

MARIO COLLEPARDI - Istituto Chimica applicata ed Industriale - Università di Roma
SILVIO MAURO GUELLA - Mac Master Builders - Treviso
MICHELE VALENTE - Mac Master Builders - Treviso

**STUDIO
DEGLI ATTACCHI CHIMICI
DEL CALCESTRUZZO
CON PARTICOLARE RIFERIMENTO
ALL'AZIONE
DELL'ACQUA DEL MARE**

GIORNATE AICAP
SAN REMO - OTTOBRE 1975

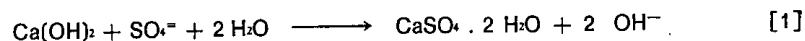
TEMA I
DURABILITA' DELLE STRUTTURE
E PATOLOGIA DEI DISSESTI

Relatore generale:
PROF. ING. FRANCO LEVI

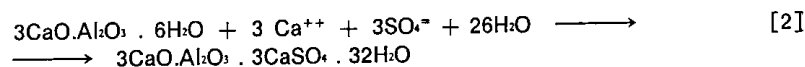
**STUDIO
DEGLI ATTACCHI CHIMICI
DEL CALCESTRUZZO
CON PARTICOLARE RIFERIMENTO
ALL' AZIONE
DELL'ACQUA DEL MARE**

Le cause di degradazione del calcestruzzo possono essere formalmente suddivise in cause di natura chimica, fisica o meccanica. I tipi più comuni di agenti chimici aggressivi naturali sono i sali solfatici, quelli magnesiaci, le acque ricche in anidride carbonica, ed i cloruri, l'azione corrosiva di questi ultimi essendo riservata più ai ferri del calcestruzzo armato che non al calcestruzzo stesso. Sono esclusi da queste considerazioni i liquidi di scarico industriale, acidi, alcalini, o contenenti composti organici ed inorganici, i quali per la loro azione specifica nei confronti del calcestruzzo debbono essere considerati caso per caso. In linea di massima, tuttavia, il contatto diretto del calcestruzzo con liquidi acidi è da evitare per la forte azione corrosiva indipendentemente dalla concentrazione e dalla forza degli acidi.

L'agente chimico aggressivo più diffuso è indubbiamente il solfato. Esso è presente sia nei terreni che nelle acque naturali, e quando la sua concentrazione supera il valore dello 0,1% occorre sempre prendere in seria considerazione la possibilità di progettare un calcestruzzo particolarmente durevole. L'azione aggressiva del solfato (SO_4^{2-}) si esplica sostanzialmente attraverso due reazioni: in entrambe si verifica un aumento di volume grazie alla trasformazione di un composto del cemento idratato in un altro di minor peso specifico e quindi più voluminoso. L'effetto è paragonabile a quello che si verifica durante la formazione di ghiaccio in un recipiente chiuso. La prima reazione consiste nella trasformazione dell'idrossido di calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, in gesso biidrato $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, secondo lo schema:

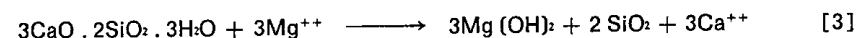


La seconda reazione riguarda la trasformazione degli alluminati idrati di calcio, per esempio il $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, o il $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, o il monosolfato di calcio idrato ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), in un sale complesso, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, noto con il nome di ettringite, o « bacillo del cemento » per la sua pericolosità:

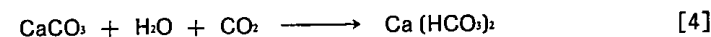


La seconda reazione è sensibilmente più pericolosa, sia perchè avviene con maggior aumento di volume, sia perchè può decorrere con acque meno ricche in solfato. Di solito il deterioramento di un calcestruzzo conservato in ambienti contenenti sali solfatici, quali alcuni terreni argillosi, le acque selenitose, le acque marine, le zone industriali inquinate da anidride solforosa, ecc., si manifesta inizialmente sotto forma di fessurazioni accompagnate da rigonfiamenti, e successivamente attraverso il distacco delle zone rigonfiate che può arrivare molto spesso a mettere a nudo le armature.

