

**LO SFRUTTAMENTO DEGLI EFFETTI SINERGICI PER IL MIGLIORAMENTO
DELLE PROPRIETA DEL CALCESTRUZZO DI CEMENTO**

***THE USE OF SYNERGIC EFFECTS FOR THE IMPROVEMENT OF CEMENT CONCRETE
PROPERTIES***

R. A. Bares, R. Fronek, V. Weiss

nomici notevoli che consistevano, da una parte, nell'accelerazione delle operazioni di getto di calcestruzzo nelle casseforme mobili di alcune strutture dell'ingegneria civile, dall'altra parte nell'economia di calore nella prefabbricazione di manufatti per l'edilizia adottando per lo più processi idrotermali per accelerare l'indurimento del calcestruzzo.

Numerosi lavori condotti in Cecoslovacchia hanno confermato in linea generale gli obiettivi della fabbricazione di cementi a rapido indurimento in conformità alla tendenza riscontrata. In linea di principio i cementi speciali possono essere prodotti mediante:

- a) la modifica della composizione chimica e mineralogica del clinker;
- b) la regolazione di precisione della finezza di macinazione del cemento;
- c) l'aggiunta di sostanze organiche e inorganiche al clinker durante il processo di macinazione.

La modifica della composizione chimica e mineralogica del clinker richiede una perfetta tecnologia di preparazione della miscela cruda e del processo di cottura, oltre che il dosaggio accurato dei singoli componenti. È limitato in misura notevole dalle materie prime disponibili nelle singole cementerie.

L'aumento della finezza di macinazione rappresenta un modo efficace di migliorare la resistenza iniziale, ma ha per conseguenza un aumento eccessivo del fabbisogno di energia elettrica del processo di macinazione.

L'aggiunta di speciali sostanze inorganiche e organiche, d'altra parte, rappresenta un metodo estremamente efficace per migliorare le prestazioni del cemento ed è stata oggetto di straordinaria attenzione negli ultimi anni. Ne fa fede l'elevato numero di opere scientifiche pubblicate nella letteratura, oltre al rilevante numero di brevetti presentati negli ultimi anni. Si tratta di un metodo che permette di influenzare tutte le proprietà del cemento e che di norma risulta economicamente vantaggioso.

Un grosso problema nella fabbricazione di cementi speciali in tutto il mondo e, naturalmente, anche in Cecoslovacchia, consiste nel fatto che la costruzione postbellica di nuove cementerie si basava sul concetto del cemento come prodotto per il consumo di massa con il massimo effetto economico possibile. Questo atteggiamento ebbe come risultato la costruzione di cementerie che impiegavano soprattutto la tecnologia del processo a secco, utilizzando scambiatori di calore e unità di produzione fondamentali di alta capacità (ossia forni rotanti e mulini), ma allo stesso tempo con scorte relativamente ridotte sia di clinker che di cemento conservate in silos di alta capacità. Queste cementerie sono generalmente caratterizzate da un'alta produttività e da basse richieste di calore specifico e di potenza; tuttavia, presuppongono un funzionamento continuo per tutto l'anno e vendite continue di cemento.

Tipi di cemento speciali, la cui incidenza nella produzione complessiva di cemento è relativamente ridotta, come già

produce considerable economic effects, consisting, on the one hand, in the acceleration of concreting in sliding forms of some civil engineering structures, on the other hand in heat economy in the precasting of building elements using mostly hydro-thermal processes to accelerate concrete hardening at present.

In Czechoslovakia numerous works have confirmed generally purposiveness of the manufacture of rapid-hardening cements in accordance with the assessed trend. Generally speaking, special cements can be produced by means of:

- a) *the modification of the chemical and the mineralogical composition of clinker;*
- b) *far-reaching regulation of the fineness of cement grinding;*
- c) *addition of organic and inorganic substances to the clinker in the process of grinding.*

The modification of the chemical and the mineralogical composition of clinker necessitates perfect technology of raw mix preparation and of the firing process as well as accurate batching of the individual components, and is limited to a considerable extent by the raw materials bases of the individual cement works.

The increase of the fineness of grinding represents an effective means for the improvement of initial strength, but results in excessive increase of electric power requirements of the grinding process.

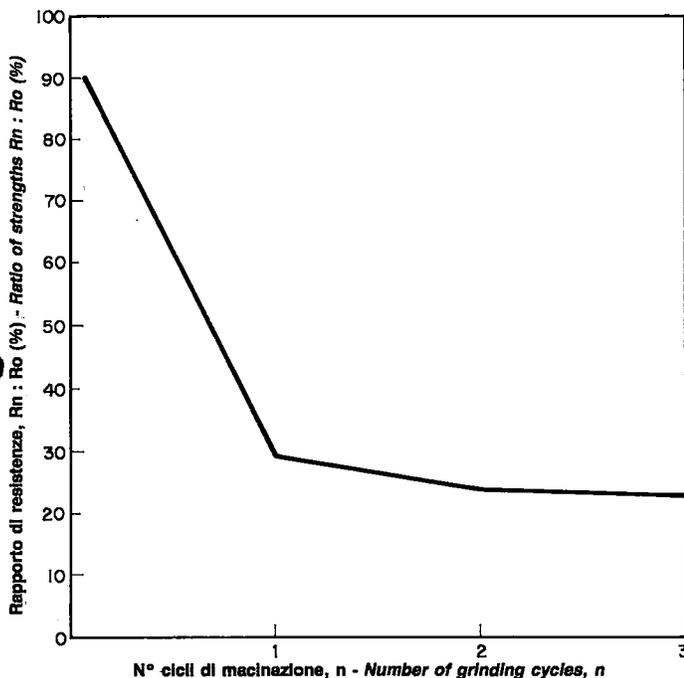
The addition of special inorganic and organic substances, on the other hand, represents a very effective method of the improvement of the cement performance and has been afforded extraordinary attention in recent years. This is testified to by the great number of scientific works published in literature as well as the great number of patents filed in recent years. It is a method enabling to influence almost all cement properties which is also economically favourable, as a rule.

A great problem of the manufacture of special cements all over the world and, naturally, also in Czechoslovakia, consists in the fact that the post-war construction of new cement works was based on the concept of cement as a product for mass-scale consumption with maximum economic effect possible. This way of thinking resulted in the construction of cement works mostly with the dry-process technology, using heat exchangers and high-capacity basic production units (i.e. rotary kilns and mills), but simultaneously with relatively small stocks of both clinker and cement stored in high-capacity silos. These cement works are characterized, as a rule, by high productivity and low specific heat and power requirements; however, they assume continuous regular operation all the year round and continuous cement sales.

Special cement types, the portion of which in overall cement production is relatively small, as we have already noted, can-

abbiamo notato, non si possono produrre nelle moderne cementerie d'alta capacità semplicemente a causa della bassa richiesta e della domanda irregolare. Per questo motivo alcune cementerie prevedono piccoli impianti per la produzione dei cementi speciali, che però producono detti cementi a costi notevolmente superiori.

In Cecoslovacchia sono stati risolti diversi problemi legati alla ricerca rivolta a consentire la fabbricazione di cemento a indurimento rapido e ad alta qualità nelle normali cementerie con difficoltà minime in queste condizioni. È noto che l'attività idraulica di un clinker standard di cemento, per una finenza standard di macinazione che raggiunge una superficie specifica Blaine di circa $300 \text{ m}^2/\text{kg}$, viene sfruttata soltanto nella misura del 30-40%, perché l'idratazione procede soltanto sulla superficie dei grani, ad una profondità di pochi μm . Sono state condotte prove con ripetute macinazioni di pasta cementizia indurita, ogni volta cercando di ottenere la stessa superficie specifica. Le prove su microcampioni fatti con pasta cementizia macinata hanno rivelato che il potere legante del legante preparato mediante ulteriore macinazione diminuisce molto lentamente, a mano a mano che la rimacinazione scopre gradualmente superfici attive sempre nuove di grani di clinker non idratato (fig. 1).

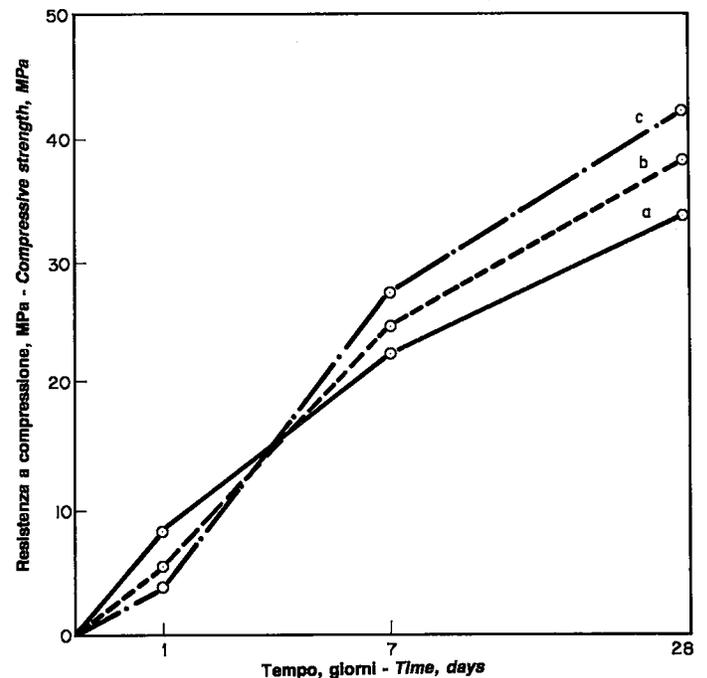


1 - Diminuzione del rapporto R_n/R_o tracciato rispetto a un numero n di cicli di macinazione. R_o è la resistenza a compressione iniziale, R_n è la resistenza a compressione dopo n cicli. La superficie specifica dei cubi con dimensione $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}$, stagionati a 28 giorni è ca. $330 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$

1 - Drop of the R_n/R_o ratio plotted against the number of n grinding cycles. R_o is the initial compressive strength, R_n is the compressive strength after n cycles. The specific surface of the $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}$ cubic samples, cured at 28 days, is approx. $330 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$

not be produced in modern large-capacity cement works for the simple reason of low requirements and irregular demand. For this reason some cement works provide small plants for the production of special cements, which can produce these cements at, however, considerably higher costs.

In Czechoslovakia a number of research problems have been solved with the purpose of enabling the manufacture of rapid-hardening and high-quality cements under these conditions with minimum difficulties in standard cement works. It is well known that the hydraulic activity of standard cement clinker, for standard fineness of grinding achieving a specific surface of some $300 \text{ m}^2/\text{kg}$ according to Blaine, is utilized only to some 30-40%, because hydration proceeds only on the grain surface, to a depth of a few μm . Experiments have been made with several times repeated grinding of hardened cement paste, ground each time to achieve an approximately the same specific surface. The tests of microspecimens made of ground cement paste have revealed that the binding power of the binder prepared by further grinding drops very slowly, as the re-grinding uncovers gradually ever new active surfaces of non-hydrated clinker grains (fig. 1).



2 - Resistenza del calcestruzzo addizionato con condensato solfonato di fenolformaldeide: a) 0% di fluidificante, materia secca; b) 0,15% di fluidificante; c) 0,30% di fluidificante (cemento SPC 325, 300 kg di cemento/ m^3 di calcestruzzo, consistenza 10s VeBe, cubi da $100 \times 100 \times 100 \text{ mm}$)

2 - Strength of concrete added with sulphonated phenolformaldehyde condensate: a) 0% of plasticizer dry matter (ordinary cement); b) 0,15% of plasticizer dry matter (dispersion cement); c) 0,30% of plasticizer dry matter (dispersion cement) (SPC 325 cement, 300 kg of cement per 1 m^3 of concrete, consistency 10s VeBe, $100 \times 100 \times 100 \text{ mm}$ cubes)

Il potere legante del cemento dipende, naturalmente, dalla superficie attiva dei grani di cemento durante l'idratazione. Questa superficie può essere aumentata aumentando la finezza di macinazione del cemento, collegata al maggior fabbisogno energetico (vedi sopra), oppure mediante attivazione (trituratione intensiva) nello stato bagnato nella preparazione delle cosiddette miscele colloidali. Per le applicazioni su scala ridotta esiste un metodo vantaggioso, poco esigente in fatto di domanda energetica, che permette l'approvvigionamento di legante fine a costo ridotto mediante l'intercettazione della polvere nei filtri durante la macinazione del cemento. Sono state condotte notevoli ricerche per accertare le proprietà ottimali della polvere intercettata nei molini di macinazione del cemento presso le nostre cementerie e per confermare la possibilità di impiegare tale polvere, a certe condizioni, come legante per cementi a presa rapida. I risultati sono promettenti e saranno descritti più avanti.

