

AIMAT

Associazione Italiana
d'Ingegneria dei Materiali



Università degli Studi di Cagliari
Dipartimento di Ingegneria
Chimica e Materiali

ATTI del

IV Congresso
Nazionale

AIMAT

Grand Hotel Chia Laguna
Cagliari
8-11 giugno 1998

A cura di Ulrico Sanna

Primo Volume

PTM editrice - Mogoro

INFLUENZA DEL CONTENUTO DI SOLFATO NEL CLINKER SULLE PRESTAZIONI REOLOGICHE E MECCANICHE DEI CALCESTRUZZI

R. Trolì*, S. Collepardi*, L. Coppola*, A. Borsoli*, M. Collepardi**

*Enco, Engineering Concrete - Spresiano (TV)

**Dipartimento di Scienza dei Materiali e della Terra, Università di Ancona

RIASSUNTO

Il cemento Portland contiene composti di zolfo provenienti dal clinker oppure dal gesso aggiunto per regolarne la presa. Lo scopo della ricerca condotta è stato quello di valutare l'influenza del contenuto di solfato nel clinker sulle prestazioni di calcestruzzi (additivati e non con superfluidificanti) in termini di lavorabilità iniziale a pari rapporto acqua/cemento (0.45), di perdita della lavorabilità nel tempo e di resistenza meccanica a compressione sia a brevi che a lunghe stagionature.

Sono stati impiegati due clinker (nel seguito indicati con A e B) provenienti dallo stesso forno di cottura, che si differenziavano nel contenuto di solfato - espresso come SO₃ - pari a 0.72% e 1.40% rispettivamente per il clinker A e B. Ognuno dei clinker soprannominati è stato macinato in un mulino di laboratorio con diverse percentuali di gesso bidrato al fine di confezionare sei cementi: i cementi ottenuti per macinazione del clinker A sono stati individuati dalle sigle A₁, A₂ ed A₃; quelli ottenuti dal clinker B, invece, dalle sigle B₁, B₂ e B₃. I cementi ottenuti sono caratterizzati da un contenuto totale di solfato - espresso come SO₃ - pari al 3% per i cementi A₁ e B₁, al 3.5% per i cementi A₂ e B₂ e al 4% per quelli A₃ e B₃.

I dati ottenuti evidenziano che l'aggiunta dell'additivo superfluidificante risulta tanto più efficace nell'aumentare la lavorabilità iniziale del calcestruzzo quanto minore è il contenuto di solfato nel clinker (a parità di tenore di solfato nel cemento Portland). Inoltre, minore è il contenuto di solfato del clinker, più bassa risulta la perdita di lavorabilità nel tempo del calcestruzzo. Infine, dai dati ottenuti emerge che per un dato rapporto acqua/cemento, si registra una riduzione della resistenza meccanica alle brevi stagionature (≤ 3 giorni) per il calcestruzzo confezionato con cemento portland a base di clinker con basso contenuto di solfato.

I risultati ottenuti sono interconnessi con l'effetto che il contenuto di solfato nel clinker ha sul grado di idratazione del cemento: minore è il contenuto di solfato nel clinker, più basso è il grado di idratazione del cemento alle brevi stagionature in termini di consumo di gesso, di formazione di ettringite, e di idratazione del silicato tricalcico (alite).

ABSTRACT

Portland cement contains sulfur compounds from the clinker phase and from added calcium sulfate (e.g. gypsum) which acts as a set regulator. The purpose of this investigation was to study the influence of the sulfate content in the clinker phase on the performance of plain or superplasticized concrete mixtures in terms of initial slump level at a given water-cement ratio (0.45), slump-loss rate, and compressive strength at early and later ages.

In realtà, i risultati della presente ricerca hanno mostrato che, a parità di *slump* e di rapporto *a/c* delle miscele, il contenuto di incombusto (4-11%) non influenza negativamente la prestazione del calcestruzzo in termini di resistenza meccanica, di penetrazione d'acqua, di diffusione del cloruro, e di carbonatazione.

Anzi, si è sorprendentemente trovato che la cenere volante D, quella caratterizzata dal maggior contenuto di P.A.F. (11.30%), si è comportata sempre meglio della cenere A che era caratterizzata da un minor contenuto di incombusto (4.19%). Questo potrebbe essere attribuito alla specifica composizione ed allo specifico comportamento della cenere D la quale si è comportata come una pozzolana migliore malgrado il maggior contenuto di incombusto.

