

LA CINETICA DI PENETRAZIONE DEGLI IONI CLORURO NEL CALCESTRUZZO (*)

Mario Collepari, Aldo Marcialis,
Renato Turriziani

LA CINÉTIQUE DE PÉNÉTRATION
DES IONS CHLORURE DANS LE BÉTON

THE KINETICS OF PENETRATION OF CHLORIDE
IONS INTO THE CONCRETE

DIE CHLORID-EINTRINGENKINETIK IN BETON

Introduzione

Il problema della penetrazione dei cloruri nel calcestruzzo si è imposto all'attenzione generale per l'impiego sempre più esteso di manufatti in precompresso, in quanto l'acciaio del calcestruzzo armato si può corrodere in presenza di ossigeno e di ioni cloruro.

Con l'espansione della rete autostradale, inoltre, si è diffuso l'impiego di sali contenenti cloruro come agenti anti-ghiaccio, cosicché molte opere, quali ponti, cavalcavia, condotte per il drenaggio delle acque, possono trovarsi a contatto con un ambiente esterno ad alta concentrazione di cloruri. D'altra parte, la penetrazione degli agenti anti-ghiaccio nel calcestruzzo è la causa principale dello sfaldamento superficiale dai manufatti cementizi quando essi sono sottoposti all'azione alternata del gelo e del disgelo [1].

Scopo della ricerca oggetto del presente lavoro è lo studio della cinetica di penetrazione degli ioni cloruro nel calcestruzzo e della relazione che intercorre tra questo fenomeno ed alcuni parametri che determinano le caratteristiche del manufatto cementizio, quali il tipo di cemento, il rapporto acqua/cemento, le modalità di confezione del calcestruzzo.

Parte sperimentale

1. Materiali impiegati - Sono stati impiegati quattro tipi di cemento, scelti tra quelli prodotti industrialmente in Italia: portland, d'altoforno, pozzolanico e pozzolanico « ad alta resistenza chimica ». Gli ultimi tre tipi di cemento sono stati ottenuti mescolando la loppa e le pozzolane con il clinker di cemento portland di cui in tabella 1 è riportata la composizione chimica e mineralogica. L'analisi chimica della loppa e delle pozzolane ha fornito i risultati riportati in tabella 2, dove sono indicate anche le percentuali di questi materiali impiegati per la preparazione dei cementi.

(*) Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R.

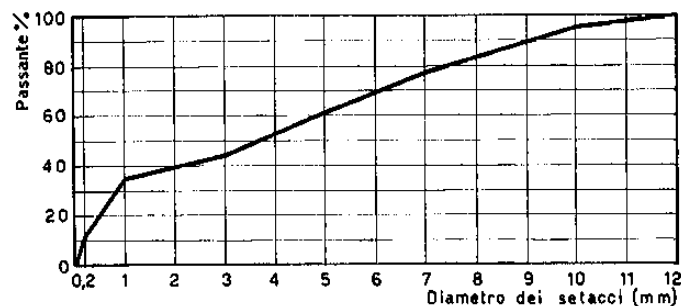
TABELLA 1

Analisi chimica e composizione mineralogica del clinker impiegato per il cemento portland, per i cementi pozzolanici e per il cemento d'altoforno

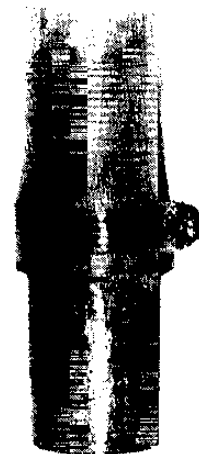
SiO ₂	21,20%
Al ₂ O ₃	3,70%
Fe ₂ O ₃	3,60%
CaO	64,60%
MgO	1,00%
C ₃ S	61%
C ₂ S	15%
C ₃ A	3%
C ₄ AF	11%
CaSO ₄ ·2H ₂ O aggiunto al clinker	6,00%

Le due pozzolane, le cui proprietà sono già descritte in letteratura [2] si distinguono sostanzialmente per il diverso contenuto di silice. La pozzolana utilizzata per il cemento « ad alta resistenza chimica » prelevata in località Sacrofano, presenta una maggiore reattività, nei confronti della calce, rispetto all'altro materiale pozzolanico proveniente dalla zona di Salone. Per questo motivo un minor contenuto della prima pozzolana è sufficiente a rendere positivo il saggio di pozzolanicità per il cemento « ad alta resistenza chimica ».