Una componente importante delle attività di ricerca è stata anche quella orientata allo sviluppo dei cosiddetti cementi a dispersione ossia, cementi Portland o Portland con loppa a cui è stato aggiunto un fluidificante (superfluidificante) durante la macinazione, di norma il condensato sulfonato di fenolo e formaldeide o il condensato sulfonato di melamina e formaldeide. Questo additivo ha intensificato sensibilmente il processo di macinazione ossia, ha notevolmente aumentato la superficie specifica ottenuta mediante la macinazione con lo stesso fabbisogno energetico specifico. Ha inoltre migliorato la lavorabilità della miscela o ha consentito l'uso di rapporti acqua-cemento notevolmente inferiori e quindi ha anche reso possibile l'ottenimento di una resistenza iniziale assai elevata [1] del calcestruzzo. La fig. 2 fornisce un'idea della storia dello sviluppo della resistenza di calcestruzzi preparati con due tipi di cemento a dispersione (con diverse proporzioni di un coadiuvante di macinazione e contemporaneamente superfluidificante) e con cemento standard della stessa classe (ossia senza additivo). La produzione di cemento a dispersione in Cecoslovacchia ammonta a circa 10^4 tonn l'anno, una quantità che permette di utilizzarlo per tutta una serie di applicazioni; particolarmente interessante risulta il getto dei cosiddetti pavimenti autolivellanti [2] illustrati in fig. 3.

Si può dire che è stata accumulata una notevole esperienza nel miglioramento delle prestazioni del cemento prodotto nelle cementerie standard e una parte di questa esperienza è stata usata sperimentalmente in applicazioni nel calcestruzzo in sito. La maggior parte dei risultati ottenuti è stata pubblicata o è stata utilizzata per la presentazione di domande di brevetto. Nei due capitoli seguenti descriveremo alcuni risultati derivanti da questo lavoro.

2. METODI PER OTTENERE UN CALCESTRUZZO AD ALTA DENSITÀ

È generalmente noto che il requisito determinante per l'alta resistenza e per una favorevole prestazione del calcestruzzo

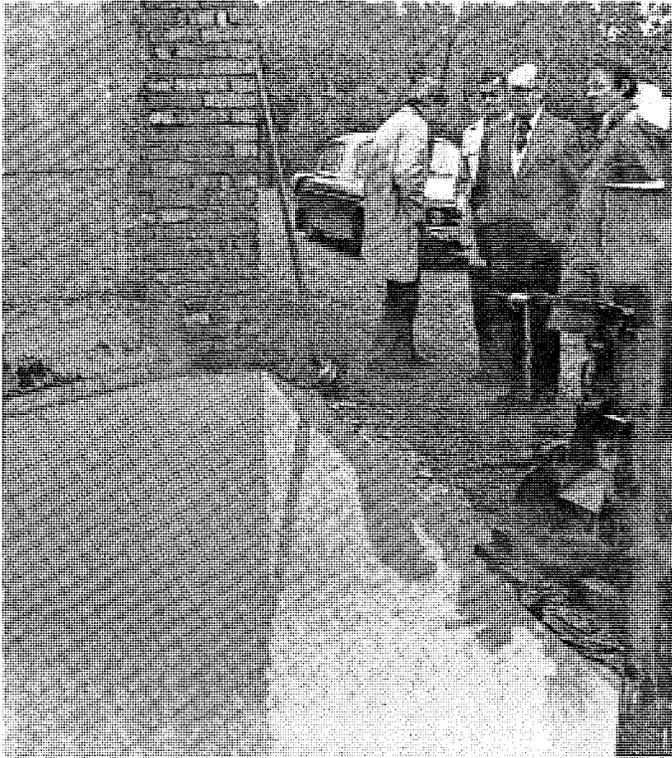
The binding power of cement depends, naturally, on the active surface of cement grains during hydration. This surface can be increased by finer cement grinding, which is connected with higher power requirements (see above), or by activation (intensive trituration) in wet state in the preparation of the so-called colloidal mixes. For small-scale applications there is an advantageous method, unexacting in respect of energy requirements, enabling the provision of inexpensive fine binder by dust interception in filters during cement grinding. Considerable research was carried out to ascertain the optimum properties of dust intercepted in cement grinding mills of our cement works and to confirm the possibility of use of this dust, in certain conditions, as binder for quick-setting cements. The results are hopeful and will be described further on.

An important component of research activities consisted also in the development of the so-called dispersion cements, i.e. Portland or slag-Portland cements to which a fluidizing agent (superplasticizer) was added during grinding, as a rule the sulphonated condensate of phenol and formaldehyde or the sulphonated condensate of melamine and formaldehyde. This admixture markedly intensified the grinding process, i.e. increased considerably the specific surface achieved by grinding with the same specific power requirements. It also improved the workability of concrete mix or enabled the use of considerably lower water/cement ratios and thus also the achievement of considerably high early strength of concrete [1]. Fig. 2 gives an idea about the history of strength development of concretes prepared from two dispersion cement types (with different contents of the grinding and simultaneously superplasticizing agent) and from a standard cement of the same class (i.e. without admixture). The production of dispersion cement in Czechoslovakia amounts to some 10^4 tonnes per year, which makes it possible to use it for a whole number of applications; very attractive among them is the casting of the so-called self-levelling floors [2], illustrated in fig. 3.

It can be said that considerable experience has been amassed to improve the performances of cement produced in standard cement works, and some of this experience has been used experimentally on concrete site applications. The majority of results attained has been published or has given rise to patent applications. In the following two chapters we shall describe some results following out of this work.

2. WAYS TO ACHIEVE HIGH DENSITY CONCRETE

It is generally known that the decisive prerequisite for the high strength and favourable performance of concrete and



3 - Vista di una pavimentazione autolivellante con cemento a dispersione subito dopo il getto

3 - View of a part self-levelling floor with dispersion cement immediately after casting

e di altri materiali legati con cemento consiste nella massima densità possibile. Il modo più diffuso per raggiungere questo obiettivo, supponendo una granulometria ottimale dell'inerte e il riempimento perfetto di tutti i vuoti con pasta cementizia, è la riduzione del rapporto acqua/cemento, che è limitata dalle condizioni di lavorabilità [3]. Tali condizioni sono state migliorate notevolmente con l'introduzione della tecnologia della vibrazione nelle pratiche costruttive: un metodo di compattazione particolarmente efficace consiste nella compressione mediante l'impiego contemporaneo della vibrazione multi-stadio fino alle alte frequenze [4]. Notevoli progressi sono stati compiuti in seguito mediante l'aggiunta di plastificanti e, in particolare, superplastificanti (agenti fluidificanti) alla miscela. Il secondo tipo di additivo, con effetto prevalentemente sterico, non ha alcun effetto collaterale negativo marcato neppure quando si superano le dosi standard. In particolare, esso non riduce sostanzialmente la tensione superficiale dell'acqua d'impasto e pertanto non provoca l'incontrollata e indesiderata segregazione della miscela e favorisce l'avvio della presa [5]. Progressi anche superiori sono stati compiuti (finora solo su scala di laboratorio) con lo sviluppo della pietra di cemento priva di macrodifetti; in questo caso l'applicazione di processi e additivi speciali ha avuto per risultato la fluidificazione e la lavorabilità di miscele con rapporti acqua/cemento bassissimi (0,15 e meno). Si sono così ottenute resistenze alla flessione record, che si avvicinavano a un'alta resistenza alla compressione dell'or-

other cement-bound materials consists in the highest possible density. The most usual way to this target, assuming optimum granulometry of the aggregate and perfect filling of all voids with cement paste, is the reduction of the water/cement ratio, which is limited by workability possibilities [3]. These possibilities have been improved considerably by the introduction of vibration technology to construction practice; particularly effective compaction method consists in pressing with the simultaneous use of multi-stage vibration up to high frequencies [4]. Substantial progress has been made subsequently by the addition of plasticizers and particularly superplasticizers (fluidizing agents) to the mix. The latter, with prevalently steric effect, has no marked negative side-effects even if standard batches have been exceeded. In particular it does not substantially reduce the surface tension of mixing water and, therefore, does not cause any undesirable uncontrolled aeration of the mix and influences favourably the beginning of the setting [5]. Even greater progress has been made (so far on laboratory scale only) by the development of the macrodefect-free cement stone; in this case the application of special processes and admixtures resulted in the fluidification and workability of mixes with extremely low water/cement ratios (0,15 and under). Thus, record bending strengths approaching high compressive strength of the order of some 200 MPa [6], were attained. The water/cement ratio can be reduced even further by the compaction of the mix by high pressing pressures (e.g. 100 MPa or over) and

dine di circa 200 MPa [6]. È possibile ridurre ulteriormente il rapporto acqua/cemento mediante la compattazione della miscela con alte forze di pressione (per esempio, 100 MPa o più), raggiungendo così resistenze a compressione analoghe [7], ma non accompagnate da resistenza alla tensione o alla flessione altrettanto elevate. Questa tecnologia, tuttavia, non è ancora applicabile alla pratica costruttiva per motivi sia tecnici che economici. Un altro modo efficace di limitare gli effetti negativi di vuoti e pori sulla resistenza è quella di riempirli ulteriormente (nel calcestruzzo indurito) mediante impregnazione con un monomero adatto, che viene in seguito debitamente indurito. Questo metodo, dato il suo carattere specifico, è descritto nel capitolo 4 del presente articolo.

Nel presente capitolo affronteremo dettagliatamente uno dei metodi di riduzione del rapporto acqua/cemento usando l'effetto sinergico nell'applicazione della polvere di cemento intercettata in combinazione con fluidificanti efficaci [8]. Come già menzionato sopra, i cementi finissimi sfruttano il loro potenziale legante meglio dei cementi standard; tuttavia, con un rapporto acqua/cemento ridotto, la pasta cementizia che ne viene ricavata possiede elevata viscosità (*); quindi anche le malte e i calcestruzzi che ne vengono ricavati hanno lavorabilità inferiore.

Questo problema si può risolvere aggiungendo un fluidificante adatto che permette un maggiore dosaggio del cemento rispetto alle miscele standard di calcestruzzo senza effetti negativi indesiderati. Il sinergismo del fluidificante con la polvere di cemento intercettata dipende dal più basso rapporto acqua/cemento effettivo (ossia, la quantità di acqua riferita alla quantità di cemento effettivamente in reazione). Questo è dovuto a una proporzione di cemento reattivo con superficie specifica relativamente elevata che è superiore rispetto al caso di analoga fluidificazione delle miscele ricavate da cemento di finezza o macinazione standard (superficie specifica Blaine di circa 300 m²/kg) di modo che la resistenza e le altre proprietà applicative delle miscele precedenti si rivelano assai più favorevoli delle seconde. D'altro canto, senza l'opportuna aggiunta di un plastificante, le miscele a base di polvere di cemento intercettata con basso rapporto acqua/cemento risulterebbero in pratica non lavorabili e le resistenze e le altre proprietà del calcestruzzo fabbricato in questo modo non sarebbero soddisfacenti.

Queste affermazioni si basano sui risultati di prove condotte su un cemento Portland di classe 400 (resistenza a compressione = 40 MPa, garantita con probabilità del 95%, determinata su malta standard con un rapporto di miscelazione di 1:3 in peso, con rapporto acqua/cemento di 0,5), e su polvere di cemento intercettata ottenuta dai filtri a manica dei molini di macinazione del suddetto cemento. Questi leganti sono stati usati per la preparazione di malte di prova con un rapporto legante:sabbia 1:2 in peso e un rapporto acqua/ce-

thus attain analogous compressive strengths [7], but not accompanied with equally high tensile or bending strengths. This technology, however, is not applicable yet to construction practice for both technical and economic reasons. Another effective way to the limitation of the unfavourable effect of voids and pores on strength is their additional filling (in hardened concrete) by impregnation with a suitable monomer which is subsequently hardened sufficiently. This method, because of its specific character, is described in chapter 4 of this paper.