Tuttavia, poiché l'aumento di materiale incombusto nella cenere volante è stato accompagnato da un aumento nella richiesta di acqua d'impasto a pari lavorabilità, è stata richiesta una piccola quantità di superfluidificante (0.3-0.4 % in massa sul cemento oppure 0.6-1% rispetto alla massa della cenere) per compensare questo effetto e mantenere costante il rapporto *a/c* a pari lavorabilità. In termini di costo il superfluidificante basato sul prezzo medio del superfluidificante naftalinico disponibile in Italia (1000 lire/Kg), corrisponde a circa 4 - 8 lire per kg di cenere volante. Con questo costo leggermento maggiore è possibile utilizzare, per la produzione dei cementi di miscela e del calcestruzzo, anche ceneri volanti che dovrebbero, invece, essere escluse da questo impiego per l'eccesso di incombusto rispetto ai limiti della norma europea EN 450.

BIBLIOGRAFIA

- (1) European Standard EN 450, "Fly Ash for Concrete. Definitions, Requirements and Quality Control", 1994.
- (2) European Prestandard ENV 206, "Concrete. Performance, Production, Placing and Compliance Criteria", 1988.
- (3) ISO 7031, "Hardened Concrete. Determination of Water Penetration Under Pressure" (in Francese).
- (4) UNI 7928 "Determinazione della penetrazione dello ione cloruro".
- (5) UNI 9944, "Corrosione e protezione dell'acciaio nel calcestruzzo. Determinazione della profondità di carbonatazione e del profilo di penetrazione degli ioni cloruro".
- (6) Collepardi, M., Marcialis, A. and Turtiziani, R., *Journal of American Ceramic Society*, 55, pp. 534-535, 1972.
- (7) Collepardi, M., Marcialis, A. and Turtiziani, R., *Il Cemento*, 67, pp. 157-164, 1970.
- (8) Collepardi, M., *L'Edilizia*, 10, pp. 609-620, 1990.

Two batches (A and B) of clinker from the same kiln source were studied, the main difference being the content of sulfate (SO_3) in the clinker 0.72% and 1.40% respectively. Different percentages of natural gypsum, as set regulator, were interground in a laboratory mill to manufacture portland cements: A₁, A₂, A₃ from clinker A, and B₁, B₂, B₃ from clinker B. Three levels of total sulfate content in terms of SO_3 were set: 3.0% in portland cements A₁ and B₁; 3.5% in portland cements A₂ and B₂; 4.0% in portland cements A₃ and B₃.

At a given sulfate content in portland cement, the lower the clinker sulfate content, the more effective is the slump increase of the concrete caused by the superplasticizer addition. Moreover, the lower is the clinker sulfate content, the lower is the slump-loss rate of the superplasticized concrete mixture. Finally, at a given water-cement ratio, there is a reduction in the compressive strength at early ages (≤ 3 days) when the low sulfate clinker is used to manufacture portland cements.

These results are related to the effect of the clinker sulfate content on the degree of cement hydration: the lower the clinker sulfate content, the lower the early cement hydration in terms of gypsum consumption, ettringite formation, and tricalcium silicate (alite) hydration.

1. INTRODUZIONE

Il cemento Portland contiene varie forme di composti a base di zolfo: quelli che vengono dal clinker e quelli aggiunti durante la macinazione in forma di solfato di calcio (per esempio gesso, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) il quale agisce come regolatore della presa. I solfati che derivano da fonti di zolfo diverse hanno differenti cinetiche di solubilità in acqua: i solfati che provengono dal gesso aggiunto in macinazione si sciogliono in modo sufficientemente rapido e partecipano alla regolazione della presa del cemento; quelli che provengono dal clinker sono solitamente non disponibili per la regolazione della presa a causa della loro lenta dissoluzione in acqua (1). Pertanto, cementi con lo stesso contenuto totale di solfato, ma con diverse proporzioni di solfato proveniente dal clinker e di solfato proveniente dal gesso, possono comportarsi in modo diverso.