Ciascuno dei cementi è stato utilizzato per confezionare provini di calcestruzzo i cui inerti risultavano così composti: pietrisco 55%; sabbia 35%; inerte calcareo (0-0,2 mm) 10%. La distribuzione granulometrica degli inerti è mostrata in fig. 1, dove sulla ascissa sono riportati i diametri dei setacci e sulla ordinata le corrispondenti frazioni passanti. Per 120 g di cemento sono stati impiegati 820 g di inerti, mentre i rapporti acqua/cemento sono indicati nella tabella 3. Per ogni tipo di cemento sono stati ottenuti due tipi di calcestruzzo: il primo è stato preparato vibrando l'impasto con un rapporto acqua/cemento di circa 0,5, mentre il secondo è stato ottenuto senza vibrazione con un rapporto acqua/cemento di circa 0,60.



1 - Distribuzione granulometrica degli inerti.



2 - Provino di calcestruzzo durante la prova di penetrazione dei cloruri.

Con il calcestruzzo fresco confezionato secondo le modalità sopra descritte sono stati preparati alcuni provini cilindrici (5 cm di diametro e 10 cm di lunghezza). Questi sono stati conservati per 24 ore negli stampi, successivamente sono stati sformati e conservati per 2 mesi sotto sabbia umida.

Dopo circa un mese di ulteriore stagionatura all'aria, i provini di calcestruzzo sono stati infilati per circa 3 cm in un tubo di politene (diametro interno: 4,9 cm; diametro esterno: 6 cm) lungo circa 10 cm come è mostrato in fig. 2. All'interno del tubo di politene sono stati versati 100 cm³ di una soluzione contenente 30 g oppure 80 g di CaCl₂ per Kg di acqua. Mediante uno stringitubo che serrava il tubo di plastica attorno al provino, ci si è assicurati che la soluzione potesse penetrare solo attraverso il calcestruzzo. Per impedire fenomeni di diffusione dall'interno verso la superficie laterale cilindrica non ricoperta dal tubo di politene, i provini sono stati rivestiti esternamente con uno strato di 0,5 cm di paraffina. Allo scopo di valutare l'efficacia di alcuni rivestimenti impermeabilizzanti, la superficie circolare di alcuni provini è stata ricoperta con uno strato di vernice all'olio di silicone o all'olio di lino cotto, dallo spessore di 0,15 mm.

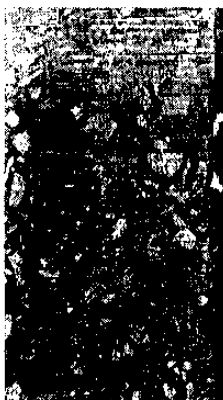
I provini, in contatto con la soluzione di CaCl₂, sono stati conservati, per un periodo massimo di 400 giorni, in un recipiente chiuso termostato a 25 °C. Le soluzioni saline sono state sostituite, ogni 15 giorni, con altre aventi la stessa concentrazione e preparate di fresco. Per evitare variazioni di concentrazione nelle soluzioni in contatto con il calcestruzzo a causa dell'evaporazione, tra i provini sono stati sistemati alcuni recipienti contenenti soluzioni di CaCl₂ della stessa concentrazione di quelle in contatto con il calcestruzzo; in queste condizioni l'umidità relativa è risultata eguale a circa il 98% per le soluzioni con 30 g di CaCl₂/Kg

di H₂O e del 96% circa per le soluzioni più concentrate.

2. Metodi sperimentali - Alla scadenza di un tempo predeterminato, i campioni sono stati prelevati dal recipiente termostato ed i provini di calcestruzzo sono stati tagliati longitudinalmente, mediante una taglierina per edilizia munita di dischi diamantati, al fine di valutare la penetrazione degli ioni cloruro con il seguente metodo. Su una delle due superfici nuove ottenute dalla sezione dei provini è stata spruzzata mediante un nebulizzatore una soluzione di 0,1 g di fluoresceina in 100 cm³ di alcool etilico al 70%. Dopo questo trattamento, sulle superfici asciugate, è stata quindi spruzzata una soluzione di AgNO₃ 0,1 N. Immediatamente tutta la superficie del provino si è colorata in rosa, ma dopo qualche giorno nella zona del provino attraversata dagli ioni cloruro persisteva la colorazione rosa dovuta all'adsorbimento della fluoresceina da parte del cloruro d'argento, mentre la zona di calcestruzzo non permeata dalla soluzione salina è diventata progressivamente più scura, a causa della formazione di argento metallico per azione della luce, cosicché è stato possibile tracciare una linea di demarcazione del provino corrispondente al fronte di avanzamento dell'ione cloruro (fig. 3). Mediante l'analisi chimica si è verificato che i cloruri erano presenti solo nella zona del provino colorata persistentemente in rosa.