In this chapter we shall deal in some detail with one of the methods of the reduction of the water/cement ratio using the synergic effect in the application of intercepted cement dust combined with effective plasticizing agents [8]. As we have already mentioned above, very fine cements utilize their binding potential better than standard cements; however, with a low water/cement ratio the cement paste prepared of them has an elevated viscosity (); therefore, also mortars and concrete on its basis have a poorer workability.*

This problem can be solved by adding a suitable plasticizing agent enabling higher cement batching in comparison with standard concrete mixes without undesirable negative effects. The synergy of the plasticizing agent with intercepted cement dust depends upon the lower effective water/cement ratio (i.e. the water quantity referred to the quantity of actually reacting cement). This is due to the portion of reacting cement of relatively high specific surface, which is higher than in the case of analogous plasticizing effect of the mixes made of cement of standard fineness of grinding (specific surface of about 300 m²/kg according to Blaine), so that the strength and further performance properties of the former mixes are much more favourable than those of the latter. On the other hand, without adequate addition of the plasticizing agent the mixes made of intercepted cement dust with low water/cement ratio would be practically unworkable and the strengths and other properties of concrete made in this way would be unsatisfactory.

These statements are based on the results of tests carried out, on a Class 400 Portland cement (compressive strength 40 MPa guaranteed with 95% probability, determined on standard mortar with a mixing ratio of 1:3 by weight, with a water/cement ratio 0,5), and on intercepted cement dust obtained from hose filters of the Portland cement grinding mills. These binders were used for the preparation of test mortars with a binder:sand ratio of 1:2 by weight and reduced water/ce-

(*) Caratteristica fisica inizialmente definita per i liquidi ma applicabile anche a sospensioni e dispersioni.

(*) Physical characteristic initially defined for liquids, but applicable also to suspensions and dispersions.

mento ridotto di 0,4%, mentre tutte le altre condizioni erano conformi agli standard per la prova della resistenza del legante. Il fluidificante (superfluidificante) consisteva in un oligocondensato solfonato di melamina con formaldeide. Le serie I e II sono state preparate con cemento Portland con una superficie specifica Blaine di 380 m²/kg, le serie III e IV con polvere di cemento intercettata con una superficie specifica Blaine di 610 m²/kg; le serie I e III erano miscelate senza superfluidificante mentre le serie II e IV contenevano il 2% di superfluidificante solido riferito al peso del legante. I provini ricavati da tutte queste miscele si sono dimostrati soddisfacenti per quanto riguarda la stabilità di volume; gli ulteriori risultati ottenuti sono presentati nella Tab. I.

I risultati forniti nella Tab. I indicano un marcato effetto sinergico dell'uso simultaneo di polvere di cemento fine e superfluidificante. Le resistenze iniziali di questa malta (IV) sono straordinariamente alte; d'altro canto, la polvere di cemento senza l'additivo fluidificante e con rapporto acqua/cemento ridotto produce una malta di assai difficile lavorazione, con presa troppo rapida e resistenze insufficienti. Nel caso del cemento Portland standard, il superfluidificante nella quantità relativamente alta data ha un effetto negativo caratterizzato da resistenze ridotte e dalla tendenza della malta a segregare.

Così i risultati forniti nella Tab. I testimoniano anche che l'uso di dosi più elevate nelle miscele ottenute con polvere di cemento fine presenta un ulteriore vantaggio, cioè il contemporaneo ritardo dell'inizio della presa di queste miscele. Questo perché il normale meccanismo di regolazione, che consiste nella formazione di ettringite sulla superficie dei grani di cemento Portland reagenti, non sarebbe sufficientemente efficace in presenza di una elevata superficie specifica della polvere di cemento. Nondimeno, questo meccanismo continua a manifestarsi. Se si sostituisce il gesso con altri prodotti regolatori di presa, i risultati sono del tutto inaffidabili. Per conservare il suo effetto nel caso di elevatissima finezza del legante utilizzato è necessario modificare la composizione chimica del legante in modo approssimativo, per esempio

ment ratio of 0,4%, all other conditions being in accordance with the standards for the testing of the strength of binder; the plasticizing agent (superplasticizer) consisted in sulphurized oligocondensate of melamine with formaldehyde. Series I and II were prepared with Portland cement with a specific surface of 380 m²/kg according to Blaine, series III and IV with intercepted cement dust with a specific surface of 610 m²/kg according to Blaine; series I and III were mixed without the superplasticizer, while series II and IV contained 2% of superplasticizer solids referred to the weight of the binder. The test specimens made of all these mixes were satisfactory in respect of volume stability; further results attained are tabulated in Table I.

The results given in Table I show a marked synergic effect of the simultaneous use of fine cement dust and the superplasticizer. The initial strengths of this mortar (IV) are extraordinarily high; on the other hand, the cement dust without the plasticizing admixture and with reduced water/cement ratio produces mortar which is very difficult to work, which sets too quickly and yields insufficient strengths. In the case of standard Portland cement the superplasticizer in the given relatively high quantity has an unfavourable effect, characterized by reduced strengths and the tendency of the mortar towards segregation.

Thus the results given in Table I testify also to the fact that the use of higher batches of plasticizers in the mixes made with fine cement dust has another advantage that is the simultaneous retardation of the beginning of the setting of these mixes. This because the usual regulation mechanism, consisting in the formation of ettringite on the surface of reacting Portland cement grains, would not be sufficiently effective with the large specific surface of the cement dust. Nevertheless, this mechanism continues to manifest itself. With the substitution of gypsum with other products regulating setting the results are highly unreliable. To preserve its effect in the case of very high fineness of the binder used it is necessary to modify the chemical composition of the binder approximately, e.g. by additioning gypsum in the empiric way

TABELLA I

Confronto tra le proprietà di malte di cemento Portland (I, II) e polvere di cemento intercettata (III, IV) senza (I, III) e con (II, IV) superfluidificante

Serie	Slump (mm)	Presa (min)		Resistenza alla flessione (MPa) dopo			Resistenza alla compressione (MPa) dopo		
		inizio	fine	4 h	6 h	24 h	4 h	6 h	24 h
I	110	90	540	0	0	4,1	0	0	25,5
II	290	330	570	0	0	3,0	0	0	14,0
III	80	10	20	0,4	0,5	1,2	2,2	2,5	10,8
IV	160	30	65	3,1	4,9	6,9	13,9	22,9	44,1

TABLE I

Comparison of properties of mortar made of Portland cement (I, II) and intercepted cement dust (III, IV) without (I, III) and with (II, IV) liquefying agent

Series	Slump (mm)	Setting (min)		Bending strength (MPa) after			Compressive strength (MPa) after		
		Begin.	End	4 h	6 h	24 h	4 h	6 h	24 h
I	110	90	540	0	0	4,1	0	0	25,5
II	290	330	570	0	0	3,0	0	0	14,0
III	80	10	20	0,4	0,5	1,2	2,2	2,5	10,8
IV	160	30	65	3,1	4,9	6,9	13,9	22,9	44,1

mediante l'ulteriore aggiunta di gesso in modo empirico come descritto nella relativa norma ASTM [9]. Per regolare le prime fasi di idratazione il cemento finissimo, infatti, richiede un elevato contenuto di anidride solforosa (e di conseguenza un'aggiunta di gesso debitamente elevata) eventualmente anche oltre i limiti ammessi dalle norme. Tuttavia, poiché il gesso più tenero è macinato selettivamente, più finemente del clinker, il suo contenuto nella polvere di cemento intercettata nei molini è adeguatamente più elevato e, di norma, sufficiente per regolare la presa di miscele fluidificate e compattate, preparate con polvere di cemento. Una formazione aumentata di ettringite, a patto che queste condizioni siano mantenute, contribuisce anche ad un più rapido sviluppo delle resistenze iniziali nella prima fase di indurimento dell'impasto fluidificato compattato a base di polvere di cemento, dato che i cristalli di ettringite formano con una certa rapidità un saldo reticolo in grado di resistere alle forze esterne e alle sollecitazioni interne. L'esigenza di ritardare l'inizio della presa, pertanto, qui non contrasta con l'esigenza di un rapido indurimento iniziale; al contrario, l'esperienza ha dimostrato che quanto più si ritarda la presa di queste miscele, tanto più rapida è la crescita delle loro resistenze iniziali. Nondimeno, il fattore principale che garantisce la funzione di struttura portante di questo materiale e, di conseguenza, anche uno stabile sviluppo di resistenze iniziali elevate (per esempio, dopo un giorno e, naturalmente, anche in epoche successive) consiste nella generazione di gel di tobermorite (CSH), come nel caso delle miscele a base di cemento Portland standard e cemento Portland con loppa.

A titolo di esempio della possibilità di applicazione della polvere di cemento intercettata in una miscela fluidificata, citiamo il calcestruzzo destinato alla fabbricazione di travetti in calcestruzzo precompresso che permette di trasferire la precompressione sul calcestruzzo e, di conseguenza, la sfonatura dei travetti, senza stagionatura idrotermale, già dopo un solo giorno. Questo calcestruzzo è stato preparato con polvere di cemento di qualità non molto elevata (superficie specifica Blaine 507 m²/kg, tenore in SO₃ 2,73%) dai molini di macinazione di cemento Portland di classe 400. Altri costituenti erano sabbia di quarzo 0/4 mm e ghiaia di quarzo frantumata 8/16 mm. Il rapporto di miscelazione dei componenti secchi, ossia cemento:sabbia:ghiaia, era di 1:1,74:2 in conformità con le proporzioni di uso standard, il rapporto acqua/cemento effettivo era 0,35, il tipo e il contenuto del plastificante erano gli stessi usati nelle miscele dei provini serie II e IV indicati nella Tab. I. La miscela è stata preparata in un miscelatore a comando forzato e compattata su un tavolo vibrante; la sua lavorabilità è risultata migliore di quella della miscela preparata con il cemento Portland standard sopra menzionato (caratterizzato da 22s mediante il metodo VeBe) e il calcestruzzo prodotto in questo modo raggiungeva una resistenza cubica di 40,5 MPa dopo un giorno di indurimento a temperatura ambiente e una resistenza cubica di 71,2 MPa dopo la permanenza in acqua all'età di 28 giorni, valori questi pienamente soddisfacenti per lo scopo indicato.

described in the respective ASTM standard [9]. To regulate the first phases of hydration, very fine cement namely requires an elevated content of sulphur trioxide (and, consequently, an appropriately elevated gypsum amount), possibly even beyond the limits permitted by the standards. However, since the softer gypsum is ground selectively more finely than clinker, its content in the cement dust intercepted in mills is adequately higher and, as a rule, sufficient for the regulation of setting of fluidized mixes prepared with this cement dust. Increased ettringite generation, provided these conditions are maintained, contributes also to speedier development of initial strengths in the first phases of hardening of compacted fluidized mixes made with cement dust, as the ettringite crystals form relatively speedily a firm grille capable of resisting external forces and internal stresses. The requirement of retardation of the beginning of setting, therefore, is not at variance here with the requirement of speedy initial hardening; on the contrary, experience has shown that the more the beginning of the setting of these mixes is retarded, the speedier the growth of their initial strengths. Nevertheless, the principal factor guaranteeing the function of the load-bearing structure of these materials and, consequently, also a stable development of high early strengths (e.g. one-day, and, naturally also of later ages) consists in the generation of tobermorite « gel » (shortly CSH), similarly as it is the case of mixes based on standard Portland and slag-Portland cement.