Nei forni per la produzione del clinker attualmente disponibili vi sono sistemi polifunzionali per la combustione che sono in grado di utilizzare idrocarburi gassosi o liquidi, come anche carboni finemente macinati, a seconda della più economica fonte di approvvigionamento dei combustibili. Il contenuto in zolfo di questi combustibili può cambiare da un giorno all'altro e provocare involontarie variazioni del solfato incorporato nel clinker. Inoltre, il contenuto di solfato nel clinker può aumentare con l'uso di residui organici ad alto contenuto di zolfo - come ad esempio i copertoni delle autovetture - utilizzati in ceneria come combustibile secondario allo scopo anche di eliminare in modo efficace ed economico prodotti ecologicamente pericolosi.

Secondo Hime (2) i cementi attuali, prodotti in forni che utilizzano combustibili ricchi in zolfo o materiali organici di rifiuto anch'essi ricchi in zolfo, possono incorporare delle significative quantità di solfato fino al 3% rispetto alla massa del clinker. Quando questi alti contenuti di solfato non sono bilanciati da un alto contenuto di alcali, l'eccesso di SO_3 può trasformarsi in $CaSO_4$ oppure reagire con gli alluminati di calcio o anche allocarsi come impurità interstiziale nelle fasi di alite e belite presenti nel clinker. Secondo Hime (2) tutte queste forme di solfato nel clinker sono lentamente solubili nell'acqua di impasto e, pertanto, possono reagire come rilasciato ritardato di solfato che contribuisce alla formazione ritardata di

ettringite (DEF) e al relativo danno del calcestruzzo (2, 3). Tuttavia, il degrado provocato da DEF non è l'argomento del presente lavoro.

Lo scopo del presente lavoro è quello di studiare l'influenza del contenuto di solfato nel clinker sulla prestazione dei calcestruzzi con superfluidificante in termini di lavorabilità iniziale per un determinato rapporto acqua/cemento (w/c), di perdita di lavorabilità, e di resistenza meccanica dei calcestruzzi alle brevi ed alle lunghe stagionature. In altre parole, si è assunto che il comportamento erratico dei calcestruzzi in presenza di superfluidificante, che talvolta avviene in determinate circostanze, possa essere collegato anche con l'uso di cementi che, pur provenendo dalla stessa fonte, siano caratterizzati da quantità variabili di solfato nel clinker.

2. MATERIALI E METODI

Materiali. Sono state esaminate due partite di clinker A e B provenienti dalla stessa ceneria. La principale differenza tra le due produzioni di clinker consisteva nel tipo di combustibile impiegato. In conseguenza di questa differenza, il contenuto di solfato nel clinker A (0.72%) era risultato pari al 50% di quello del clinker B (1.40%). La Tabella 1 mostra la composizione chimica del clinker A e di quello B.

Tabella 1 - Composizione chimica e mineralogica dei clinker e del gesso naturale aggiunto come regolatore di presa

Composizione chimica: (%)	Clinker A	Clinker B	Gesso naturale
SiO ₂	22.49	22.36	2.01
Al ₂ O ₃	5.05	5.13	0.68
Fe ₂ O ₃	2.24	2.07	0.28
CaO	65.47	65.21	34.05
MgO	1.93	1.80	0.72
SO ₃	0.72	1.40	37.63
K ₂ O	0.95	0.86	0.18
Na ₂ O	0.07	0.11	0.05
p.a.f.	0.47	0.43	23.18
Composizione mineralogica: (%)	Clinker A	Clinker B	Gesso naturale
C ₃ S*	53.6	53.3	-
C ₂ S*	25.2	25.1	-
C ₃ A*	9.6	10.1	-
C ₄ AF*	6.8	6.3	-
CaSO ₄ ·2H ₂ O*	-	-	80.9
* CaCO ₃ **	-	-	14.1

*Mediante calcolo di Bogue
**Mediante analisi termogravimetrica

Come regolatore della presa è stato usato gesso naturale, contenente circa 81% di $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. L'analisi chimica e mineralogica di questo materiale sono illustrate in Tabella 1.

