggio delle betoniere. La tecnica generalmente adottata per risolvere il problema del riutilizzo degli scarti di calcestruzzo fresco e delle acque di lavaggio è sostanzialmente basata sull'impiego di due prodotti: uno stabilizzatore ed un attivatore. Lo stabilizzatore è uno speciale ritardante che blocca l'idratazione del cemento mentre l'attivatore è un accelerante capace di eliminare completamente l'effetto dell'additivo ritardante e riattivare il processo di idratazione del cemento. Utilizzando percentuali diverse dell'additivo stabilizzante è possibile mantenere il calcestruzzo allo stato plastico per alcune ore o addirittura per alcuni giorni (5).

4. GLI ADDITIVI ACCELERANTI

Gli additivi acceleranti sono prodotti chimici che consentono di incrementare la velocità di idratazione del cemento, di ridurre il tempo di inizio e fine presa e, quindi, di aumentare le resistenze meccaniche a breve stagionatura, sia in condizioni climatiche normali che nei periodi invernali. Grazie all'impiego degli additivi acceleranti è possibile, quindi, ridurre i tempi di stagionatura e di protezione del calcestruzzo e raggiungere un determinato valore della resistenza meccanica in un tempo più breve, soprattutto allorché si richiede un disarmo precoce delle strutture determinato da esigenze organizzative di cantiere. Nella Tabella 4 sono riportate le principali categorie di acceleranti e le relative applicazioni nel campo dei conglomerati cementizi unitamente agli effetti collaterali negativi connessi con l'impiego di questi additivi.

Il cloruro di calcio è stato utilizzato estesamente come accelerante sin dal 1873: esso è un prodotto molto economico e particolarmente efficace per accelerare l'idratazione del cemento. Tuttavia, a causa della presenza degli ioni cloruro, l'impiego del cloruro di calcio in percentuali elevate può determinare l'innescio della corrosione delle armature. Pertanto, la messa a punto di un prodotto alternativo al cloruro di calcio è stato per lunghi anni uno dei più importanti obiettivi della maggior parte dei ricercatori coinvolti nello sviluppo di nuovi additivi per il calcestruzzo. Sono stati, ad esempio, sviluppati una grande quantità di sali solubili come i tiocianati, i tiosolfati, i nitrati, gli alluminati e alcuni composti organici come i formiati e la trietanolamina che consentissero di ottenere un più rapido sviluppo delle resistenze meccaniche del calcestruzzo senza provocare alcuna corrosione delle barre di armatura (14-17). Tuttavia, occorre sottolineare che nessuno di questi nuovi additivi è così efficace e allo stesso tempo così economico come il cloruro di calcio.

Una categoria di prodotti che possono essere annoverati nella categoria degli additivi acceleranti speciali sono quelli che consentono di attivare l'idratazione della loppa d'altoforno in assenza di clinker di cemento portland. Gli attivatori per loppa d'altoforno sono a base di soda, silicati alcalini o sali alcalini non silicatici. Sebbene

Tabella 4 - Classificazione schematica degli additivi acceleranti.

APPLICAZIONI	TIPO DI ACCELERANTE	EFFETTI NEGATIVI COLLATERALI
acceleranti di indurimento	- additivi a base di cloruri - additivi esenti da cloruri	- corrosione acciaio - alto rapporto costi-prestazioni
accelerazione istantanea da presa	- additivi per "gunitaggio"	- reazione alcali-aggregato - pericoloso per la salute - basse resistenze meccaniche alle lunghe stagionature
attivazione della loppa d'altoforno	- attivatori della loppa d'altoforno	- reazione alcali-aggregato - efflorescenze

essi siano molto efficaci nell'attivazione delle loppe, questi additivi possono promuovere alcuni problemi, quali la comparsa di efflorescenze sulla superficie del calcestruzzo ed aumentare il rischio legato alla reazione alcali-aggregato; pertanto, è necessario che in questo settore si effettuino ulteriori indagini per la soluzione di questi problemi.

Un'altra categoria speciale di acceleranti include gli additivi destinati alla "Shotcrete": questi prodotti sono generalmente dei potenti acceleranti dell'idratazione iniziale del cemento; pertanto, essi non vengono impiegati nei calcestruzzi tradizionali, ma soltanto nel processo di gunitaggio a umido o a secco (18). Gli additivi acceleranti di presa debbono consentire il confezionamento di calcestruzzi che abbiano le seguenti prestazioni: tempo di inizio presa entro i 3 minuti; tempo di fine presa entro i 12 minuti; resistenza a compressione di 4-8 MPa in meno di mezz'ora.