L'altra metà di provino ricavata con la taglierina, in base alle indicazioni ottenute sulla profondità di penetrazione del cloruro, è stata suddivisa in più parti ottenute per sezione normale alla direzione di avanzamento degli ioni. Su ciascuno di questi campioni si è determinato il contenuto di CaCl₂ per cm³ di calcestruzzo mediante analisi chimica.

Sui campioni permeati e non dal cloruro è stata eseguita l'analisi ai raggi X con la radiazione K α del rame filtrata con nichel.



3 - Provino di calcestruzzo sezionato dopo il trattamento con fluoresceina e nitrato d'argento: la zona più chiara corrisponde a quella attraversata dai cloruri.

TABELLA 2

Analisi chimica della loppa d'altoforno, della pozzolana di Salone e della pozzolana di Sacrofano. Percentuali di loppa o di pozzolana impiegate per la preparazione dei cementi

	loppa	pozzolana di Salone	pozzolana di Sacrofano
SiO ₂	35,82%	45,98%	87,81%
Al ₂ O ₃	10,64%	15,40%	2,42%
Fe ₂ O ₃	0,79%	10,64%	0,91%
CaO	38,74%	9,13%	0,52%
MgO	8,36%	5,00%	0,30%
K ₂ O	0,71%	6,12%	0,00%
Na ₂ O	0,69%	2,09%	0,00%
p.a.f.	0,25%	4,10%	7,80%
nel cemento d'altoforno	35%	—	—
nel cemento pozzolanico	—	35%	—
nel cemento pozzolanico a.r.c.	—	—	20%

Le caratteristiche porosimetriche dei provini sono state valutate, mediante un porosimetro dell'American Instrument Company, dalla penetrazione forzata del mercurio nei pori del calcestruzzo compresi tra 200 microns e 100 Å. Le misure sono state eseguite su campioni di calcestruzzo non permeati da CaCl₂ e conservati in termostato a 25 °C per 200 giorni.

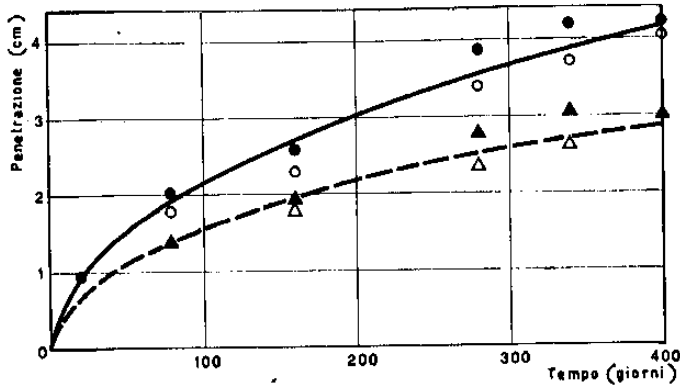
Risultati sperimentali e discussione

Nelle figg. 4-5-6-7 sono rappresentate, in funzione del tempo, le distanze del fronte di avanzamento dello ione cloruro dalla superficie del provino bagnata dalla soluzione salina. Esse si riferiscono ai calcestruzzi confezionati rispettivamente con cementi portland, d'alto forno, pozzolanico e « ad alta resistenza chimica ». In ciascuna figura sono indi-

TABELLA 3

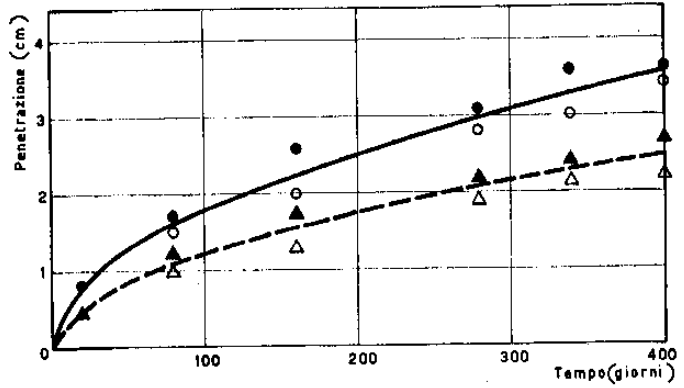
Rapporto acqua/cemento, modalità di confezionamento e porosità del calcestruzzi

Tipo di cemento	acqua cemento	calcestruzzo vibrato	porosità (%)
Portland	0,50	si	11,8
Pozzolanico (a.r.c.)	0,53	si	15,1
Pozzolanico normale	0,53	si	14,9
Altoforno	0,50	si	14,8
Portland	0,60	no	13,4
Pozzolanico (a.r.c.)	0,63	no	17,4
Pozzolanico normale	0,63	no	17,4
Altoforno	0,60	no	17,6