Diverse percentuali di gesso naturale sono state co-macinare in un mulino da laboratorio con il clinker A oppure B allo scopo di produrre cementi Portland tutti aventi una finezza Blaine di $380 \text{ m}^2/\text{kg}$ - e tre livelli di solfato totale. Secondo la Norma Europea (ENV 197/1), il contenuto massimo di solfato nei cementi Portland è di 3.5% o 4% rispettivamente per cementi Portland con classe di resistenza 32.5 e 42.5 o per cementi con classe di resistenza 52.5. Tipici contenuti di solfato nei cementi Portland commerciali sono nell'intervallo 3-4%. La Tabella 2 mostra la composizione dei cementi Portland denominati A_1, A_2, A_3 ottenuti dal clinker A e cementi Portland B_1, B_2, B_3 ottenuti dal clinker B. Il contenuto totale di SO_3 è risultato del 3% nei cementi Portland A_1 e B_1 , 3.5% nei cementi Portland A_2 e B_2 , e 4% nei cementi Portland A_3 e B_3 . A causa del minor contenuto di solfato nel clinker A, nella produzione dei cementi Portland A_1, A_2 e A_3 è stata impiegata una maggiore quantità di gesso, a parità di solfato totale nel cemento, rispetto ai cementi Portland B_1, B_2 e B_3 . Con i cementi sopra indicati sono stati prodotti calcestruzzi, con e senza superfluidificante, aventi tutti un rapporto $\alpha/c = 0.45$ e la seguente composizione standard:

- cemento Portland	455 kg/m^3
- sabbia naturale (0-4 mm) con modulo di finezza di 2.6	1.005 kg/m^3
- ghiaia (4-9 mm)	670 kg/m^3
- acqua	205 kg/m^3

Tabella 2 - Composizione dei cementi Portland dal clinker A e B (percentuali in peso)

Cemento Portland	Clinker A	Clinker B	Gesso naturale	SO_3 dal clinker	Gesso	SO_3 dal gesso	SO_3 Totale
A_1	93.95	-	6.05	0.676	2.324	3.00	3.00
A_2	92.62	-	7.38	0.669	2.831	3.50	3.50
A_3	91.28	-	8.72	0.657	3.343	4.00	4.00
B_1	-	95.75	4.25	1.341	1.659	3.00	3.00
B_2	-	94.42	5.58	1.322	2.178	3.50	3.50
B_3	-	93.09	6.91	1.303	2.697	4.00	4.00

Come additivi superfluidificanti sono stati impiegati un polimero acrilico (AP), un additivo a base di naftalensolfonato, ed un superfluidificante a base di melaminosolfonato. L'influenza del tipo di clinker (A oppure B) sulle prestazioni dei calcestruzzi contenenti naftalensolfonato o melaminosolfonato è simile a quella ottenuta con l'additivo a base acrilica. Pertanto, per ragioni di brevità, verranno riportati i risultati riguardanti i calcestruzzi senza additivo e con additivo acrilico. I dettagli sulla composizione dell'additivo acrilico sono stati riportati in precedenti lavori (4, 5). Il dosaggio dell'additivo acrilico - soluzione acquosa al 30% di polimero attivo - è stato dello 0.8% rispetto alla massa del cemento cosicché lo slump iniziale, compresa tra 40 e 110 mm per il calcestruzzo senza additivo, è risultato nell'intervallo 170-250 mm per i calcestruzzi con superfluidificante.

Metodi. Le misure di slump iniziale sono state eseguite alla fine del mescolamento e, successivamente, dopo 20, 40 e 60 minuti dalla miscelazione allo scopo di determinare le caratteristiche di perdita di lavorabilità. I calcestruzzi sono stati gettati in casseforme cubiche (100 mm) costipate mediante vibrazione ed infine stagionate a 20°C con U.R. 95%. Le resistenze meccaniche a compressione sono state misurate a 1, 3, 7 e 28 giorni.

E' stata eseguita, inoltre, l'analisi per diffrazione dei raggi X (XRD), su paste di cemento con stesso rapporto α/c dei calcestruzzi ($\alpha/c = 0.45$), a diversi tempi di stagionatura a partire da 6 ore fino a 28 giorni a 20°C e U.R. 95%. E' stato deciso di effettuare le prove su pasta anzichè su calcestruzzo al fine di eliminare "l'interferenza" prodotta dall'aggregato lapideo sull'interpretazione delle diffrattometrie.

3. RISULTATI

La Fig. 1 mostra il livello di slump iniziale e la successiva perdita di lavorabilità per i calcestruzzi con e senza additivo relativi ai due gruppi di cementi Portland impiegati. A parità di solfato totale, un contenuto più basso di solfato nel clinker ha determinato una maggiore lavorabilità iniziale ed una minore perdita di lavorabilità nel tempo, indipendentemente dal fatto che si utilizzasse o meno l'additivo superfluidificante. Per esempio, con 3.0% di solfato nel cemento, lo slump iniziale dei calcestruzzi con il cemento A_1 è stato di 95 mm oppure 225 mm rispettivamente per i calcestruzzi senza e con additivo, mentre i corrispondenti valori dei calcestruzzi con il cemento B_1 sono stati 35 e 165 mm. Mediamente la perdita di lavorabilità è stata di 60 mm/hr nel calcestruzzo con superfluidificante e cemento A_1 , e 90 mm/hr nel corrispondente calcestruzzo con il cemento B_1 .