By way of example of the possibility of application of intercepted cement dust in a fluidized mix let us mention concrete for the manufacture of prestressed concrete sleepers which makes it possible to transfer prestress on concrete and, consequently, the release of the sleepers without hydrothermal curing already after 1 day. This concrete was prepared with cement dust of not very high quality (specific surface 507 m²/kg according to Blaine, SO₃ content 2,73%) from the grinding mills of Class 400 Portland cement. Other constituents were quartz sand 0/4 mm and crushed quartz gravel 8/16 mm. The mixing ratio of dry components, viz. cement:sand:gravel, was 1:1,74:2 in accordance with the proportion of standard use, the actual water/cement ratio was 0,35, the type and content of the plasticizing agent was the same as that used in the mixes of the Series II and IV included in Table I. The mix was prepared in a forced drive mixer and compacted on a vibration table; its workability was better than that of the mix prepared with the afore mentioned standard Portland cement (characterized by 22s by the VeBe method), and the concrete produced in this way achieved a cube strength of 40,5 MPa after one day hardening at room temperature, and a cube strength of 71,2 MPa after storage in water at the age of 28 days, which are the values fully satisfactory for the given purpose.

3. MODO PER RAGGIUNGERE UN'ALTA RESISTENZA INIZIALE

La necessità di ottenere il più rapidamente possibile l'indurimento dei materiali legati con cemento (ossia, il raggiungimento della resistenza « iniziale » più elevata possibile), in numerosi casi è assai più importante dell'esigenza di raggiungere resistenze finali elevate, in particolare per quanto riguarda il miglioramento dell'efficacia della prefabbricazione. Il modo più diffuso di raggiungere questo obiettivo è la stagionatura idrotermale dei componenti prefabbricati che è molto sfavorevole dal punto di vista del fabbisogno di energia e ha inoltre per conseguenza un certo calo della resistenza con il tempo dopo l'indurimento.

Un mezzo per accelerare l'indurimento potrebbe essere l'uso del rapporto a/c effettivo più basso possibile, riducendo così la porosità; l'aumento della resistenza nelle prime ore di indurimento per effetto solo di questo procedimento non è molto significativo.

Esistono anche diversi additivi che accelerano l'indurimento iniziale; purtroppo questi additivi, poiché accelerano per lo più il processo di presa piuttosto che quello d'indurimento, a volte hanno effetti collaterali negativi (per esempio, gli additivi a base di cloruro provocano la corrosione dell'armatura d'acciaio) e gli effetti di alcuni altri sono instabili. In determinate condizioni e concentrazioni essi possono addirittura ritardare il processo di idratazione del cemento. Ciò malgrado, proseguono le ricerche in questo senso, e in particolare si sta tentando di sfruttare eventuali effetti di sinergismo. Vorremmo citare tre esempi al proposito derivati dall'esperienza cecoslovacca.

Il primo consiste in un accelerante della presa e indurimento dei cementi Portland e Portland con loppa specialmente per calcestruzzo spruzzato (gunite), che consiste in cemento aluminoso e carbonato alcalino, preferibilmente soda calcinata [10]. Questo accelerante può ridurre a pochi minuti i tempi di inizio della presa delle paste aventi rapporto acqua/cemento da 0,35 a 0,40, e raggiungere, in calcestruzzi con rapporto acqua/cemento di 0,50, resistenze a compressione di circa 2 MPa dopo 5-6 ore, fino a 10 MPa dopo un giorno. Questi valori sono da due a quattro volte superiori alle resistenze ottenute usando i due additivi separatamente oppure alla resistenza del calcestruzzo senza tali additivi.

Il secondo esempio consiste in un accelerante appositamente previsto per riporti di gesso o di calcestruzzo con un elevato contenuto di ceneri volanti, basato sull'effetto simultaneo dell'acido formico e dell'idrossido di calcio, eventualmente composto sotto forma di idrossiformato di calcio. La presa ha inizio dopo diversi minuti e l'aumento relativo del legame con la base rispetto ai materiali comparativi è ancora più favorevole che nel caso precedente [11].

Occorre notare che in ambo i casi la maggiore alcalinità delle miscele continua ad agire nel corso dell'indurimento. Citiamo quindi come terzo esempio il metodo dell'eccitazione

3. WAY TO ACHIEVE HIGH EARLY STRENGTH

The requirement of achieving the speediest possible hardening of cement-bound materials (i.e. the achievement of the highest possible « early » strength) is far more important in a number of cases than the requirement of achieving high final strengths, particularly with regard to improving the effectiveness of prefabrication. Most widely used way to achieve this aim is the hydro-thermal curing of precast components, which is very unfavourable with regard to energy requirements, and results also in a certain drop of strength with time after hardening.

One way of accelerating the hardening could be the use of the lowest possible effective water/cement ratio, thus reducing porosity; the strength increase in the first hours of hardening stimulated by this measure only is not very significant.

There is also a number of admixtures accelerating initial hardening; unfortunately these admixtures, accelerating mostly the process of setting, rather than hardening, sometimes have unfavourable side-effects (e.g. chloride-based admixtures cause the corrosion of steel reinforcement) and the effect of some of them is unstable. That is, in certain conditions and concentrations they can even retard the process of cement hydration. In spite of that new ways are sought continuously in this direction, particularly by the utilization of the possibly synergic effects. Let us mention three latest examples from Czechoslovakia.

The first of them is an accelerator of setting and hardening of Portland and slag-Portland cements particularly for sprayed concrete gunite, consisting of alumina cement and alkali carbonate, preferably calcinated soda [10]. This accelerator can shorten the beginning of setting of pastes with a water/cement ratio of 0,35-0,40 to a few minutes. In concretes with a water/cement ratio of 0,50 it also allows to achieve compressive strengths of some 2 MPa after 5-6 hours and of up to 10 MPa at the age of one day. These values are about two to four times as high as the strengths attained with separate use of the two admixtures or the strength of concrete without these admixtures.

The second example is the accelerator intended particularly for plasters or concrete fills with a high content of fly-ash and based on the simultaneous effect of the formic acid and calcium hydroxide, possibly in the form of calcium-hydroxiformate. The setting begins after several minutes and the relative increase of bond to old concrete with respect to the comparative materials is even more favourable than in the preceding case [11].

It is necessary to note that in both cases the higher alkalinity of the mixes continues to work during their hardening. Therefore, let us mention as the third example the method of

fortemente alcalina (ossia l'incremento del pH da 13 a 14) dei componenti acidi, che viene seguito con attenzione [12]. In determinate circostanze questo metodo permette di raggiungere un aumento della resistenza straordinariamente rapido usando materiali edilizi secondari, come scorie e ceneri.

Un altro modo per accelerare l'indurimento iniziale dei materiali con legante cementizio consiste, analogamente al primo dei tre esempi sopra menzionati, nell'aumento, nel cemento, del contenuto dei componenti alluminosi con la simultanea applicazione di plastificanti [13]. La modifica della composizione chimica si ottiene più semplicemente mediante un'aggiunta di cemento alluminoso in proporzione massima del 20% del legante consistente in un cemento Portland o di Portland con loppa o la relativa polvere intercettata; la composizione del cemento alluminoso usato non è un fattore importante. Questo procedimento stimola la creazione del reticolo di ettringite che assicura la maggior parte della funzione portante della struttura di questo materiale dopo diverse ore di indurimento. I rivestimenti di ettringite che hanno origine sulla superficie dei grani di cemento impediscono nel contempo la presa immediata dell'alluminato tricalcico che altrimenti avrebbe luogo dato l'elevato tenore dei componenti alluminosi. Le condizioni per una sufficiente esclusione dell'ettringite dalla dispersione idratante è naturalmente un elevato tenore di anidride solforica nel legante (cfr. Sezione 2). Lo sviluppo intensivo dei cristalli di ettringite subito dopo l'umidificazione dei grani del legante provoca un notevole aumento della viscosità della pasta cementizia nel periodo a partire dall'inizio della presa e, di conseguenza, anche il peggioramento della lavorabilità della miscela contenente l'aggregato. Tuttavia, anche in questo caso, è possibile migliorare la situazione mediante l'aggiunta di un adatto fluidificante in quantità elevate, che permetterà allo stesso tempo di mantenere il basso rapporto acqua/cemento.

Un'altra possibilità è applicare l'additivo a base di cemento alluminoso direttamente al cemento di dispersione che già contiene il fluidificante. Poiché il componente principale, alla conclusione del processo di idratazione è il gel di tobermorite per quanto riguarda la rappresentazione prevalente di componenti di calce-silice nel legante, a determinate condizioni, si ottiene anche una elevata resistenza finale del materiale. Per questo motivo non esiste il pericolo di una successiva perdita di resistenza come risultato della conversione osservata nei cementi alluminosi soli.

Quando viene impiegato il legame miscelato su base di cemento sopra descritto, con la solita superficie specifica Blaine di circa 300 m²/kg, i periodi antecedenti l'inizio della presa sono un po' più brevi, ma restano entro i limiti accettabili per la pratica costruttiva. La rapida crescita della resistenza iniziale permette quindi di raggiungere la cosiddetta resistenza di sformatura (di norma è richiesta una resistenza del cubo di almeno 10 MPa) dopo circa 8 ore, che rende possibile negli stabilimenti di prefabbricazione di eliminare completamente la normale stagionatura idrotermica dei compo-

highly alkaline excitation (i.e. enhancing of pH to 13 or 14) of acid components which is being pursued intensively [12]. Under certain circumstances this method makes it possible to attain an extraordinarily speedy strength increase, while using secondary building materials, such as slags and ashes.

Another way of acceleration of initial hardening of materials with cement binder consists, similarly as in the first of the three above mentioned examples, in the increase in cement of the content of aluminous components with the simultaneous application of plasticizing agents [13]. The modification of chemical composition is achieved most simply by an addition of aluminous cement at the maximum rate of 20% of the binder, consisting in Portland or slag-Portland cement or their intercepted dust; the composition of the aluminous cement used is of no great importance. This measure stimulates the creation of ettringite lattice which ensures the most part of the load-bearing function of the structure of this material after several hours of hardening. Ettringite envelopes originating on the surface of cement grains simultaneously prevent the immediate setting of tricalciumaluminate which would otherwise take place due to the high content of alumina components. The conditions for sufficient exclusion of ettringite from the hydrating dispersion is, naturally, an elevated content of sulphur trioxide in the binder (compare Chapter 2). The intensive development of ettringite crystals immediately after the moistening of binder grains causes a heavy growth of viscosity of cement paste in the period from the beginning of setting and, consequently, also the worsening of the workability of the mix containing aggregate. However, even in this case it is possible to improve the state of affairs by the addition of an adequate plasticizing agent in elevated quantity, which will enable simultaneously the maintenance of the low water/cement ratio.

Another possibility is to apply the alumina cement additive directly to the dispersion cement which already contains the plasticizing agent. Since the principal component after the termination of the hydration process consists, with regard to the prevailing representation of calcium-silica components in the binder, in the tobermorite « gel », also a high final strength of the material is achieved under given conditions. For this reason there is no danger of the later loss of strength as a result of conversion, observed in alumina cements alone.

When the described cement-based binder of the customary specific surface of some 300 m²/kg Blaine is used, the periods before the beginning of setting are somewhat shorter, but remain within the limits acceptable for construction practice. The speedy growth of initial strength enables then to attain the so-called demoulding strength (cube strength of at least 10 MPa is required, as a rule) approximately after 8 hours, which makes it possible in the precasting plants to eliminate entirely the customary hydro-thermal curing of pre-

menti prefabbricati e permette di sformarli e trasportarli in magazzino alla fine di ogni turno di lavoro.