La maggior parte di questi additivi sono a base di silicati alcalini, alluminati, idrossidi o carbonati utilizzati a dosaggi particolarmente elevati e compresi tra il 2-6%. A causa di dosaggi così elevati l'impiego degli additivi per *shotcrete* aumenta il rischio dell'espansione connessa con la reazione alcali-aggregato. Pertanto, la ricerca in questo settore è principalmente orientata nella messa a punto di nuovi acceleranti esenti da alcali che consentano di risolvere il problema della reazione alcali-aggregato e dei seri rischi per la pelle e gli occhi del personale coinvolto nella realizzazione del lavoro.

5. GLI ADDITIVI ANTIGELO

Gli additivi antigelo sono una classe speciale di prodotti che appartiene alla categoria degli additivi acceleranti. La loro funzione è quella di abbassare il punto di congelamento dell'acqua nel calcestruzzo a temperature di -30°C per consentire la realizzazione delle strutture anche in climi particolarmente rigidi (19). La maggior parte degli additivi acceleranti, inclusi quelli basati sull'impiego di cloruro di calcio, è capace di abbassare il punto di congelamento dell'acqua di soli 2°C: questo è praticamente inessenziale per molti fini pratici. Pertanto, gli additivi anti gelo veri e propri, estensivamente impiegati nel Nord Europa ed in particolare in Russia, sono quelli sostanzialmente basati su sistemi multicomponenti che includono sali inorganici, quali il cloruro di sodio di calcio, oppure composti organici come gli alcoli e la carbamide. Utilizzando questi additivi in percentuale pari a circa l'8% (nel peso del cemento) si possono ottenere resistenze a compressione di 5 MPa a 1 giorno, di 25 MPa a 28 giorni anche in presenza di temperature estremamente rigide con valori intorno a -15°C (20).

6. GLI ADDITIVI AERANTI

Gli additivi aeranti sono prodotti capaci di stabilizzare un sufficiente volume di aria (tra il 4 il 6%) in forma di microbolle (diametro 100-200 µm) opportunamente spaziate (fattore di spaziatatura di 200 µm) all'interno della matrice consentendo di confezionare calcestruzzi resistenti ai cicli di gelo-disgelo.

Tuttavia, occorre sottolineare che esistono più di 23 fattori che possono influenzare lo sviluppo di aria e la stabilizzazione del sistema di microbolle all'interno della matrice di cemento, e quindi la resistenza al gelo del calcestruzzo (21). Ad esempio la granulometria della sabbia, la composizione del cemento, la presenza di aggiunte minerali, la temperatura dell'impasto, la velocità di mescolamento, la lavorabilità sono tutti parametri che influenzano significativamente il volume di aria e il fattore di spaziatura e che, quindi, possono rendere particolarmente difficile, se non impossibile, ottenere il quantitativo di aria richiesto per confezionare un calcestruzzo resistente al gelo.

Sarebbe opportuno, quindi, individuare una nuova categoria di additivi capaci di rendere il calcestruzzo resistente al gelo senza dipendere da un numero così elevato di fattori. Un metodo molto interessante, e allo stesso tempo promettente per far sì che il calcestruzzo possa resistere ai cicli di gelo-disgelo, è basato sull'impiego di microsferiche cave in plastica con una dimensione variabile tra 10 e 50 μm (22-24). Le microsferiche possono essere deformate o addirittura parzialmente distrutte dalla pressione dell'acqua non congelata a causa della formazione del ghiaccio. Allo stesso tempo questi vuoti all'interno delle microsferiche plastiche cave costituiscono delle cavità a pressione atmosferica all'interno dei quali l'acqua in pressione possa scaricarsi. Questa tecnica basata sull'impiego delle microsferiche sembra essere molto più riproducibile di quella basata sull'impiego degli additivi aeranti, giacché il dosaggio delle sfere plastiche può essere stabilito con accuratezza a priori. Il limite principale nell'impiego di queste microsferiche in plastica sembra essere per il momento l'elevato costo.