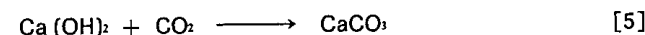
Anche i sali di magnesio presenti in acque che bagnano rocce dolomitiche, o alcuni prodotti industriali a base di magnesio, o ancora acque marine, ecc. sono aggressivi per i composti del calcestruzzo. Il loro meccanismo di azione è tuttavia molto più complesso di quello dei solfati ed al presente non del tutto noto in tutti i suoi aspetti. Si può affermare che l'azione distruttiva dei sali di magnesio, si manifesta non già attraverso un processo espansivo come quello dovuto ai solfati, ma piuttosto attraverso un indebolimento della struttura della parte legante presente nel conglomerato. La sua azione consiste sostanzialmente nella trasformazione di composti aventi caratteristiche leganti, quali il silicato di calcio idrato, $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, in altri composti, quali la silice, SiO_2 e l'idrossido di magnesio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, non dotati di caratteristiche leganti. Il meccanismo dell'azione del magnesio può essere così schematicamente semplificato:



Le acque contenenti anidride carbonica aggressiva, CO_2 , degradano il calcestruzzo in quanto trasformano il carbonato di calcio, CaCO_3 , sale relativamente insolubile in acqua, in bicarbonato di calcio, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, notevolmente più solubile e quindi facilmente dilavabile da acque correnti. La reazione può essere così schematizzata:



Il carbonato di calcio si forma nella pasta di cemento per reazione dell'idrossido con l'anidride carbonica secondo lo schema:



L'effetto dell'azione dell'anidride carbonica secondo la reazione [4] si manifesta attraverso un aumento di porosità, che rende ancor più aggredibile il calcestruzzo anche da parte di altri agenti aggressivi, e provoca, inoltre, una diminuzione di resistenza meccanica. L'effetto può essere praticamente annullato mediante l'impiego di cementi pozzolanici in quanto l'idrossido di calcio, che si produce per idratazione nel cemento, si combina con la silice reattiva della pozzolana per essere trasformato in un silicato di calcio insolubile e quindi non più dilavabile dalle acque aggressive per anidride carbonica.

Un pericoloso agente aggressivo nei confronti del calcestruzzo armato è il cloruro, che può provocare la corrosione delle armature attraverso un'azione depassivante del ferro. Sebbene il calcestruzzo non sia in generale aggredito dai

cloruri, tuttavia, è attraverso una corretta progettazione del calcestruzzo che si può ridurre il pericolo di corrosione dei ferri. I fenomeni di corrosione provocati dalla presenza di cloruri sono particolarmente evidenti sia nelle strutture a contatto con acqua marina, molto ricca in cloruro, sia in quelle destinate ad opere della rete autostradale, quali ponti, cavalcavia, condotte per il drenaggio, ecc., dove è molto diffuso l'impiego del cloruro quale agente anti-ghiaccio. Nel seguito sono descritti i risultati sperimentali ottenuti in un lavoro che ha avuto lo scopo di esaminare l'effetto di due (solfato e cloruro) dei quattro menzionati agenti aggressivi nei confronti del calcestruzzo.

PARTE SPERIMENTALE

a) Materiali e metodi di misura

Sono stati preparati nove tipi di calcestruzzo differenti per il tipo di cemento, per il rapporto acqua/cemento e per la presenza o meno di additivi. Le composizioni e le caratteristiche dei conglomerati cementizi sono riportate in Tabella 1, quelle dei cementi (Portland, pozzolanico, altoforno) sono illustrate in Tabella 2. Come inerti sono stati utilizzati una sabbia con diametro massimo di 5 mm ed una ghiaia con diametro massimo di 15 mm. Come additivi sono stati impiegati il Pozzolith 100 N, riduttore di acqua libera, ed il Rheomac, additivo per calcestruzzi « reoplastici », conglomerati nei quali aumentano, in modo eccezionale, la fluidità, la plasticità, la coesione allo stato fresco, e la resistenza meccanica oltre che l'impermeabilità allo stato indurito. Con il secondo additivo si è realizzata una riduzione molto forte dell'acqua di impasto (circa il 25%) pur ottenendo calcestruzzi che per la loro eccezionale lavorabilità (20 cm di abbassamento al cono) possono essere definiti autolivellanti, e che quindi possono essere messi in opera senza ricorrere ad alcun sistema di compattazione. Nonostante il notevole aumento di lavorabilità allo stato fresco, il calcestruzzo con l'additivo reoplastico presenta resistenze meccaniche di gran lunga superiori a quelle del conglomerato non additivato.

Tabella 1 - CARATTERISTICHE DEI CALCESTRUZZI IMPIEGATI (350 Kg di cemento/m³)

Calcestruzzo N.	Tipo di cemento	Additivo: % rispetto al cemento	Acqua/Cemento	Lavorab. Slump (cm)	Resist. a compr. (Kg/cm ²) 28 gg.
1	Portland	—	0,58	10	442
2	Portland	0,2% Pozzolith	0,56	10	495
3	Portland	2,0% Rheomac	0,46	20	567
4	Pozzolanico	—	0,62	10	348
5	Pozzolanico	0,2% Pozzolith	0,60	10	420
6	Pozzolanico	2,0% Rheomac	0,46	19	458
7	Altoforno	—	0,60	10	341
8	Altoforno	0,2% Pozzolith	0,58	10	391
9	Altoforno	2,0% Rheomac	0,48	20	461