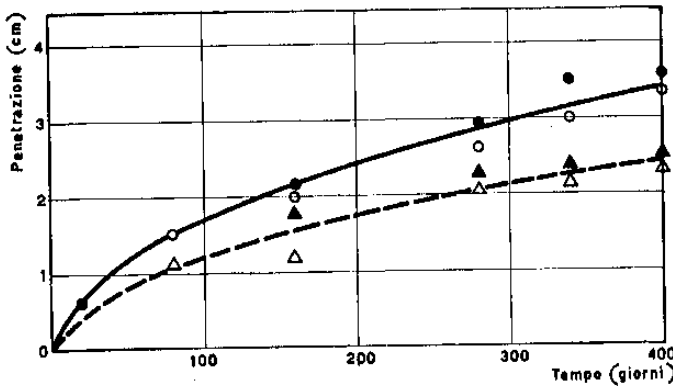
4 - Penetrazione dei cloruri nei calcestruzzi confezionati con cemento portland.

— non vibrato
 --- vibrato
 ● ▲ 80 g/l.
 ○ △ 30 g/l.



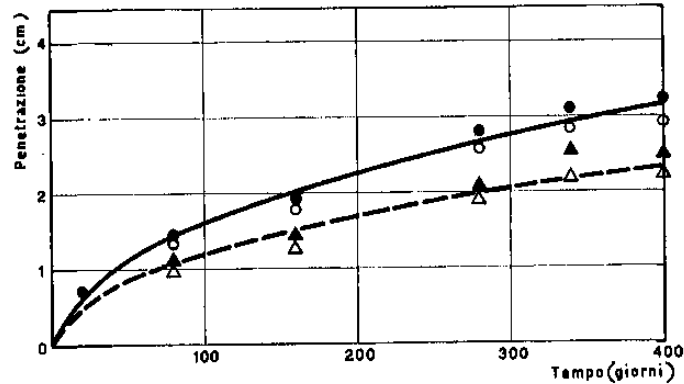
6 - Penetrazione dei cloruri nei calcestruzzi confezionati con cemento pozzolanico.

— non vibrato
 --- vibrato
 ● ▲ 80 g/l.
 ○ △ 30 g/l.



5 - Penetrazione dei cloruri nei calcestruzzi confezionati con cemento di altoforno.

— non vibrato
 --- vibrato
 ● ▲ 80 g/l.
 ○ △ 30 g/l.



7 - Penetrazione dei cloruri nei calcestruzzi confezionati con cemento pozzolanico « S.R.C. ».

— non vibrato
 --- vibrato
 ● ▲ 80 g/l.
 ○ △ 30 g/l.

cati gli andamenti della penetrazione dei cloruri nei due tipi di calcestruzzo, vibrato e non, preparati con lo stesso cemento.

Le curve mostrate nelle figure sono state calcolate teoricamente ammettendo che la penetrazione dei cloruri nel calcestruzzo sia governata dalle leggi di Fick sulla diffusione:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1); \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

dove J è il flusso dei cloruri, D il coefficiente di diffusione, C la concentrazione degli ioni, t il tempo e x la direzione di diffusione.

In letteratura sono riportate diverse soluzioni delle due equazioni differenziali per un flusso non stazionario che avviene in determinate condizioni limiti. Queste nel particolare caso in esame sono:

1) la penetrazione dei cloruri avviene in un provino la cui dimensione nella direzione della diffusione è talmente grande che, durante le osservazioni sperimentali, gli ioni non attraversano il provino in tutta la sua lunghezza; il calcestruzzo, in altre parole, può essere considerato, agli effetti della diffusione, come un solido semi-infinito;

2) la concentrazione C_s degli ioni sulla superficie del provino a contatto con la soluzione si mantiene costante durante tutto l'intero processo di diffusione; si può quindi porre $C = C_s$ per $x = 0$;

3) la concentrazione dei cloruri è nulla in tutto il provino prima che abbia inizio la diffusione; cioè $C = 0$ per $t = 0$. Con queste condizioni limiti dalle equazioni (1) e (2) si ottiene [3] la seguente relazione:

$$\frac{C}{C_s} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\lambda = x/2\sqrt{Dt}} \frac{-\lambda^2}{e^{-\lambda^2}} d\lambda \quad (3)$$

ponendo nell'equazione (3) $C = 0$ e risolvendo l'integrale si ottiene:

$$x' = 4 \sqrt{Dt'} \quad (4)$$

dove x' è la distanza, al tempo t' , tra la superficie del provino in contatto con la soluzione ed il fronte di avanzamento dei cloruri ($C = 0$).