7. GLI INIBITORI DELLA REAZIONE ALCALI-AGGREGATO

Gli inibitori della reazione alcali-aggregato sono additivi capaci di ridurre l'espansione connessa con la reazione alcali-silice (o alcali-carbonato). Il metodo più conosciuto per mitigare l'effetto dell'espansione connessa alla reazione alcali-aggregato è quello di introdurre negli impasti di calcestruzzo pozzolane o loppa d'altoforno per ridurre la concentrazione degli alcali nella fase acquosa dei pori capillari. Tuttavia, un metodo riproducibile, che consenta di impiegare aggregati potenzialmente reattivi, al momento non è stato ancor trovato ed è presumibile che questo problema diventi ancor più importante nell'immediato futuro a causa della ridotta disponibilità di aggregati sani in ogni parte del mondo. Quindi, la possibilità di utilizzare additivi chimici che possano ridurre l'espansione connessa con la reazione alcali-aggregato è stata presa in considerazione già dai primi anni '50 e attualmente si registra un crescente interessamento nello sviluppo di questi prodotti. Gli additivi che possono attenuare l'espansione alcali-aggregato includono i sali di litio (utilizzati in misura dell'1%) e i sali di bario (utilizzati in percentuale variabile tra il 2 e il 7%) oltre a vari composti di natura organica ed inorganica. Tuttavia, questi additivi sono molto costosi (ad esempio il sale di litio) e gli effetti sulle proprietà del calcestruzzo non sono ancora sufficientemente conosciuti in tutti i loro aspetti. Questi additivi, infatti, possono promuovere effetti collaterali negativi sulle resistenze meccaniche che richiedono ulteriori indagini (18). Le ricerche più recenti non confermano le

prestazioni positive dei sali di litio nel ridurre l'espansione alcali-aggregato e sembrerebbero indicare che altri additivi, quali i fluosilicati di sodio o i silani, siano invece più efficaci nei confronti di questa pericolosa reazione degradante. A causa dei dati limitati e contraddittori attualmente disponibili è opportuno che vengano effettuati ulteriori ricerche per mettere a punto un additivo che sia economico, riproducibile e soprattutto efficace in vista anche del crescente interesse nell'utilizzare anche quegli aggregati che sono potenzialmente alcali-reattivi.

8. GLI INIBITORI DI CORROSIONE

Gli inibitori di corrosione sono additivi chimici che dovrebbero attenuare o prevenire la corrosione delle armature in ambienti particolarmente aggressivi per la presenza di anidride carbonica o di cloruri. Gli additivi chimici più importanti proposti per inibire la corrosione delle armature sono il nitrato di calcio e di sodio, il benzoato di sodio e il cromato di sodio (inibitori anodici). L'idrossido di sodio e di ammonio e il carbonato di sodio, invece, sono inibitori catodici, in quanto aumentano il pH e riducono la solubilità dello ione ferroso. Infine, sono stati proposti dei composti organici che contengono molecole in cui la distribuzione di densità degli elettroni consente agli inibitori di essere attratti sia nelle zone anodiche che in quelle catodiche (19). Il nitrito di calcio è forse l'inibitore di corrosione più conosciuto disponibile sul mercato; esso è stato proposto per limitare la corrosione dell'acciaio promossa dal cloruro e dall'anidride carbonica.

E' ben noto che il fattore più importante che consente di proteggere acciaio dalla corrosione è l'impermeabilità del calcestruzzo del copriferro oltre che il suo spessore. Quindi, nelle strutture in calcestruzzo armato con uno spessore di copriferro adeguato ed un basso rapporto acqua/cemento la corrosione dell'acciaio dovuta al cloruro non dovrebbe costituire un problema reale. E' stato mostrato come l'impiego dei superfluidificanti consente di ridurre il rapporto acqua/cemento; l'impiego dei superfluidificanti unitamente alla cenere volante e al fumo di silice, inoltre, è capace di ridurre ulteriormente la permeabilità della matrice cementizia e, quindi, di ridurre la penetrazione del cloruro e dell'anidride carbonica attraverso il copriferro determinando un'efficace protezione dell'armatura dalla corrosione. Al contrario nelle strutture in calcestruzzo armato laddove il copriferro si presenta fessurato, la penetrazione del cloruro può avvenire attraverso un processo di diffusione oppure di suzione capillare indipendentemente dalla permeabilità della matrice cementizia. Di conseguenza gli inibitori di corrosione dovrebbero esplicare la loro azione in queste circostanze giacché le fessure generalmente possono essere presenti nel copriferro a causa del ritiro igrometrico o a causa di carichi statici e dinamici cui la struttura è assoggettata in servizio. Sfortunatamente la maggior parte degli inibitori di corrosione non esplica un'azione inibente efficace nelle strutture in calcestruzzo fessurate. In qualche caso è stato segnalato che essi possono addirittura promuovere una corrosione più veloce ed intensa in prossimità della fessura (25).