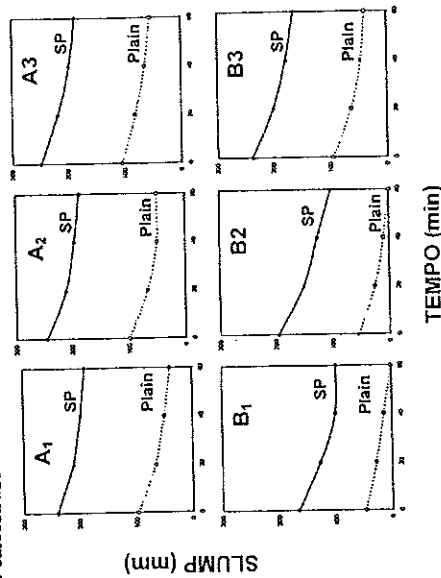


Fig. 1 - Slump in funzione del tempo per calcestruzzi con (SP) e senza superfluidificante (P). Aumentando il contenuto di solfato totale nel cemento dal 3% (cementi A_1 e B_1) al 4% (cementi A_2 e B_2) è stato registrato un incremento della lavorabilità iniziale ed una riduzione

nella perdita di lavorabilità. Tuttavia, questo effetto benefico è risultato più rilevante nei calcestruzzi con un più alto contenuto di solfato nel clinker (clinker B). Pertanto, l'aumento di gesso naturale (regolatore della presa) ha ridotto la differenza nelle caratteristiche di slump tra i calcestruzzi prodotti con cementi provenienti dai diversi clinker. Per esempio, la differenza nello slump iniziale tra i calcestruzzi con i cementi A₃ e B₃, è risultata solo di 20 mm sia nei calcestruzzi senza che in quelli con additivo.

La Fig. 2 mostra la resistenza meccanica dei calcestruzzi con e senza additivo superfluidificante ma con diversi cementi Portland. Con il clinker A, a minor contenuto di solfato (0.72%), la resistenza meccanica iniziale (1-3 giorni) dei calcestruzzi con superfluidificante è risultata essere minore rispetto ai calcestruzzi senza additivo (cementi A₁, A₂ e A₃). La differenza nella resistenza meccanica tra calcestruzzi senza e con additivo si è annullata a 7 giorni e alle stagionature successive. L'effetto ritardante alle brevi stagionature, provocato dal superfluidificante non si è manifestato nei calcestruzzi con i cementi Portland prodotti con il clinker B (SO₃ = 1.40%). Pertanto, sembrerebbe che l'effetto ritardante sulla resistenza meccanica iniziale sia in qualche modo in relazione con la più alta efficacia dell'additivo superfluidificante in termini di maggior aumento dello slump iniziale e di minor perdita di lavorabilità.

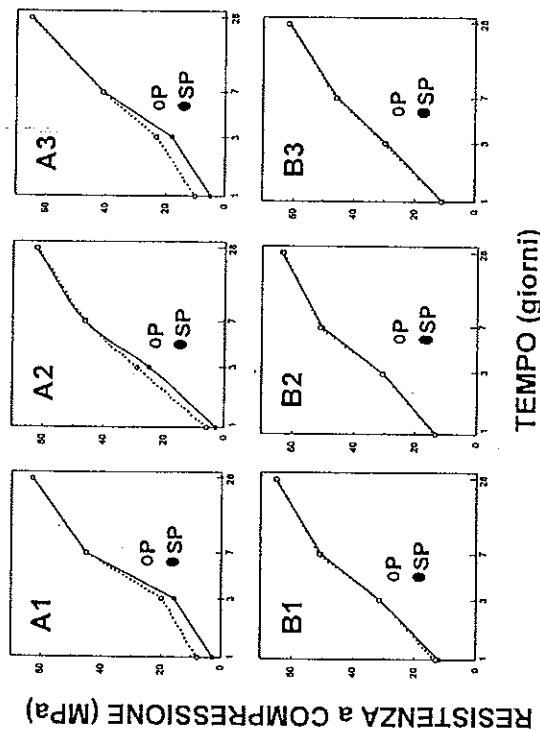


Fig. 2 - Resistenza meccanica in funzione del tempo di stagionatura per calcestruzzi con (SP) e senza superfluidificante (P).