Nella tabella 4 sono riportati i valori di D , in $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$, calcolati mediante la (4) dalla media dei valori di x' relativi alle due concentrazioni saline. Le curve delle figg. da 4 a 7 esprimono graficamente la equazione analitica (4). Il fatto che i punti sperimentali giacciono lungo le curve calcolate teoricamente conferma che la penetrazione dei cloruri avviene mediante un processo governato dalla diffusione degli ioni nel calcestruzzo.

In realtà i punti sperimentali relativi alle soluzioni saline più concentrate, presentano valori di x' leggermente maggiori di quelli che si riferiscono alle soluzioni più diluite. Si possono avanzare due ipotesi per la spiegazione di questo fenomeno: il coefficiente di diffusione aumenta con la concentrazione del sale, nell'intervallo qui sperimentato; oppure il valore di x' è stato sperimentalmente sottovalutato, con un errore sistematico tanto maggiore quanto meno netta era la variazione cromatica lungo il provino, quanto minore, cioè, era il gradiente di concentrazione attraverso il fronte di avanzamento dei cloruri. Quest'errore potrebbe essere paragonato a quello che si commette nelle titolazioni in chimica analitica quando, con lo stesso indicatore cromatico e la stessa soluzione da analizzare, il viraggio di colore viene apprezzato con un errore tanto maggiore ed in modo tanto meno netto, quanto più diluita è la soluzione a titolo noto.

Dall'esame dei valori dei coefficienti di diffusione (tabella 4) e delle curve riportate nelle figg. da 4 a 7 si possono fare le seguenti osservazioni.

La penetrazione dei cloruri procede con una velocità decrescente nel tempo. Nel caso del calcestruzzo vibrato preparato con cemento ad alta resistenza chimica « a.r.c. », per esempio, il coefficiente di diffusione è $1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$: la profondità di penetrazione che è poco più di 2 cm dopo 1 anno di contatto tra il provino e la soluzione salina, sarà di 4 cm dopo circa 3 anni e di 10 cm dopo ben 20 anni.

Per lo stesso tipo di cemento, il calcestruzzo più compatto, preparato con un minor quantitativo di acqua e vibrato, offre una maggiore resistenza alla penetrazione del sale. I coefficienti di diffusione di tutti i calcestruzzi vibrati risultano infatti circa la

Coefficiente di diffusione dei calcestruzzi

Tipo di calcestruzzo	Tipo di cemento	D ($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$)
non vibrato	portland	$3,3 \cdot 10^{-8}$
vibrato	portland	$1,7 \cdot 10^{-8}$
non vibrato	d'altoforno	$2,1 \cdot 10^{-8}$
vibrato	d'altoforno	$1,1 \cdot 10^{-8}$
non vibrato	pozzolanico	$2,3 \cdot 10^{-8}$
vibrato	pozzolanico	$1,1 \cdot 10^{-8}$
non vibrato	pozzolanico a.r.c.	$1,8 \cdot 10^{-8}$
vibrato	pozzolanico a.r.c.	$1,0 \cdot 10^{-8}$

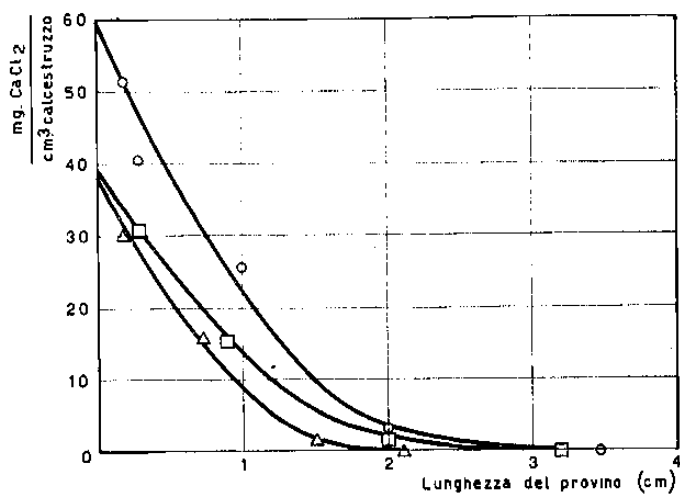
metà di quelli corrispondenti ai manufatti non vibrati. Questi risultati, del resto prevedibili, confermano quelli di Ost e Monfore [4], secondo i quali minore è il rapporto acqua/cemento, minore è la permeabilità al cloruro e migliore è la protezione dei ferri affogati nel calcestruzzo.