Alla luce di questi risultati contraddittori sembra opportuno che vengano effettuate nuove ricerche al fine di sviluppare nei prossimi anni degli additivi chimici efficaci come inibitori di corrosione in particolar modo per quelle strutture in calcestruzzo che

sono esposte ad un potenziale rischio di fessurazione. In alternativa una soluzione efficace potrebbe essere costituita dall'impiego di una membrana impermeabile e durevole che possieda anche un'elasticità sufficiente da coprire le fessure che si manifestano nelle strutture in calcestruzzo impedendo di fatto l'ingresso delle sostanze aggressive nel conglomerato cementizio e quindi impedendo la corrosione dell'acciaio (26).

9. I COADIUVANTI DI POMPAGGIO

I coadiuvanti di pompaggio sono additivi speciali che vengono utilizzati generalmente per pompare i calcestruzzi poveri in cemento giacché nei calcestruzzi ricchi di leganti la pompabilità viene generalmente garantita attraverso l'impiego dei comuni additivi fluidificanti, superfluidificanti o aeranti. I coadiuvanti di pompaggio generalmente migliorano le proprietà dell'impasto allo stato fresco. Esiste una lunga lista di prodotti che vengono utilizzati come coadiuvanti di pompaggio ed essi includono polimeri organici solubili in acqua, quali l'ossido di polietilene, oppure materiali inorganici in forma di particelle finissime quali la bentonite o il metacaolino (18). E' opportuno sottolineare, tuttavia, che la pompabilità di un calcestruzzo magro può essere migliorata aumentando il contenuto di cemento, oppure aggiungendo all'impasto materiali pozzolanici finissimi quali la cenere volante. Quindi, il principale problema connesso con l'impiego dei coadiuvanti di pompaggio è quello legato al costo, il quale deve essere confrontato con quello determinato dall'aggiunta di cemento o di cenere volante. La vasta disponibilità e il basso costo di questi materiali ha drasticamente ridotto l'impiego dei coadiuvanti di pompaggio anche perché l'aggiunta di cenere volante in un calcestruzzo magro non ne modifica lo sviluppo del calore di idratazione allorché il calcestruzzo è destinato alla realizzazione di strutture massive.

10. ADDITIVI IMPERMEABILIZZANTI ED IDROREPELLENTI

L'acqua in pressione può penetrare all'interno del calcestruzzo attraverso le porosità capillari che sono presenti nella matrice di cemento oppure attraverso il meccanismo della suzione capillare. Gli additivi che riducono la penetrazione di acqua sotto pressione vengono chiamati additivi impermeabilizzanti e essi esplicano la loro azione riducendo la permeabilità della matrice cementizia; gli additivi che riducono la migrazione del vapore impartendo una caratteristica idrofoba al calcestruzzo indurito, invece, vengono chiamati additivi idrorepellenti (18).

Gli additivi impermeabilizzanti sono sostanzialmente basati su sistemi combinati di riduttori di acqua e sostanze solide finemente suddivise, quali la cenere volante o il fumo di silice.

Gli additivi idrorepellenti sono generalmente inefficaci nel ridurre la penetrazione di acqua sotto pressione; pertanto, essi non possono essere utilizzati per produrre calcestruzzi impermeabili destinati ad opere idrauliche. Essi sono generalmente destinati a speciali opere in calcestruzzo, quali ad esempio le fondazioni dove per diverse ragioni vengono impiegati elevati rapporti acqua/cemento e l'assorbimento

capillare di acqua dall'ambiente umido del terreno circostante deve essere impedito. Ma anche in questi casi gli additivi fluidificanti e superfluidificanti, utilizzati per ridurre il rapporto acqua/cemento, possono essere impiegati come additivi impermeabilizzanti in maniera più efficace e forse più economica che non gli additivi idrorepellenti. Inoltre, è stato segnalato che gli additivi idrorepellenti possono allungare i tempi di presa e ridurre le resistenze meccaniche del calcestruzzo in quanto essi tendono ad intrappolare elevati quantitativi di aria nell'impasto.