Le Fig. 3 e 4 mostrano la variazione dell'altezza dei picchi XRD del gesso (CaSO₄ · 2H₂O), dell'ettringite (C₃A · 3CaSO₄ · 32H₂O) e del silicato tricalcico (C₃S) in funzione del tempo di

idratazione dei provini di pasta ($a/c = 0.45$) confezionati con i cementi prodotti rispettivamente dal clinker A e dal clinker B.

Quando sono stati impiegati i cementi Portland A₁, A₂ e A₃ - tutti provenienti dal clinker A - con il minor contenuto di solfato (0.72%) - l'aggiunta di superfluidificante ha provocato un ritardo iniziale sul consumo di gesso e sulla formazione di ettringite, come anche sull'idratazione del C₃S (Fig. 3). Per esempio, con il cemento A₁ il consumo di gesso è stato completato in meno di 1 giorno nella pasta di cemento priva di additivo, mentre ha richiesto circa 3 giorni nel corrispondente campione in presenza di superfluidificante. Un andamento simile è stato registrato con i cementi A₂ e A₃, sebbene l'effetto ritardante sul consumo di gesso, sulla formazione di ettringite, e sulla idratazione del C₃S sia stato mitigato dall'aumento nella quantità di gesso aggiunto come regolatore della presa. Quando sono stati impiegati i cementi Portland B₁, B₂ e B₃ - tutti provenienti dallo stesso clinker B con il più alto contenuto di solfato (1.4%) - l'effetto ritardante provocato dal superfluidificante è risultato trascurabile o assente (Fig. 4).

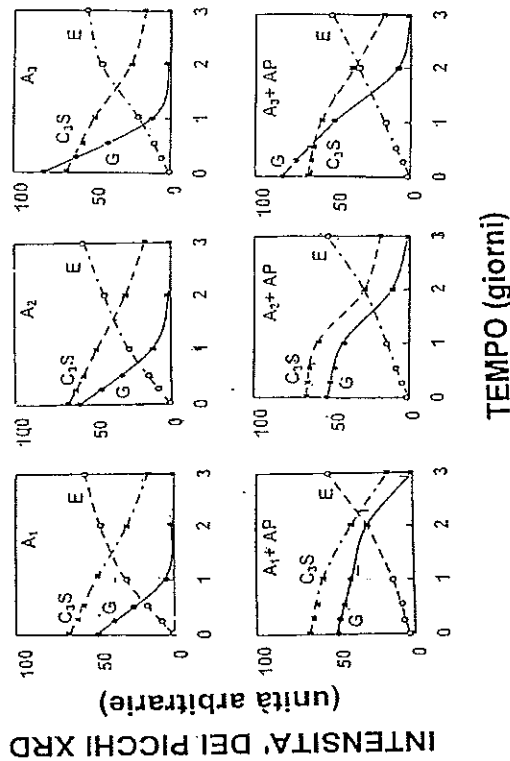


Fig. 3 - Intensità dei picchi XRD del gesso (G), dell'ettringite (E), e del silicato tricalcico (C₃S) in funzione del tempo di idratazione delle paste cementizie confezionate con i cementi A₁, A₂ ed A₃ senza e con additivo superfluidificante A.P.