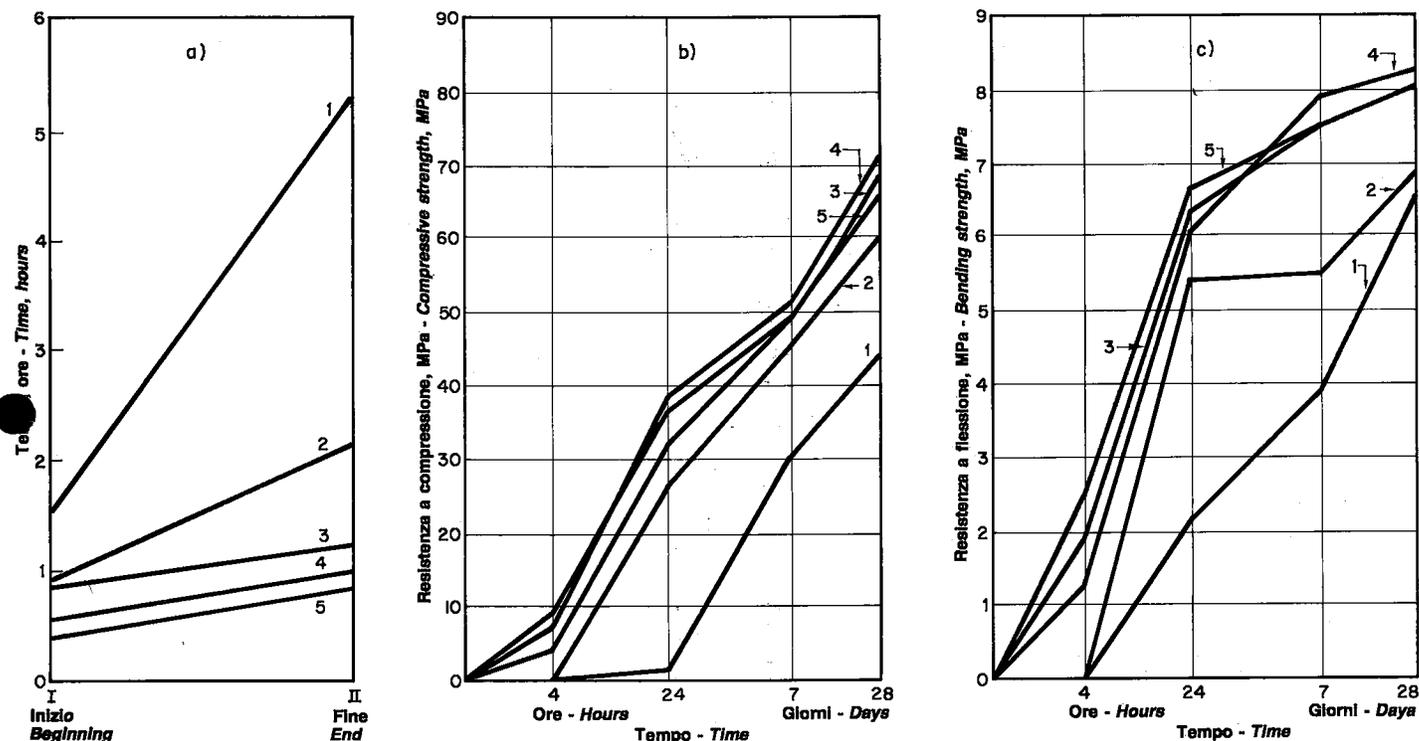
Il potenziale legante del legante di miscela dato, contenente cemento Portland di classe 400, è superiore nelle miscele fluidificate che nei tre casi sopra menzionati [10, 11, 12] ed è illustrato dai risultati delle prove su malta con un rapporto legante:sabbia pari a 1:2 (che corrisponde all'incirca al contenuto in malta nelle miscele di calcestruzzo standard), con rapporto acqua/cemento 0,35 e con l'aggiunta di fluidificante solfonico di melaminformaldeide nella proporzione del 2% in peso secco del legante. I campioni di malta preparati mostravano una consistenza morbida e una buona lavorabilità. Le resistenze trovate e i dati relativi alla presa sono riportati nella fig. 4. Va notato che la riproducibilità era ottima, dato che i risultati delle prove informative precedenti, comprendenti le sole resistenze a un giorno, e pubblicati in data precedente [14] divergono soltanto di poco dai valori riportati nella fig. 4.

Un aumento ancor più rapido della resistenza iniziale si può

cast components and demould them and transport them to storage after the termination of one working shift.

The binding potential of the given mixed binder on the basis of Class 400 Portland cement is higher in fluidized mixes than in the three afore mentioned cases [10, 11, 12] and is illustrated by the results of mortar tests with the binder:sand ratio of 1:2 (which corresponds approximately with the mortar richness in standard concrete mixes) with the water/cement ratio 0,35 and with the admixture of sulphurized melaminformaldehyde fluidizer at the rate of 2% of dry weight of the binder weight. The prepared mortar samples showed a soft consistency and good workability. The ascertained strengths and the setting data are tabulated in fig. 4. It should be noted that the reproducibility was very good, as the results of the preceding informative tests, comprizing the strengths of up to the age of one day only and published at an earlier date [14], differ from the values given in fig. 4 only slightly.

Even speedier increase of growth of initial strength can be



4 - Tempi di presa e resistenze di miscele di cemento Portland e alluminoso contenenti il 2% di materia secca di condensato solfonato di melaminformaldeide: a) presa (I-inizio, II-fine); b) resistenza a compressione delle malte in funzione dell'età; c) resistenza a flessione delle malte in funzione dell'età; 1) legante-100% di cemento Portland (serie di confronto); 2) legante-95% di cemento Portland e 5% di cemento alluminoso; 3) legante-90% di cemento Portland e 10% di cemento alluminoso; 4) legante-85% di cemento Portland e 15% di cemento alluminoso; 5) legante-80% di cemento Portland e 20% di cemento alluminoso.

4 - Setting times and strengths of Portland and alumina cement mixes containing 2% of dry matter of sulphonate melaminformaldehyde condensate: a) setting (I - beginning, II - end); b) compressive strength of mortars plotted against age; c) bending strength of mortars plotted against age; 1) binder - 100% of Portland cement (comparat. series); 2) binder - 95% of Portland cement and 5% of alumina cement; 3) binder - 90% of Portland cement and 10% of alumina cement; 4) binder - 85% of Portland cement and 15% of alumina cement; 5) binder 80% of Portland cement and 20% of alumina cement

ottenere modificando la composizione chimica della polvere di cemento fine intercettata. Le prove hanno indicato come ottimale l'aggiunta del 10% di cemento alluminoso per il 90% in peso di polvere di cemento intercettata con una superficie specifica Blaine di circa 700 m²/kg ottenuta dai filtri di un molino di macinazione di cemento Portland classe 400. Il tenore di anidride solforica nel legante di miscela era sempre superiore al 3,5% in peso. Nel caso del legante finissimo considerato l'aumento percentuale di alluminato tricalcico ha permesso di ritardare vantaggiosamente l'inizio della presa e, dall'altra parte, di accelerare notevolmente il processo di indurimento nelle prime ore. Per trovare composizione e condizioni ottimali, con questo legante sono state preparate diverse miscele di laboratorio usando sabbia quarzosa 0/8 mm e pietrisco di quarzo frantumato 4/1 mm di diametro come aggregato. Utilizzando un rapporto di miscelazione legante:sabbia:pietrisco = 1:2:3, un rapporto acqua/cemento di 0,35 e un fluidificante di melaminformaldeide solforata in proporzione del 2% di materia secca per peso del legante è stata ottenuta una miscela di calcestruzzo di consistenza da morbida a liquida. Successivamente è stato possibile compatte bene la miscela in forme di acciaio su un tavolo vibrante. L'inizio della presa ha avuto luogo 25 minuti dopo la bagnatura del legante e la fine della presa è stata registrata a un'ora circa. Tuttavia, già a sole 4 ore dall'umidificazione del legante, si sono ottenute, a temperatura ambiente, resistenze cubiche di 10-11 MPa con una dispersione piccolissima.

Questi valori sono più che sufficienti per la sformatura di manufatti prefabbricati o per metodi ad alta velocità di costruzione di strutture speciali di calcestruzzo. A 24 ore le resistenze cubiche variavano da 44 a 48 MPa, di nuovo con poca dispersione. A 28 giorni le resistenze cubiche registrate erano circa 80 MPa e continuavano ad aumentare.

Interessante è stato il fatto, accertato, che a 24 ore le resistenze cubiche per calcestruzzi preparati con polvere di cemento puro intercettata senza l'aggiunta di cemento alluminoso erano, a parità di altre condizioni, superiori del 10% circa. All'età di 4 ore invece questi calcestruzzi non avevano raggiunto la resistenza di sformatura richiesta e ad età superiori a un giorno la differenza tra le loro resistenze e quelle del calcestruzzo legante modificato, diminuiva gradualmente. La spiegazione si può cercare nel fatto che il reticolo cristallino di ettringite, che si forma nel caso di polvere intercettata avente un elevato contenuto di componenti alluminosi, costituisce la principale parte portante della struttura del materiale all'età di poche ore, ma è meno forte del gel di tobermorite che ha origine gradualmente e, all'età di un giorno circa, ne prende il posto in una certa misura. Tuttavia, il gel di tobermorite continua a riempire, in circostanze favorevoli, i vuoti e i pori liberi vincolando così il reticolo di ettringite ed eliminando in massima parte l'effetto negativo della sua minore resistenza.

Nella ricostruzione di speciali strutture sotterranee della metropolitana di Praga è stato utilizzato calcestruzzo a base di

attained by the modification of chemical composition of fine intercepted cement dust. The tests have shown as optimum the additive of 10% of alumina cement per 90% by weight of intercepted cement dust of specific surface of some 700 m²/kg Blaine, obtained from the filters of a Class 400 Portland cement grinding mill. The content of sulphur trioxide in the mixed binder was always in excess of 3,5% by weight. The increase of the quota of tricalciumaluminat made it possible, in this case of very fine binder, to postpone the beginning of setting to advantage and, on the other hand, to accelerate considerably the process of hardening in the first few hours. To find an optimum composition and conditions a number of laboratory mixes was prepared with this binder, using quartz sand 0/8 mm and crushed quartz gravel 4/1 mm \varnothing as aggregate. For the mixing ratio of binder:sand:gravel = 1:2:3 and the water/cement ratio of 0,35, and with the sulphurized melamineformaldehyde fluidizing agent at the rate of 2% of dry matter per binder weight, so to liquid consistency of concrete mix was attained; the mix could be subsequently well compacted in steel forms on a vibration table. The beginning of setting came in 25 minutes after the moistening of the binder, and the end of setting was recorded at the age of approximately one hour; however, as early as 4 hours from the moment of moistening the binder cube strengths of 10-11 MPa with a very small dispersion were achieved at room temperature.

These values are more than sufficient for the demoulding of precast building components or the high-speed methods of construction of special concrete structures. At the age of 24 hours the cube strengths attained varied between 44 and 48 MPa, once again with a small dispersal. At the age of 28 days the cube strengths recorded were about 80 MPa and continued to increase.

Interesting was the ascertained fact that at the age of 24 hours the cube strengths of concretes prepared of pure intercepted cement dust not enriched with alumina cement, in otherwise equal conditions, were approximately 10% higher. At the age of 4 hours, instead, these concretes have not attained the required demoulding strength. At the ages in excess of one day the difference between their strengths and those of modified binder concrete gradually decreased. The explanation can be sought in the fact that the ettringite crystalline lattice forms, in the case of intercepted dust with an elevated content of alumina components, the principal load-bearing part of the material structure at the age of a few hours but is less strong than the gradually originating tobermorite gel and, at the age of about one day, takes up its place to a certain extent. However, the tobermorite « gel » continues to fill, in favourable conditions, the free voids and pores until it finally constrains the ettringite lattice, thus eliminating the unfavourable effect of its lower strength in major part.

Concrete on the basis of intercepted cement dust with an additive of alumina cement was used in the reconstruction of

polvere di cemento intercettata, con cemento alluminoso come additivo. Il lavoro è stato svolto nel corso della notte e l'interruzione del traffico è durata meno di 4 ore; il giorno dopo le parti in calcestruzzo hanno sopportato senza danni diretti il traffico ferroviario metropolitano.

4. MODI PER RAGGIUNGERE L'OBIETTIVO SECONDARIO DELLA MAGGIORE DENSITÀ

Il calcestruzzo di cemento costituisce un esempio tipico di composito del terzo tipo [15], caratterizzato dal fatto che l'inerte (aggregato di pietrisco e sabbia) è in stretto, ossia forzato, contatto (la trasmissione della sollecitazione tra i singoli grani è diretta, senza partecipazione significativa di flussi di taglio, attraverso le parti di legante « vincolate ») e il sistema possiede un'ampia superficie interna a carattere continuo (porosità continua) che permette l'interazione interna del composito con l'ambiente esterno.