11. I COLORANTI

Il colore grigio delle strutture cementizie può essere opportunamente modificato applicando sulla superficie del calcestruzzo rivestimenti colorati oppure introducendo all'interno dell'impasto sostanze coloranti che ne modificano il colore già quando esso si trova allo stato plastico. A causa dell'elevato costo per colorare in massa il calcestruzzo, questi additivi vengono generalmente destinati a quelle realizzazioni in conglomerato cementizio di ridotto spessore. Per scopi particolari si può anche ricorrere alla colorazione integrale in massa del calcestruzzo, anche per strutture massive, allorché devono essere rispettati dei requisiti di facciavista.

I coloranti sono, generalmente costituiti da pigmenti di origine naturale o sintetica; possono essere di natura inorganica, come gli ossidi di ferro e di cromo, o anche a base di composti organici (18). I principali problemi connessi con l'impiego dei coloranti sono generalmente legati all'uniformità di colore, alla brillantezza della superficie del calcestruzzo ed alla loro resistenza agli agenti atmosferici, in particolar modo all'acqua, alla luce e al calore.

12. CONCLUSIONI

Negli ultimi anni c'è stata una crescente domanda per lo sviluppo di opere in calcestruzzo con prestazioni speciali capaci di resistere alle azioni aggressive ambientali, quali ad esempio le strutture *off-shore*, le tubazioni fognarie, le strutture sottomarine o i contenitori speciali destinati al condizionamento dei rifiuti tossici e nucleari.

Per l'utilizzazione di questi materiali di scarto e, quindi, per l'allocazione di rifiuti particolarmente pericolosi è stato necessario sviluppare calcestruzzi con prestazioni migliorate. Inoltre, particolari conglomerati cementizi sono richiesti allorché si deve intervenire per il ripristino strutturale di opere in calcestruzzo degradate come dighe, autostrade, solette di ponte. Per tutte queste applicazioni gli additivi superfluidificanti, da soli o in combinazione con le aggiunte minerali, come il fumo di silice e la cenere volante, giocano un ruolo chiave. Attualmente sono disponibili in commercio additivi superfluidificanti a base acrilica più efficaci dei tradizionali additivi a base naftalinica o melamminica. Accanto ad un potere di riduzione dell'acqua più elevato gli additivi acrilici consentono anche una buona conservazione della lavorabilità durante il trasporto del calcestruzzo.

Per il futuro, inoltre, è necessario concentrare la ricerca nello sviluppo di nuovi sistemi che consentano di rendere il calcestruzzo resistente al gelo, giacché l'impiego

degli additivi aeranti è troppo sensibile a numerosi parametri che rendono la gestione del volume di aria inglobata all'interno dell'impasto particolarmente difficile. L'impiego di microsfeere in plastica in luogo degli agenti aeranti potrebbe essere una valida alternativa purchè in futuro si riesca a produrre questi materiali a costi più contenuti di quelli attuali.

Inoltre, è opportuno che la ricerca concentri i suoi sforzi nello sviluppo di nuovi additivi che consentano di inibire efficacemente sia la corrosione delle armature che l'espansione connessa con la reazione alcali-aggregato, in modo da poter impiegare anche aggregati che sono potenzialmente reattivi nei confronti degli alcali.

Infine, additivi per il riutilizzo degli scarti di calcestruzzo fresco e delle acque di lavaggio delle betoniere si rendono indispensabili al fine di limitare l'inquinamento ambientale e contribuire alla salvaguardia di un ambiente migliore.