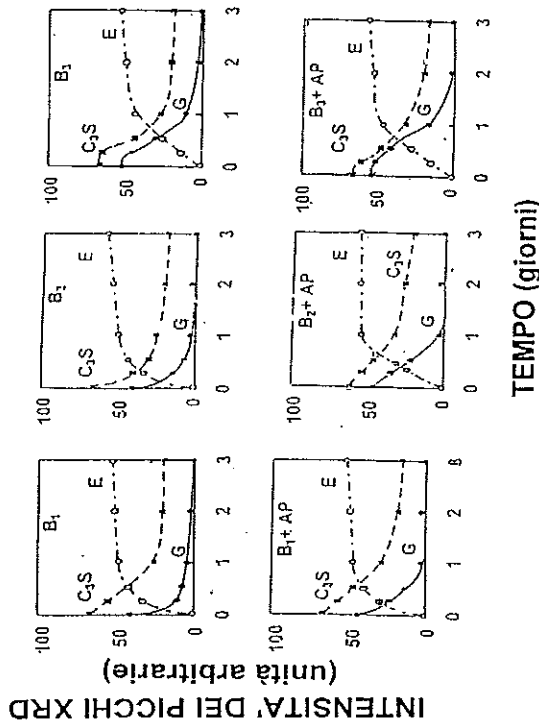


Fig. 4 - Intensità dei picchi XRD del gesso (G), dell'ettringite (E), e del silicato tricalcico (C₃S) in funzione del tempo di idratazione delle paste cementizie confezionate con i cementi B₁, B₂ e B₃ senza e con additivo superfluidificante AP.

I dati di XRD sopra riportati sono in buon accordo con i risultati riguardanti la lavorabilità in quanto la riduzione nella perdita di lavorabilità provocata dal superfluidificante si è manifestata solo con i cementi prodotti con il clinker A, ma non con i cementi prodotti con il clinker B a maggiore contenuto di solfato (Fig. 1). D'altra parte, l'effetto ritardante provocato dal superfluidificante sulla idratazione dei cementi A₁, A₂ ed A₃ (Fig. 3) è da mettere in relazione con la più bassa resistenza meccanica a compressione alle brevi stagionature quando si impiegano questi cementi (Fig. 2).

4. CONCLUSIONI

I risultati della presente ricerca riguardano i cementi Portland provenienti da due clinker (A e B) con diverso contenuto di solfato (0.72 e 1.40% rispettivamente). Dai risultati si possono trarre le seguenti conclusioni:

1. A parità di contenuto di solfato nel cemento Portland, minore è il contenuto di solfato nel clinker, più efficace è l'azione dell'additivo nell'aumentare lo slump iniziale.
2. La perdita di lavorabilità del calcestruzzo con superfluidificante risulta essere minore quando si impiegano cementi Portland con un minor contenuto di solfato nel clinker (0.72%).

3. A parità di rapporto α/c , si registra una riduzione nella resistenza meccanica a compressione alle brevi stagionature (≤ 3 giorni), quando vengono impiegati cementi Portland provenienti dal clinker a minor contenuto di solfato (0.72%).

4. Sebbene non sia ben chiaro quale sia l'esatto ruolo giocato dalle diverse fonti di solfato, quello del clinker e quello del gesso aggiunto in macinazione - sembra che vi sia una riduzione nella velocità di idratazione del cemento la quale, in qualche misura, è in relazione sia con la minore perdita di lavorabilità sia con il ritardo della resistenza meccanica iniziale.

5. Il diverso contenuto di solfato del clinker influenza non solo la prestazione di calcestruzzi in presenza di superfluidificante ma anche quella dei calcestruzzi privi di additivo in termini di lavorabilità iniziale, di perdita di lavorabilità, e di resistenza meccanica a compressione alle brevi stagionature.

6. La maggiore di quantità di gesso aggiunto in fase di macinazione mitiga l'effetto del contenuto di solfato nel clinker sulle prestazioni dei calcestruzzi con e senza additivo superfluidificante.

7. L'insieme di questi risultati può spiegare perché con un cemento nominalmente identico - come provenienza e come tipo in base alla normativa - si possano ottenere differenti prestazioni in calcestruzzo, soprattutto in presenza di superfluidificanti, al variare del tenore di solfato nel clinker.

BIBLIOGRAFIA

1. Jens, E., *World Cement*, pp. 65-68, June 1996.
2. Hime, W.G., Atti del International "Congress Concrete in the Service of Mankind, Concrete for Environment, Enhancement and Protection", pp. 387-395, Editors: R.K. Dhir and T.D. Dyer, E. & F.N. Spon, 1996.
3. Collepardi, M., Atti del Mario Collepardi Symposium "Advances in Concrete Science and Technology", Ed. P.K. Mehta, Rome (Italy), 1997.
4. Collepardi, M., Coppola, L., Cerulli, T., Ferrari, G., Pistolesi, C., Zaffaroni, P. and Quek, F., Atti del 18th International Congress "Our World in Concrete and Structures", pp. 73-80, Singapore, 1993.
5. Collepardi, M., Atti del Mohan Malhotra Symposium "Concrete Technology. Past, Present, and Future", pp. 399-416, Ed. P.K. Mehta, ACI-SP 144, 1994.