Tutti i calcestruzzi, dopo essere stati stagionati per 28 giorni a 20°C in ambiente saturo di vapore, sono stati immersi in acqua distillata ed in una soluzione salina al 2% di Na₂SO₄ e di NaCl. Sono state quindi misurate (a 20°C) la variazione dimensionale dei provini e la penetrazione dei cloruri in funzione del tempo di contatto con la soluzione aggressiva. I dettagli dei metodi sperimentali di misura sono stati descritti in precedenti lavori (1 - 3). Poichè, come è noto, per immersione in acqua normale si verifica un lieve rigonfiamento, alla variazione dimensionale dei provini immersi nella soluzione salina è stato sottratto l'aumento dimensionale dei provini conservati sotto acqua distillata per lo stesso periodo di tempo. I valori così risultanti, riportati nelle Fig. 1 - 3, sono in relazione con la produzione di ettringite e/o di gesso secondo le reazioni [1] e [2] precedentemente illustrate.

Parallelamente a questa serie di prove, alcuni campioni di pasta cementizia, preparati tutti a consistenza normale secondo le norme di accettazione sui leganti idraulici, sono stati prima stagionati per 28 giorni e quindi conservati nella soluzione salina nelle stesse condizioni sperimentali sopra descritte per i calcestruzzi.

I campioni di pasta di cemento sono stati periodicamente analizzati per diffrazione ai raggi X allo scopo di osservare la formazione di ettringite e di gesso.

Tabella 2/a - COMPOSIZIONE PERCENTUALE DEL CLINKER, DELLA POZZOLANA E DELLA LOPPA D'ALTOFORNO.

Composto	Clinker	Pozzolana	Loppa
CaO	67,25	9,0	38,5
SiO ₂	22,30	46,0	35,8
Al ₂ O ₃	4,47	15,4	10,6
Fe ₂ O ₃	2,68	10,7	0,8
MgO	1,29	5,0	8,4
K ₂ O	1,03	6,1	0,6
Na ₂ O	0,36	2,2	0,6
CaO libera	1,02	—	—
C ₂ S	65,5	—	—
C ₃ S	14,8	—	—
C ₄ A	7,5	—	—
C ₄ AF	8,0	—	—

Tabella 2/b - COMPOSIZIONE DEI CEMENTI IMPIEGATI (FINEZZA BLAINE circa 4000 cmq/g)

	Portland	Pozzolánico	Altoforno
Clinker	95,0	66,5	66,5
Gesso	5,0	3,5	3,5
Pozzolana	—	30,0	—
Loppa	—	—	30,0

b) Risultati e discussione

Le Fig. 1-3 mostrano la variazione dimensionale, in funzione del tempo, dei provini di calcestruzzo confezionati con i diversi tipi di legante. Si può osservare che, per lo stesso tipo di cemento, l'espansione dovuta all'attacco solfatico diminuisce fortemente al diminuire del rapporto acqua/cemento. D'altra parte, l'aggiunta degli additivi consente di confezionare calcestruzzi che, a parità di lavorabilità, presentano una porosità capillare sensibilmente inferiore. Ciò è dovuto sia al maggior grado di idratazione del cemento, sia alla minore quantità di acqua d'impasto (4). In particolare, nei calcestruzzi reoplastici, nei limiti delle condizioni sperimentali adottate nel presente lavoro, non si è osservata alcuna espansione per nessuno dei tre cementi impiegati. Ciò è confermato dai risultati dell'analisi ai raggi X dei campioni di pasta cementizia: a titolo di esempio in Fig. 4 sono mostrati i diagrammi di diffrazione del campione di cemento Portland idratato per 28 giorni con e senza aggiunta di additivi dopo 1 mese di immersione nella soluzione aggressiva. Nel campione privo di additivi, i riflessi a 9,73 e 5,61 Å, dovuti alla formazione del trisolfato di alluminio di calcio idrato, sono molto intensi. Gli stessi riflessi sono sensibilmente meno intensi nel campione contenente l'additivo riduttore di acqua libera e sono praticamente assenti in quello contenente l'additivo per calcestruzzi reoplastici. Passando dal cemento Portland (Fig. 1) al cemento pozzolanico (Fig. 2), si osserva un'espansione sensibilmente minore e, parallelamente una diminuzione nella produzione di ettringite. Risultati analoghi sono ottenuti con i provini preparati con cemento d'altoforno (Fig. 3).

La maggior resistenza all'attacco dell'acqua del mare da parte dei calcestruzzi confezionati con cemento d'altoforno e pozzolanico viene generalmente attribuita alla combinazione della calce d'idrolisi con la loppa e soprattutto con la pozzolana.