Tra i quattro tipi di cemento presi in considerazione, quello di tipo portland è il meno idoneo alla confezione di un calcestruzzo che si opponga alla penetrazione degli ioni di cloruro. L'aggiunta della pozzolana o della loppa d'altoforno al cemento portland diminuisce apprezzabilmente la diffusione del sale nei corrispondenti calcestruzzi, provocando una diminuzione di D superiore al 30%. Particolarmente efficace si è rivelata, a tal fine, l'aggiunta di una pozzolana ad alto contenuto di silice reattiva: in tal caso il coefficiente di diffusione diminuisce di oltre il 40%.

Raddoppiando la concentrazione della soluzione in contatto con il calcestruzzo, la zona del provino attraversata dallo ione cloruro non varia apprezzabilmente. Tuttavia la quantità di sale che penetra all'interno del calcestruzzo è maggiore nei provini bagnati dalla soluzione più concentrata. Ciò è deducibile dall'equazione (1) in quanto il flusso J aumenta, a parità di D , con l'aumentare del gradiente di concentrazione $-dC/dx$. Questa conclusione è confermata dai risultati riportati nel diagramma della fig. 8, dove sull'ordinata è indicata la concentrazione C del sale, espresso in $\text{mg di CaCl}_2/\text{cm}^3$ di calcestruzzo, e sull'ascissa la distanza x dalla superficie del provino bagnata dalla soluzione di cloruro di calcio. Come è facilmente deducibile dalla equazione (5)

$$Q = S \int_0^t J dt = S \int_0^{x'} C dx \quad (5)$$

la quantità totale di cloruro di calcio Q penetrata al tempo t è eguale alla superficie S della sezione circolare del provino per l'area delimitata dalla cur-



8 - Concentrazione del cloruri (espressa in mg $\text{CaCl}_2/\text{cm}^3$ di calcestruzzo) in funzione della lunghezza del provino. Tempo di contatto: 340 giorni. Calcestruzzi vibrati.

○ cemento Portland; CaCl_2 80 g/l.
 □ cemento Portland; CaCl_2 30 g/l.
 △ cemento a.r.c. CaCl_2 30 g/l.

va C in funzione di x della fig. 8. Si può osservare che, per lo stesso tipo di calcestruzzo, quest'area è molto maggiore per il provino bagnato dalla soluzione più concentrata. Il confronto tra le aree relative ai calcestruzzi confezionati con cemento portland e con cemento pozzolanico « a.r.c. » mostra che nel primo è maggiore non solo la distanza massima di penetrazione dello ione Cl^- ma anche la quantità totale di sale penetrato all'interno del calcestruzzo. I risultati delle determinazioni di porosità, riportati in tabella 3, indicano che, per lo stesso tipo di cemento, i provini di calcestruzzo sottoposti a vibrazione risultano meno porosi di quelli confezionati senza vibrazione. Ciò spiega la maggiore velocità di penetrazione degli ioni cloruro nei provini non vibrati e confezionati con un maggior rapporto acqua/cemento. Tuttavia, l'esame dei dati relativi ai calcestruzzi preparati secondo le stesse modalità, ma con diversi tipi di cemento, indica che la porosità del materiale non è l'unico fattore che determina la velocità di penetrazione degli ioni, in quanto i calcestruzzi ottenuti con i due cementi pozzolanici e con il cemento d'alto forno offrono la massima resistenza al flusso salino, sebbene risultino i più porosi (tabella 3).

Mediante l'analisi ai raggi X, effettuata sui campioni attraversati dal cloruro, non si sono riscontrati cloroalluminati (o cloroferriti) di calcio idrati, eventualmente formati per azione del CaCl_2 sugli alluminati idrati, sui ferriti o sui loro sali complessi presenti tra i prodotti di idratazione del cemento. D'altra parte questa reazione non giustificherebbe la diminuzione di velocità nella diffusione dei clo-

ruri riscontrata nei provini preparati con cemento « a.r.c. » in quanto in questo legante il contenuto in alluminio e in ossido ferrico è ovviamente minore che non nel cemento portland.