La resistenza e le altre proprietà del calcestruzzo sono influenzate dall'imperfezione della microstruttura delle sostanze che formano il materiale e dall'imperfezione della struttura del composito. L'integrità delle strutture è alterata da diversi difetti, fessure, pori di dimensioni anche submicroscopiche. I difetti e le porosità irregolari dei componenti (modulo di elasticità, coefficiente di espansione termica) provocano sollecitazioni negative, concentrazione di sforzi, dando anche origine a deformazioni con conseguenti rotture. Per quanto riguarda l'ampia superficie interna del calcestruzzo, i difetti superficiali delle fasi esercitano un'influenza particolarmente sfavorevole in quanto danno origine, a causa di sollecitazioni di taglio, le superfici di scorrimento che sono la causa principale di deformazioni irreversibili e sollecitano lo stato critico di separazione delle particelle.

A parte l'effetto delle sollecitazioni di superficie (contatto), i difetti di superficie sono anche causa del fatto che la resistenza del materiale dipende dall'ambiente, se questo contiene le sostanze assorbite attraverso la superficie dei materiali presenti. L'effetto dei difetti è accresciuto dagli effetti delle sollecitazioni interne dovute ai fattori di produzione (termici, meccanici e altri processi) a cui il materiale viene sottoposto nel corso della produzione o dell'impiego, o che accompagnano la sua origine (ritiro).

Come è stato dimostrato dai risultati sperimentali e da considerazioni generali, un certo numero di altri fattori può peggiorare o migliorare questa situazione. Ad esempio, la crescente differenza tra proprietà di deformazione (caratterizzate dal modulo di deformazione, deformazione finale) di entrambe le fasi solide è accompagnata dalla crescita della resistenza all'impatto come conseguenza di un efficace assorbimento di energia da parte del componente cedevole del materiale sul fronte dei microdifetti. L'attenuazione dell'influsso dei microdifetti e la loro propagazione possono anche essere influenzate da un legame opportunamente selezionato ai confini delle fasi oppure dalla modifica dell'interfaccia

special underground structures of Prague Underground. The work was carried out in the course of the night traffic intermission lasting less than 4 hours; the concreted parts withstood without damage direct travel of underground trains next day.

4. WAYS TO SECONDARY ACHIEVEMENT OF HIGHER DENSITY

Cement concrete is a typical representative of composite of the third type [15] characterized by the fact that the filler (sand and gravel aggregate) is in close, i.e. force contact (i.e. the stress transmission between the individual grains is direct, without significant participation of shear flows, via the « constrained » binder parts) and the system has a large free inner surface of continuous character (continuous porosity), enabling inner interaction of the composite with external environment.

Strength and other properties of concrete are influenced by the imperfection of microstructure of the substances forming the material and the imperfection of the structure of the composite. The integrity of structures is disturbed by various defects, fissures, pores of even submicroscopic dimensions. The defects and the irregular properties of the components (modulus of elasticity, coefficient of thermal expansion) cause unfavourable stresses, stress concentration, and enable the origin of strain resulting in failure. With regard to the large inner surface of concrete, the surface defects of phases exercise a particularly unfavourable influence, as they initiate, due to shear stresses, the slip surfaces which are the principal causes of irreversible deformations and instigate the critical state of particle separation.

Apart from the effect of surface (contact) stresses the surface defects are also the cause of the fact that the strength of the material depends on environment, if it contains the substances which are absorbed through the surface of the materials present. The effect of defects is enhanced by the effects of internal stresses due to production factors (thermal, mechanical and other processes) to which the material is subjected in the course of production or use or which accompany its origin (shrinkage).

As it has been proved by experimental results and general considerations, a number of other factors can worsen or improve this situation. For example, the growing difference between strain properties (characterized by the deformation modulus, ultimate deformation) of both solid phases is accompanied by the growth of impact strength as a consequence of efficient energy absorption by the compliant component of the material at the fronts of microdefects. The damping of the influence of microdefects and their propagation can be influenced also by adequately selected bond at phase boundaries or the modification of the interface by another, inlaid phase. The number of other important parameters includes

mediante l'inserimento di un'altra fase. La serie di altri importanti parametri comprende, ad esempio, la grandezza relativa delle superfici interne della fase dispersa (aggregato) rispetto al volume, la mancata combinazione dei coefficienti di espansione termica delle fasi solide, ecc.

La situazione muta in misura significativa se un'altra (o supplementare) struttura continua dal punto di vista geometrico e di fase, prende origine contemporaneamente o successivamente, nel sistema, in aggiunta alla struttura iniziale, geometricamente continua, della matrice (pietra cementizia). Questo fatto è già stato dimostrato nel paragrafo precedente sull'esempio dell'origine del sistema ettringite-tobermorite. Il calcestruzzo con porosità continua offre possibilità straordinarie a misure di questo tipo. Tutte le proprietà di un composto bistrutturale di questo genere variano in misura significativa come risultato della cooperazione di strutture solide nel corso di deformazioni e di un notevole aumento dell'energia interna.

Ottime possibilità per la generazione di sistemi multistrutturali sono offerte dalle materie plastiche, che possono essere trasformate, in ampi intervalli di tempo, dalle fasi liquide (per esempio, monomero) a quelle solide (per esempio, polimero) creando così strutture a catena di polimeri all'interno dei volumi liberi della struttura primaria.

Se una fase termoplastica microgranulare è per esempio inserita nel calcestruzzo di cemento, la generazione dello scheletro strutturale primario mediante l'idratazione del cemento non è influenzata in nessun modo. Pertanto, sia nella pietra cementizia che nel calcestruzzo è presente, dopo l'indurimento, un labirinto di capillari e di pori dovuti all'eccesso di acqua occorrente per la lavorazione del calcestruzzo.

Se il calcestruzzo viene riscaldato oltre il punto di fusione della fase termoplastica il polimero addizionato copre questi pori ed altri difetti, quali fessure e crepe nel sistema con pellicole relativamente sottili. Dopo il raffreddamento il materiale termoplastico risulta distribuito diversamente, la disposizione interamente discontinua è modificata, all'interno del calcestruzzo, in una struttura secondaria continua più o meno regolare sotto il profilo geometrico e di fase. In questo modo il polimero coopera con la struttura iniziale quando il manufatto è soggetto a carico.

Un altro esempio è l'aggiunta di opportune dispersioni di polimero o di monomeri al calcestruzzo fresco. Se è possibile superare l'incompatibilità dei due componenti, è possibile anche ottenere due strutture separate o per origine simultanea (intercrescita di una dall'altra) o per successiva formazione dell'altra struttura nei vuoti e nei canali della prima. Il significativo ed esteso miglioramento delle proprietà della pietra cementizia in questo modo è rarissimo se non unico benché, particolarmente il primo processo (intercrescita simultanea delle strutture), dovrebbe portare vantaggi significativi dal punto di vista teorico.

Infatti, non solo l'incompatibilità chimica dei due compo-

e.g. the relative magnitude of the inner surfaces of the dispersed phase (aggregate) with regard to its volume, the mismatch of the coefficients of thermal expansion of solid phases, etc.

The situation is significantly changed, if another (or further) geometrically and phase continuous structure originates simultaneously, or subsequently in the system in addition to the initial, geometrically continuous structure, of the matrix (cement stone). That has been proved already in the preceding chapter on the example of the origin of the ettringite-tobermorite system. The continuously porous concrete affords extraordinary possibilities to the measures of this type. All properties of such a bi-structural composite change significantly as a result of the cooperation of solid structures in the course of deformations and of the marked increase of inner energy.

Excellent possibilities for the generation of multi-structural systems are afforded by plastics, which can be transformed within wide time limits, from the liquid (e.g. monomer) into solid (e.g. polymer) phases and thus create polymer chain structures inside the free volumes of the primary structure.

If a microgranular thermoplastic phase is inserted into e.g. cement concrete, the generation of the primary structural skeleton by cement hydration is not influenced in any way. As a consequence, both in the cement stone and in concrete, there is, after hardening, a maze of capillaries and pores due to the excess of water necessary for concrete working.

If the concrete is heated above the melting point of the thermoplastic phase the added polymer covers these pores, as well as other defects, fissures and cracks in the system with relatively thin films. After cooling the thermoplastic phase is distributed differently; the entirely discontinued arrangement is changed within the concrete into a secondary, more or less regular geometrically and phase continuous structure. In this way the polymer cooperates with the initial structure, when the component is subjected to load.

Another example is the addition of adequate polymer dispersions or monomers to fresh concrete mix. If it is possible to overcome the incompatibility of both components, it is possible to attain two separate structures either by simultaneous origin (intergrowth of one by another) or by successive formation of the latter structure in the voids and channels of the former. The significant and comprehensive improvement of the properties of cement stone in this way are very rare, if not solitary, although particularly the first process (simultaneous intergrowing of structures) should — from the theoretical point of view — bring about significant advantages.

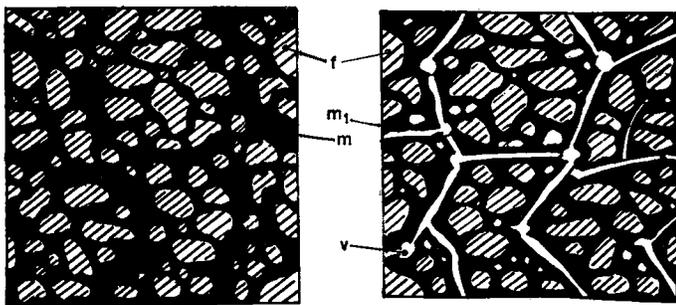
In fact, not only the chemical incompatibility of the two com-

nenti (pietra cementizia e dispersione polimerica o monomero) ma anche un certo numero di altri effetti fisici o fisico-chimici (per esempio sterici) sono la causa di molti insuccessi.

Un modo più vantaggioso consiste nella formazione di una struttura secondaria polimerica continua, riempiendo con un monomero lo spazio libero della struttura primaria (impregnazione). Successivamente il monomero, generalmente termoidurente, viene polimerizzato e indurito in situ. Analogamente è possibile riempire lo spazio interno libero del calcestruzzo (ma anche di altri materiali con legante idraulico o ceramica porosa) con altro materiale adatto, anche con materiale inorganico, come lo zolfo. Ne risulta un'ottima « compattazione » del materiale che, insieme all'interazione di entrambe le strutture continue (ciascuna delle quali è in realtà l'immagine negativa dell'altra) provoca effetti sinergici sorprendenti. In realtà esistono vari meccanismi mediante i quali i vari autori spiegano il miglioramento delle proprietà del calcestruzzo impregnato con polimero (PIC) rispetto al calcestruzzo di cemento non impregnato, come ad esempio il miglioramento della coesione delle fasi, l'influenza chimica sulla matrice primaria, la ricostruzione dei microdifetti della struttura primaria, ecc., ma non sono determinanti. Ciò che è determinante, invece, è la formazione di una infrastruttura indipendente nei pori della matrice primaria, disposta geometricamente come se fossero presenti fibre di dimensioni microscopiche. Si forma inoltre un elevato numero di interfacce in cui le proprietà fisiche della matrice differiscono notevolmente dalle proprietà in massa. Ciò modifica inoltre sensibilmente il carattere dei flussi di sollecitazione, provoca una più vantaggiosa distribuzione delle sollecitazioni, la localizzazione e la prevenzione della propagazione dei difetti (fessure) e l'interazione meccanica generale delle due strutture. Ciò è stato dimostrato in modo tassativo per il sistema PIPC (calcestruzzo di polimero impregnato con polimero) rispetto al PC (calcestruzzo di polimero) avente lo stesso volume di matrice per unità (fig. 5).

ponents (cement stone and polymer dispersion or monomer), but also a number of other physical or physico-chemical (e.g. steric) effects are the causes of many unsuccessful results.

A more successful way consists in the generation of a secondary continuous polymer structure by filling the free space of the primary structure with a monomer (impregnation). Subsequently the monomer (a thermoset, as a rule) is polymerized and hardened in situ. Analogously it is possible to fill the free inner space of concrete (but also of other materials with hydraulic binder or porous ceramics) with another suitable, even inorganic material, such as sulphur. This results in excellent « compaction » of the material which, together with the interaction of both continuous structures (each of which is actually a negative picture of the other) brings about surprising synergic effects. Various mechanisms by means of which various authors explain the improvement of the properties of polymer-impregnated concrete (PIC) in comparison with non-impregnated cement concrete, such as the improvement of phase cohesion, chemical influence on the primary matrix, reconstruction of microdefects of the primary structure, etc., do certainly exist, but are not decisive. What is decisive is the generation of an independent infrastructure in the pores of the primary matrix, geometrically arranged as if fibres of microscopic dimensions were present. Besides a great number of interfaces is formed in which the physical properties of the matrix differ considerably from the properties in bulk. This also changes markedly the character of the stress flows, causes a more advantageous stress distribution, localization and prevention of defect (crack) propagation and the general mechanical interaction of both structures. This has been proved irrevocably for the PIPC system (polymer-impregnated polymer concrete) as compared with PC (polymer concrete) with the same matrix volume per unit (fig. 5).