BIBLIOGRAFIA

1. M. Collepardi, V.S. Ramachandran, "Effect of Admixtures", Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Dehly India, Vol. 1, Theme III D, pp. 529-570 (1992).
2. Proceedings of the Intern. RILEM Symp. on "Admixtures for Concrete, Improvement of Properties", Barcelona 1990, Ed. E. Vasquez, Chapman and Hall, London (1990).
3. V.S. Ramachandran, "Concrete Admixtures Handbook. Properties, Science and technology", Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA (1984).
4. Third CANMET/ACI Intern. Conf. on "Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete", Ottawa 1989, Ed. V.M. Malhotra, ACI, Detroit, Michigan (1989).
5. M. Collepardi, L. Coppola, "Additivi per Calcestruzzi", Ed. Enco, Spresiano (1994).
6. M. Collepardi, L. Coppola, T. Cerulli, G. Ferrari, C. Pistolesi, P. Zaffaroni, F. Quek, "Zero Slump Loss Superplasticizer Concrete", Proc. of the congress "Our World in Concrete and Structures", Singapore, pp. 73-80 (1993).
7. A. Fujii, H. Tanaka, M. Iizuka, "Slump Control by Reactive Polymer Dispersant", Rev. 39th General Meeting, Cement Association, pp. 72-72, Japan (1985).
8. M. Fukuda, T. Mizunuma, T. Izumi, M.M. Hisaka, "Slump Control and Properties of Concrete with a New Superplasticizer. I: Laboratory Studies and Tests Methods", Proceedings of the Intern. RILEM Symp. on "Admixtures for Concrete. Improvement of Properties", Chapman & Hall, London, pp. 10-19 (1990).
9. K. Mitsui, H. Kasami, Y. Yoshita, M. Kinoshita, "Properties of High Strength Concrete with Silica Fume Using High Range Water Reducer of Slump Retaining Type" in "Superplasticizers and Other Admixtures", ACI, SP-119, pp. 79-97 (1989).
10. C. Yamakawa, K. Kishtiani, I. Fukuhi, K. Kuriha, "Slump Control and Properties of Concrete with a New Superplasticizer. II. High Strength in Situ Concrete Work at Hicariga-Oka Housing Project", RILEM Symp. on "Admixtures for Concrete. Improvement of Properties", Chapman & Hall, London, pp. 94-105 (1990).
11. S.M. Anderson and R.L. Carrasquillo, "The Effects of Withholding Mixing Water and Retempering on Properties of Concrete", Res. Rep. 117-1, Center for Transportation Research, The University of Texas at Austin, USA (1988).
12. K.T. Green, "A Setting Problem Involving White Cement and Admixture", Transportation Research Record, N° 564, 21-26 (1976).
13. M. Collepardi, "Water Reducers/Retarders", Chapter III, pp. 119-210, in reference 3.
14. W.J. Brook, R.A. Beckley, H. Farzam, "A Non-Chloride Accelerating Admixture for Class CF Fly Ash", Concrete International, Vol. 12, pp. 51-54 (1990).
15. T. Kuroda, T. Goto, S. Kobayashi, "Chloride-Free and Alkali Metal-Free Type Accelerator", Concrete Association Japan Rev., pp. 194-197 (1986).
16. K. Rear, D. Chin, "Non-Chloride Accelerating Admixtures for Early Compressive Strength", Concrete International, Vol. 12, pp. 55-58 (1990).
17. S. Tachihata, H. Kotani, V. Joc, "The Effect of Triethanolamine on the Hydration Mechanism and Strength Development of Slag Cement", Silic. Ind., Vol. 49, pp. 107-112 (1984).
18. N.P. Mailgavanam, "Miscellaneous Admixtures", Chapter IX, pp. 480-557, in reference 3.
19. V.B. Ratinov, T.I. Rozenberg, "Antifreezing Admixtures", Chapter VIII, pp. 430-479, in reference 3.
20. L. Kivekas, M. Leivo, "Research and Use of Antifreeze Admixtures in Finland", III Intern. RILEM Symp. on Wintert Concreting, Espoo, Finland, pp. 208-222 (1985).
21. D. Whiting, D. Stark, "Control of Air Content in Concrete", NCHRP Report N° 258, Trans. Res. Board, Washington, pp. 84, May (1983).
22. H. Sommer, "A New Method of Making Concrete Resistant to Frost and De-Icing Salt", Betonwerk Fertigteit-Technik, Vol. 9, pp. 476-484 (1978).
23. S. tavano, "Reinforced Concrete Resistant to Frost and De-Icing Salt: New Developments", L'Edilizia, Vol. 10, pp. 737-740 (1988).
24. A. Vanhanen, "Air-Entraining Agents for Frost-Resistance of Concrete", Lab. Report N° 73, Tech. Res. Centre, pp. 73, Finland (1980).
25. M. Collepardi, R. Fratesi, S. Moriconi, S. Biagini, "The Use of Superplasticizers as Steel Corrosion Reducers in Reinforced Concrete", RILEM SYmp. "Admixtures for Concrete. Improvement of Properties", Chapman & Hall, London, pp. 279-288 (1990).