È probabile, invece, che nei cementi con aggiunta la minore diffusione dei cloruri sia attribuibile all'« adsorbimento » primario degli ioni Ca^{++} ed a quello secondario degli ioni Cl^- da parte dei materiali suindicati o da parte dei prodotti di combinazione di questi con la calce d'idrolisi [5]. In assenza di un gradiente di potenziale elettrico non esiste alcuna separazione macroscopica di carica elettrica e deve quindi valere, per la diffusione di un elettrolita binario, la seguente relazione:

$$Z_+ J_+ + Z_- J_- = 0 \quad (6)$$

dove J_+ e J_- sono i flussi molari del catione e dell'anione di valenza rispettivamente Z_+ e Z_- . Se l'elettrolita è il CaCl_2 , la (6) diventa:

$${}^2J_{\text{Ca}^{++}} = J_{\text{Cl}^-} \quad (7)$$

Secondo questa equazione la diffusione di uno ione Ca^{++} avviene contemporaneamente a quella di due

TABELLA 5
 Effetto di vernici al silicone ed all'olio di lino cotto sulla penetrazione degli ioni cloruro nel calcestruzzo

Vernice	Tipo di cemento	Tipo di calcestruzzo	Concentrazione (% CaCl_2) della soluzione	Tempo di contatto (giorni)	Penetrazione (cm)
nessuna	portland	vibrato	3	160	1,8
nessuna	»	vibrato	8	160	1,9
olio di lino	»	vibrato	3	160	0,0
olio di lino	»	vibrato	8	160	0,0
nessuna	»	non vibrato	3	160	2,3
nessuna	»	non vibrato	8	160	2,6
olio di lino	»	non vibrato	3	160	0,0
olio di lino	»	non vibrato	8	160	0,0
nessuna	»	vibrato	3	280	2,4
nessuna	»	vibrato	8	280	2,8
olio di lino	»	vibrato	3	280	0,0
olio di lino	»	vibrato	8	280	0,0
silicone	»	vibrato	8	280	3,0
nessuna	»	non vibrato	3	280	3,4
nessuna	»	non vibrato	8	280	3,9
olio di lino	»	non vibrato	3	280	0,0
olio di lino	»	non vibrato	8	280	0,0
silicone	»	non vibrato	8	280	3,7
nessuna	»	vibrato	3	340	2,7
nessuna	»	vibrato	8	340	3,1
olio di lino	»	vibrato	3	340	0,0
olio di lino	»	vibrato	8	340	0,0
nessuna	»	non vibrato	3	340	3,7
nessuna	»	non vibrato	8	340	4,2
olio di lino	»	non vibrato	3	340	0,0
olio di lino	»	non vibrato	8	340	0,0
nessuna	pozzolanico	vibrato	3	340	2,1
nessuna	»	vibrato	8	340	2,4
olio di lino	»	vibrato	3	340	0,0
olio di lino	»	vibrato	8	340	0,0
silicone	»	vibrato	3	340	2,1

ioni Cl^- , e quindi il rallentamento della velocità di diffusione del catione, causata dall' "adsorbimento" da parte dei prodotti presenti in un calcestruzzo, provoca una diminuzione della velocità di penetrazione dello ione cloruro.

Il contenuto di acqua non combinata, determinato portando a peso costante i campioni a 110°C , è risultato eguale nelle zone dei provini attraversati e non dagli ioni Cl^- . Ciò conferma che la penetrazione dei cloruri avviene non per introduzione di tutta la soluzione acquosa nel materiale di contatto, ma mediante la diffusione solo degli ioni nel calcestruzzo.

Il fatto che la penetrazione dei cloruri non dipenda dalla permeabilità all'acqua è dimostrato anche dalle prove effettuate sui provini di calcestruzzo verniciati con silicone o con olio di lino cotto. I provini verniciati con silicone risultano notevolmente meno permeabili all'acqua di quelli ricoperti con olio di lino cotto [6].

Tuttavia, il silicone non fa diminuire sostanzialmente la penetrazione dei cloruri, mentre l'olio di lino cotto si è rivelato un eccellente impermeabilizzante al flusso di questi ioni, come dimostrano i dati riportati nella tabella 5. Con quest'ultimo tipo di vernice, il cloruro non è penetrato affatto nei provini, indipendentemente dalle modalità di confezione del calcestruzzo, dalla concentrazione del sale nella soluzione e dal tempo di contatto. Si può quindi ritenere che anche la diffusione dei cloruri nei due tipi di vernice dipenda non dalla differente permea-

bilità all'acqua, ma dal diverso coefficiente di diffusione degli ioni nei due materiali organici.