A

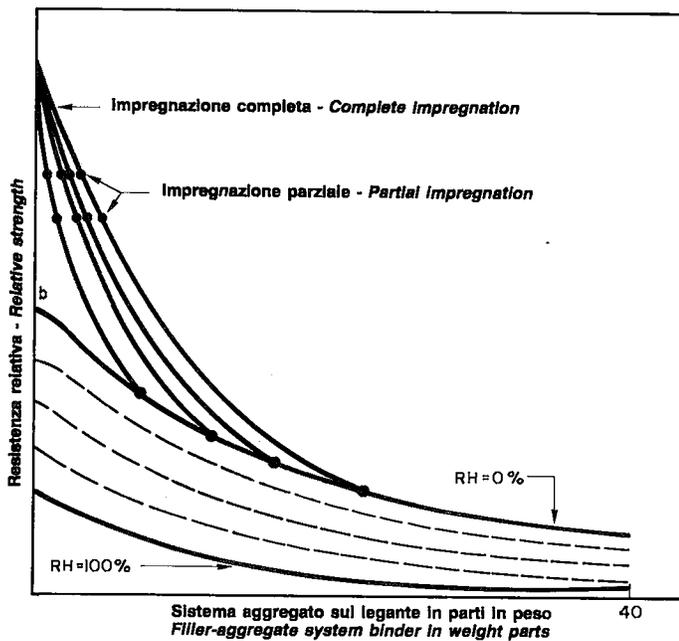
$$m + f = 1 \rightarrow \kappa_A, E_A, \alpha_A \\ v = 0$$

B

$$m_1 + f + v = 1 \\ \text{dopo impregnazione} \\ \text{after impregnation:} \\ v = m_2 \rightarrow \kappa_B \gg \kappa_A \\ m_1 + m_2 = m \quad E_B \gg E_A \\ \alpha_B < \alpha_A$$

5 - Calcestruzzo di polimero a porosità discontinua (A) e calcestruzzo di polimero a porosità continua impregnato con lo stesso polimero (B) contenenti la stessa quantità di legante per unità di volume

5 - Discontinued porosity polymer concrete (A) and continuous-porosity polymer concrete impregnated with the same polymer (B) with the same amount of binder per unit volume



6 - Variazione di resistenza di PC completamente essiccato dopo l'impregnazione con lo stesso polimero (PIPC) riferito al rapporto (in peso) delle fasi solide. Le resistenze dopo l'impregnazione non sono influenzate dall'umidità ambientale

6 - Change of strength of fully dried PC after impregnation with the same polymer (PIPC) plotted against the ratio (by weight) of solid phases. Strengths after impregnation are not influenced by environmental humidity

Anche se la quantità complessiva di legante (matrice) è uguale nei due sistemi, nel caso del PIPC la matrice consiste di due strutture portanti frammentate da un alto numero di interfacce supplementari. Due infrastrutture indipendenti, chimicamente identiche ma diverse dal punto di vista fisico, morfologico e cristallografico, danno luogo a meccanismi di deformazione e rottura diversi e alla capacità di assorbire una quantità notevole di energia. Ciò si manifesterà in proprietà esterne più positive, come illustrato schematicamente per la resistenza nella fig. 6.

Rispetto al sistema i cui pori sono riempiti con un liquido (UR = 100%), il riempimento dei pori continui con una matrice solida aumenta notevolmente la resistenza oltre i valori ottenibili mediante un sistema monostrutturale, anche se completamente secco (UR = 0%).

La pietra cementizia saturo di acqua si comporta come se si fosse ammorbidita in acqua e ha quindi resistenza inferiore al valore secco. Le differenze possono arrivare al 20-45% [16]. Esistono diversi motivi: nel calcestruzzo bagnato, l'acqua viene adsorbita sulla superficie dei cristalli e, in strati più spessi, permette il movimento reciproco (spostamento) dei cristalli; provoca anche l'aumento della distanza reciproca delle particelle per effetto dell'aumentato spessore degli involucri, che si manifesta attraverso il rigonfiamento. Ciò si dimostra attraverso un controllo che indica che se il calcestruzzo secco è saturato con liquidi non adsorbiti sui cristalli (per esempio, cherosene), non si verifica rigonfiamento o riduzione della resistenza [17]. Poiché una parte della pasta cementizia è sotto forma di gel, l'assorbimento di acqua provoca l'attenuazione della resistenza. Dipende tuttavia dalle dimensioni dei pori in cui si accumula l'acqua: l'acqua nei pori grossi

Although the overall quantity of the binder (matrix) is the same in both system, in the case of the PIPC the matrix consists of two interspersed load-bearing structures with a great number of additional interfaces. Two independent infrastructures, identical chemically, but different physically, morphologically and crystallographically, bring about different deformation and failure mechanisms and provide the ability of absorbing a major quantity of energy. This will manifest itself in more advantageous external properties, as it is shown schematically in fig. 6 for strength.

In comparison with the system, the pores of which are filled with a liquid (RH = 100%), the filling of continuous pores with a solid matrix increases considerably the strength above the values attainable by a monostructural, even though entirely dry, system (RH = 0%).

Water-saturated cement stone behaves as if it had softened in water, it has a lower strength than when dry. The differences may attain 20-45% [16]. There are several reasons: in wet concrete water is adsorbed on the surface of crystals and in thicker layers enables the mutual movement (displacement) of the crystals; it causes also the increase of the mutual distance of particles by the increase of the thickness of envelopes, which manifests itself by swelling. This is proved by a comparison showing that if dried concrete is saturated with liquids which are not adsorbed on crystals (e.g. kerosene), there is no swelling or reduction of strength [17]. Since part of the cement paste is in the form of gel, the absorption of water causes its softening. However, it depends on the dimensions of the pores in which water accumulates; water in large pores reduces strength less than water in microscopic pores [18]. Also the change of capillary forces may come

riduce la resistenza in misura inferiore all'acqua presente nei pori microscopici [18]. Può avere un ruolo anche la variazione delle forze capillari che accompagna il ritiro del calcestruzzo dovuto all'essiccazione, e il suo rigonfiamento, dovuto all'assorbimento di acqua. Il ritiro della pasta cementizia dà luogo a un vincolo che aumenta la resistenza; il rigonfiamento annulla tale vincolo e la resistenza di conseguenza diminuisce. Si esercita anche la pressione dell'acqua liquida spremuta dai canali tra le particelle di cemento per effetto del carico: poiché non riesce a sfuggire attraverso i pori con sufficiente rapidità, preme sulle pareti e provoca così ulteriori sollecitazioni negative. Nel caso di variazioni di umidità, si manifestano anche sollecitazioni interne dovute alle differenze di cambiamenti volumetrici nello strato superficiale e nel nucleo del corpo del materiale, dato che l'umidificazione e il rigonfiamento, oltre che l'essiccamento e il ritiro, procedono dalla superficie verso l'interno. Questi effetti sono contrastati dalla riduzione delle concentrazioni di sollecitazione attorno ai pori riempiti di acqua, quando l'acqua presente in essi deve effettivamente trasferire un certo carico e funge in pratica come mezzo per aumentare la densità del calcestruzzo. Si spiega così anche l'aumento della resistenza dopo la saturazione con quei liquidi che non provocano alcuni degli effetti negativi sopra menzionati (assorbimento, rammollimento del gel).

Questi fatti spiegano anche perché tutto ciò che migliora la densità del materiale e che contribuisce alla capacità del materiale di accumulare energia, ha per risultato il miglioramento delle proprietà, in particolare della resistenza. Questo si applica sia a livello di struttura del materiale che a livello della microstruttura delle sostanze di cui il materiale è composto.

I cambiamenti descritti, che hanno luogo nella struttura del calcestruzzo durante le sue variazioni di umidità, hanno per risultato i tentativi simultanei di coprire (e non di riempire) l'intera superficie interna con una pellicola impermeabile, ben aderente, conservando così le proprietà positive naturali del calcestruzzo (come la bassa resistenza alla diffusione dei gas) e modificando o eliminando le proprietà negative (per esempio, le variazioni di volume dovute all'umidità, la bassa resistenza ad alcuni agenti aggressivi).

È possibile concludere che gli effetti sinergici determinanti, accompagnati da una notevole variazione di proprietà, sono influenzati dalla modifica della struttura del sistema e delle sue superfici interne.

5. CONCLUSIONI

L'articolo cerca di riepilogare le conoscenze attuali e le possibilità di ottenere un maggiore rendimento dei cementi e calcestruzzi a base di silicati nell'industria delle costruzioni. Non è, né pretende di essere, esauriente, dato che il settore della produzione del cemento e del calcestruzzo è vastissimo ed è

into play, which accompanies the shrinkage of concrete due to drying and its swelling due to water absorption. The shrinkage of cement paste causes constraint which increases strength; swelling annuls the constraint and the strength, consequently, drops. Also the pressure of liquid water is applied, which is pressed out from the channels between cement particles by the load; since it cannot escape through the pores quickly enough, it presses on the walls and thus causes further unfavourable stresses. In the case of humidity changes also internal stresses due to the differences of volume changes in the surface layer and in the core of the material body come into play, as moistening and swelling as well as drying and shrinkage proceed from the surface to the core. These effects are countered by the reduction of stress concentrations around the pores filled with water, when the water in them indubitably must transfer a certain load and acts actually as a means of increasing the density of concrete. This can explain also the increase of strength after saturation with those liquids which do not cause some of the afore mentioned negative effects (sorption, gel softening).

These facts also explain why it holds that everything that improves the density of the material and contributes to the ability of the material to accumulate energy, results in the improvement of its properties, particularly strength. This applies both on the scale of the structure of the material and on the scale of the microstructure of substances of which the material consists.

The described changes taking place in the structure of concrete during the change of its humidity result in the contemporary attempts to merely cover (not fill) the whole inner surface with an impervious, well adhering film and thus preserve the natural favourable properties of concrete (such as the low diffusion resistance to gases) and modify or eliminate the unfavourable properties (e.g. volume changes due to moisture, low resistance to some aggressive agents).

It is possible to conclude that the decisive synergic effects, accompanied with a substantial change of properties, are influenced by the modification of the structure of the system and its inner surfaces.

5. CONCLUSION

The paper attempts to sum up the contemporary knowledge and possibilities of achieving a higher performance of silicate cements and concretes in the building industry. It is not and cannot be exhausting, as the field of cement and concrete production is very wide and has been subject to extraordi-

stato oggetto di attenzione straordinaria da parte di esperti di ogni paese. Le ricerche hanno trovato, e le ricerche di laboratorio e la produzione in parte su impianto pilota hanno verificato diversi modi per raggiungere questo obiettivo. Attualmente è soprattutto necessario approfondire lo studio di questi procedimenti anche sotto il profilo tecnico ed economico.

Ciò vale soprattutto per:

- la macinazione di cementi ad elevata superficie specifica e la loro utilizzazione in malte e calcestruzzi;
- l'ottimizzazione della composizione chimica e mineralogica del clinker;
- la produzione di calcestruzzi di massima densità;
- l'ottimizzazione di additivi a base di composti organici aggiunti al calcestruzzo e l'impregnazione dei calcestruzzi induriti.

Nella nostra attività in questo senso abbiamo cercato di scegliere metodi poco severi, attuabili nelle condizioni odierne della produzione di massa. Per esempio, l'utilizzazione di polvere di cemento intercettata nei molini di macinazione del cemento rappresenta una soluzione parziale economica orientata verso il primo degli obiettivi sopra menzionati. L'altro obiettivo ha poche prospettive di successo in Cecoslovacchia data la situazione delle materie prime e le basi produttive. I metodi intensivi di compattazione delle miscele di calcestruzzo hanno probabilmente raggiunto il limite; la vibrazione prolungata di miscele di bassa lavorabilità utilizzate per la produzione di calcestruzzo ad alta resistenza, soprattutto nel passato, è ecologicamente errata. L'utilizzazione della cosiddetta pietra cementizia esente da difetti come matrice per calcestruzzi e malte non entra in gioco poiché, ad ogni modo, i difetti strutturali rappresentati dalla superficie delle particelle dell'aggregato comprometterebbero l'ottima resa di questo materiale speciale. D'altro canto, l'applicazione di fluidificanti sembrerebbe un procedimento molto promettente per ottenere calcestruzzo ad alta densità. L'utilizzazione dell'effetto sinergico della fluidificazione di miscele a base di polvere di cemento intercettata e miscele preparate con legante di cemento arricchito di componenti alluminosi mediante l'aggiunta di cemento alluminoso, ha aperto nuove possibilità di sviluppo e rappresenta un contributo alla soluzione di problemi nel quadro dei primi due obiettivi sopra menzionati. Si rivela particolarmente vantaggioso per la prefabbricazione e, per quanto riguarda la polvere di cemento intercettata, per le applicazioni particolarmente esigenti di portata ridotta, soprattutto nelle ricostruzioni.

Infine, in Cecoslovacchia, le possibilità di realizzare il quarto degli obiettivi sopra menzionati, sono alquanto limitate al momento, data la ridotta varietà di materiali prodotti e le difficoltà opposte all'importazione. La situazione, tuttavia, sta migliorando ed è possibile prendere in considerazione impieghi ancor più estesi del metilmetacrilato per l'impregnazione, poiché appare il più efficace dei due metodi sopra citati per combinare leganti organici e inorganici.

nary attention of experts in all countries. Research has found and laboratory research and partly pilot plant production have verified a number of ways leading to this goal. At present it is necessary chiefly to master these ways also technically and economically.

This applies particularly to:

- *the grinding of cements to a high specific surface and their application to mortars and concretes;*
- *the optimization of chemical and mineralogical clinker composition;*
- *the production of concretes of maximum density;*
- *the optimization of admixtures of organic compounds to concrete mixes and the impregnation of hardened concretes.*

In our work in these directions we have endeavoured to select the inexacting ways, feasible in the conditions of contemporary mass production. For instance, the utilization of intercepted cement dust in cement grinding mills represents a partial economic solution of the first of the above mentioned directions. The other direction has no great perspectives in Czechoslovakia, with regard to its raw materials situation and production base. The intensive methods of compaction of concrete mixes are probably at the end of their possibilities; long-term vibration of mixes of poor workability, used for the production of high strengths concrete especially in the past, is ecologically faulty. The use of the so-called defect-free cement stone as matrix in concretes and mortars does not come into consideration, as the defects of structure represented by the particle surface of aggregate would devaluate the excellent behaviour of this special material anyway. On the other hand, the application of fluidizing agents appears as a highly perspective way of achievement of high-density concrete. The utilization of the synergic effect of the fluidization of mixes based on intercepted cement dust and the mixes prepared with cement binder enriched with alumina components by the admixture of alumina cement has opened new possibilities of development, and represents a contribution to the solution of the problems in the framework of the first above mentioned directions. It is advantageous particularly for prefabrication and, in respect of intercepted cement dust, for particularly exacting applications of limited extent, particularly in reconstructions.

Finally, the possibilities of the fourth of the above mentioned directions in Czechoslovakia are rather limited at present, due to the limited assortment of materials produced and import difficulties. However, the situation begins to improve and it is possible to consider even more extensive methylmethacrylate applications for impregnation, which appears as the more effective of the two afore mentioned methods of combination of organic and inorganic binders.

La ricerca e l'uso di effetti sinergici si può considerare la tendenza più importante della ricerca e dello sviluppo odierni dei materiali compositi. La nostra opera, alcuni risultati della quale sono presentati in questo articolo, concorda appieno con tale tendenza. Gli sforzi futuri per migliorare le prestazioni dei cementi e dei calcestruzzi dovrebbero procedere proprio con questo spirito.

Giugno 1988

The seeking and use of synergic effects can be considered as the most important trend of contemporary research and development of composite materials. Our work, some results of which are presented in this paper, fully corresponds with this trend. Further attempts at an increase of the performance of cements and concretes in the future should proceed in this very spirit.

June, 1988

Dept. of Mechanics of Composite Materials. Inst. of Theoretical and Applied Mechanics - Czechoslovak Academy of Sciences - Praga.

Su questo articolo è aperta la discussione fino al 28 Febbraio 1991.

Discussion on this Paper is open until 28th February 1991.

BIBLIOGRAFIA - REFERENCES

- [1] GREGOR A., FRONĚK R.: « Dispersion cements », Stavivo 1979, N. 11, pp. 406-409.
- [2] GREGOR A., SMÍŠEK V.: « Cement casting paste », Stavivo 1980, N. 11, pp. 449-450.
- [3] BECHYNĚ S.: « Concrete Construction I - Technology of Concrete », vol. 3, *Strength of Concrete*, SNTL, Praga-Prague 1959.
- [4] ŘÍHA J.: « Influence of vibration and pressure parameters on the compaction of concrete mix and the compressive strength of concrete », *Inženýrské stavby*, 1987, N. 8-9, pp. 453-457.
- [5] CALLEJA J.: « Panorama general de los aditivos », *Cemento-Hormigon* 1976, N. 508, pp. 643-667.
- [6] KENDALL K., HOWARD A.J., BIRCHALL J.D.: « The relation between porosity, microstructure and strength and the approach to advanced cement-based materials », *Philosophical Transactions of the Royal Society*, Londra-London 1983, N. 1, pp. 001-016.
- [7] BAJZA A.: « Structure of compacted cement pastes », *Cement and Concrete Research* 1983, N. 2, pp. 233-245.

- [8] JINDRA L., GREGOR A., FRONĚK R.: « Rapid-hardening binder », invention of the CSSR N. 244351, Office for Inventions and Discoveries, Praga-Prague 1981.
- [9] ASTM C 563-84: « Standard test method for optimum SO₃ in Portland cement », in: 1984 Annual Book of ASTM Standards, Section 4 - Construction.
- [10] BRUTHANS Z., GUŠTAFK J.: « Cement setting and hardening accelerator », invention of the CSSR N. 213983, Office for Inventions and Discoveries, Praga-Prague 1980.
- [11] ŠTĚPITA M.: « Universal setting and hardening accelerator of cement mixes », Invention of the CSSR N. 214119, Praga-Prague 1980.
- [12] BRANDSTETR J., MELUZÍN O., KOHOUT J., ZAVŘEL Š.: « Preparation and properties of slag-alkali cements », Stavivo 1986, N. 5, pp. 182-188.
- [13] FRONĚK R., WEISS V., PUCHÝR M., TÁBORSKÝ T.: « Mix for the preparation of high early strength concretes, mortars and pastes », Patent application N. 2245-88, Office for Inventions and Discoveries, Praga-Prague 1988.
- [14] FRONĚK R., WEISS V.: « Synergie der Verflüssiger und der Zementzusammensetzung beim Einsatz von speziellen Zementen », 10. Ibausil, Hochschule für Architektur und Bauwesen, Weimar, 1988.
- [15] BAREŠ R.A.: *Classification of composite materials and plastics composites*. In: *Proceedings ICP/RILEM/IBK International Symposium, Praga-Prague 1981*, Elsevier 1982.
- [16] L'HERMITE R.: « La résistance du béton et sa mesure », *Annales de l'Institut technique du bâtiment et des travaux publics*, N. 62 (1949), N. 114 (1950).
- [17] CHASSEVENT L., DOMINÉ D.: « Sur les variations de résistance des liants hydratés », in: Commémoration du centenaire de la naissance d'H. Le Chatelier *Revue des Matériaux* (1950).
- [18] BESSEY G.S.: « The relation between strength and free water content of aerated concrete », *Magazine of Concrete Research*, N. 3, p. 119, 1949.

Lo sfruttamento degli effetti sinergici per il miglioramento delle proprietà del calcestruzzo di cemento - Riassunto - Per ottenere, a costi ridotti, calcestruzzi densi ad alta resistenza e ad alta resistenza iniziale, sono stati sviluppati diversi metodi che si adattano alle odierne condizioni di produzione di cemento su vasta scala. Uno di questi metodi consiste nell'impiego dei superfluidificanti già come additivi per intensificare la fase di macinazione del cemento. Su scala minore, un altro metodo consiste nell'impiego, insieme ai superfluidificanti, del legante formato da polvere di cemento intercettata dai filtri dei molini di macinazione insieme a superfluidificanti. Inoltre, se si aumenta il contenuto di alluminati nel legante per mezzo di una piccola percentuale di cemento alluminoso, si verifica un veloce indurimento durante le prime ore successive all'umidificazione del legante. Questo metodo trova larga applicazione anche nel caso di cementi normali con finezza standard. Un notevole passo avanti è stato compiuto nella teoria e nelle applicazioni dei polimeri al calcestruzzo, in particolare mediante monomeri solidificatisi nel calcestruzzo successivamente alla sua impregnazione.

The use of synergic effects for the improvement of cement concrete properties - Synopsis - Several methods suitable to contemporary conditions of mass-scale cement production have been developed to prepare dense high-strength and high-early-strength concretes at low costs. One of them consists in the use of superplasticizers already as admixtures intensifying the grinding process of cement. In a limited scale another way consists in the use of the binder formed by intercepted cement dust from filters of cement mills together with superplasticizers. Further, when the content of aluminates in this binder is increased by adding a few percent of alumina cement, a very fast hardening occurs during the first hours after the binder is wetted. This method can also be applied on a larger scale to ordinary cements of standard fineness. A substantial progress has been made in theory and applications of polymers in concrete, particularly by means of monomers solidified in concrete after its impregnation.

Utilisation des effets de synergie pour amélioration de la performance du béton de ciment - Résumé - On a développé sous les conditions de la production contemporaine des ciments en grandes quantités quelques méthodes économiques pour la préparation de bétons denses à haute résistance et à durcissement rapide. Une de ces méthodes consiste en utilisation des superplastifiants déjà comme intensifiants pour le moulage du ciment. Une autre solution sur une échelle limitée est un liant constitué par la poussière des filtres du moulin à ciment avec des superplastifiants. Et puis, en augmentant le contenu des aluminates dans le liant par l'addition de quelques pourcentages de ciment alumineux, le durcissement est fortement accéléré en temps de quelques heures après le gâchage. On peut appliquer cette méthode aussi sur une grande échelle aux ciments ordinaires de finesse standard. Un progrès substantiel est effectué théoriquement aussi que pratiquement dans le domaine des polymères en béton, particulièrement ce qui concerne l'utilisation des monomères pour l'imprégnation du béton suivie par leur solidification postérieure.

Ausnutzung von Synergieeffekten für Verbesserung von Nutzeigenschaften des Zementbetons - Zusammenfassung - Unter den gegenwärtigen Bedingungen der Massenproduktion von Zementen, einige wirtschaftliche Methoden zur Erzeugung von hochfesten und frühhochfesten Betonen hoher Dichtigkeit sind entwickelt. Eine von diesen Methoden liegt in der Verwendung von Superplastifikatoren schon als Intensifikatoren beim Mahlen des Zementes. In beschränktem Masse kann auch der von Filtern der Zementmühlen gewonnene Zementstaub zusammen mit Superplastifikatoren eingesetzt werden. Weiter ist es möglich, den Erhärtungsprozess in den ersten paar Stunden nach dem Anmachen durch Erhöhung des Aluminatenanteils in diesem Bindemittel mittels eines Zusatzes von wenigen Prozenten eines Tonerdezementes wesentlich zu beschleunigen. Dieser Zutritt ist auch in vollem Masse für gewöhnliche Zemente von einer Standardmahlfeinheit gut anwendbar. Wesentlicher Fortschritt wurde in der Theorie und beim Einsatz von Polymeren im Beton erzielt, besonders bei der Verwendung von Monomeren, die nach dem Imprägnieren im Beton erhärten.