Conclusioni

La cinetica di penetrazione degli ioni cloruro è governata dal processo di diffusione secondo le leggi di Fick. L'aumento della concentrazione della soluzione di CaCl_2 non fa variare sostanzialmente la profondità di avanzamento degli ioni Cl^- nel calcestruzzo, ma provoca un aumento del flusso ionico in conseguenza del maggior gradiente di concentrazione. Per lo stesso tipo di cemento, i calcestruzzi meno porosi, ottenuti per vibrazione dell'impasto confezionato con un minor quantitativo di acqua, presentano un minor coefficiente di diffusione. La porosità del manufatto cementizio, tuttavia, non è l'unico fattore che controlla la velocità di penetrazione degli ioni, in quanto i calcestruzzi confezionati con cemento pozzolanico o d'altoforno, pur essendo risultati più porosi di quelli preparati con cemento portland, hanno presentato un coefficiente di diffusione del Cl^- sensibilmente minore.

I provini di calcestruzzo rivestiti con vernice all'olio di lino cotto sono risultati assolutamente impermeabili agli ioni Cl^- indipendentemente dal tipo di cementi impiegati e dalle modalità di confezionamento del manufatto.

Istituto di Chimica Applicata ed Industriale - Facoltà di Ingegneria - Università di Roma - ottobre, 1970.

Istituto di Chimica Applicata e di Metallurgia - Facoltà di Ingegneria - Università di Cagliari - ottobre, 1970.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Effects of De-Icing Chemicals on Structures, A Symposium Highway Research Board, Bulletin 323, National Academy of Sciences - National Research Council - Washington, D.C. 1962.
- [2] R. TURRIZIANI: The Chemistry of Cements, vol. II, pag. 69, edito da H.F.W. Taylor. Academic Press. London and New York (1964).
- [3] W. D. KINGERY: Introduction to Ceramics, pg. 221, John Wiley & Sons, Inc., New York-London (1960).

- [4] B. Osì e G. E. MONFORE: Penetration of Chloride into Concrete, Journal of the PCA Research and Development Laboratories, 8, No. 1, 46-52 (1966).
- [5] M. COLLEPARDI e A. MARCIALIS: Dati non pubblicati.
- [6] M. J. SNYDER: Protective coatings to prevent deterioration of concrete by de-icing chemicals, Highway Research Board, research program report 16, National Academy of Sciences - National Research Council (1965).

◆ Si è studiato l'influenza del tipo di cemento e delle modalità di confezione del manufatto cementizio sulla velocità di penetrazione dello ione cloruro nel calcestruzzo messo in contatto con una soluzione di CaCl_2 . Si è dimostrato che il processo è governato dalla diffusione degli ioni secondo le leggi di Fick. Il coefficiente di diffusione è minore nei calcestruzzi vibrati e preparati con una minore quantità di acqua. Esso diminuisce per aggiunta di pozzolana o di loppa d'altoforno al cemento portland, sebbene i calcestruzzi così ottenuti siano più porosi. Il rivestimento del calcestruzzo con vernice all'olio di lino cotto impedisce assolutamente la penetrazione del cloruro.

◆ On a étudié l'influence du type de ciment et des modalités de preparation du béton sur la vitesse de pénétration de l'ion chlorure dans le béton en contact avec une solution de CaCl_2 . On a démontré que la pénétration dépend de la diffusion des ions selon les lois de Fick. Le coefficient de diffusion est plus petit dans les bétons vibrés préparés avec une quantité d'eau inférieure. Il diminue si l'on ajoute au ciment portland de la pouzzolane ou du laitier de haut fourneau, quoique les bétons ainsi obtenus soient plus poreux. Un revêtement de vernis à l'huile de lin cuit empêche absolument la pénétration du chlorure dans le béton.

◆ The influence of the type of cement and of the procedure of preparation of the concrete on the penetration rate of chloride ion into the concrete conditioned with a CaCl_2 solution were investigated. Evidence was brought that the process is controlled by the ion diffusion according to Fick's laws. The diffusion coefficient is smaller for the concretes submitted to vibration and prepared with smaller amounts of water. It decreases on addition of pozzolana or blast furnace slag to the portland cement, although the concretes obtained in this way are more porous. The linseed oil coating of the concrete prevents the chloride from penetrating the latter.

◆ Es wurden den Einfluss von Zement-typ und Zementmortalanweisen auf die Eindringengeschwindigkeit des Cl^- -ion in einem mit einer CaCl_2 -Lösung in Berührung gebrachten Beton erersucht. Es wurde gezeigt, dass das Eindringenvorgang die Ionendiffusion das Ficksche Gesetz folgt. Der Diffusionskoeffizient ist niedriger bei geschwungenen und wenig Wasser enthaltenden Betonen, und steigt durch Pozzolan-und Hochofenschlacken-Zasatz, trotzdem die so hergestellten Betonen poröser sind. Ein Überzug von Leinöllack verhindert völlig das Eindringen von Cl^- -Ionen.