Nè si può trascurare che il contenuto di alluminati presenti in questi cementi è minore per l'aggiunta di pozzolana o di loppa al clinker di cemento Portland. Pertanto l'impiego di cemento pozzolanico o d'altoforno, unitamente all'aggiunta di un additivo riduttore di acqua libera, consente di preparare calcestruzzi eccezionalmente durevoli. Qualora, per avere buone resistenze meccaniche già alle brevi stagionature si desideri impiegare un cemento Portland l'aggiunta dell'additivo reoplastico consente di ottenere calcestruzzi egualmente durevoli (Fig. 1), oltre che di eccezionale lavorabilità (Tabella 1).

Nelle Fig. 5-7 è mostrata la penetrazione del cloruro dell'acqua del mare all'in-

terno dei diversi tipi di calcestruzzo in funzione del tempo. I dati indicano che a parità del rapporto acqua/cemento la penetrazione del cloruro è maggiore nel calcestruzzo preparato con cemento Portland che non in quelli confezionati con cemento pozzolanico o d'altoforno. Per lo stesso tipo di cemento la penetrazione diminuisce con il diminuire del rapporto acqua/cemento.

In precedenti lavori è stato mostrato che la cinetica di penetrazione del cloruro nel calcestruzzo procede secondo le leggi sulla diffusione di Fick (2,3,5).

$$J = -D \frac{\delta C}{\delta x} \quad [6]$$

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \quad [7]$$

dove J è il flusso dei cloruri, C è la concentrazione del Cl nel calcestruzzo, x è lo spessore di materiale attraversato nel tempo t, e D è il coefficiente di diffusione.

I dati sperimentali (2,3,5) hanno mostrato che lo spessore (x) di calcestruzzo penetrato aumenta secondo l'equazione:

$$x = 4 \sqrt{Dt} \quad [8]$$

dove x è misurato in cm, t in sec. e D in cm²/sec. I valori di D, calcolati per i calcestruzzi esaminati nel presente lavoro, sono mostrati in Tabella 3. I valori riguardanti i calcestruzzi con rapporti acqua/cemento di circa 0,6 sono in buon accordo con quelli ottenuti precedentemente utilizzando calcestruzzi analoghi ma più stagionati prima di essere messi a contatto con soluzioni di cloruro. In particolare, i valori ricavati in questo lavoro risultano praticamente coincidenti con quelli precedentemente ottenuti (2,5) se il conglomerato è quello preparato con cemento Portland, mentre risultano leggermente superiori per gli altri calcestruzzi. Ciò è spiegabile se si tiene conto della diversa stagionatura e del fatto che il cemento pozzolanico e quello d'altoforno presentano un più lento processo di indurimento. I valori di D ottenuti con i calcestruzzi contenenti additivi risultano minori, soprattutto se si usa l'additivo reoplastico. In quest'ultimo caso il coefficiente di diffusione D risulta circa il 30% di quello calcolato per il corrispondente calcestruzzo privo di additivo.

Questi dati dimostrano che i calcestruzzi confezionati con cemento pozzolanico e d'altoforno specialmente se additivati con un riduttore d'acqua libera e soprattutto con un additivo reoplastico presentano una resistenza notevolmente maggiore alla penetrazione dei cloruri. Per esempio, i calcestruzzi n. 1, 3 e 6 (Tabella 1) si comporteranno in modo molto diverso per quanto concerne il pericolo di corrosione delle armature: in base all'equazione [8] si può calcolare che per attraversare un copri ferro di 5 cm i cloruri impiegheranno 1,4 anni nel calcestruzzo normale, n. 1 confezionato con cemento Portland, 3,8 anni nel calcestruzzo reoplastico n. 3 preparato con lo stesso cemento, e 5,5 anni nel calcestruzzo reoplastico n. 6 confezionato con cemento pozzolanico.

Tabella 3 - COEFFICIENTE DI DIFFUSIONE (D) DEL CLORURO NEI CALCESTRUZZI.

Calcestruzzo N.	a/c	Cemento	D (cm ² /sec.)
1	0,58	Portland	3,5 · 10 ⁻⁸
2	0,56	Portland	2,8 · 10 ⁻⁸
3	0,46	Portland	1,3 · 10 ⁻⁸
4	0,62	Pozzolánico	2,8 · 10 ⁻⁸
5	0,60	Pozzolánico	2,3 · 10 ⁻⁸
6	0,46	Pozzolánico	0,9 · 10 ⁻⁸
7	0,60	Altoforno	2,8 · 10 ⁻⁸
8	0,58	Altoforno	2,4 · 10 ⁻⁸
9	0,48	Altoforno	1,0 · 10 ⁻⁸

CONCLUSIONI

I risultati sperimentali di questo lavoro dimostrano che per confezionare calcestruzzi resistenti all'azione aggressiva del solfato e del cloruro, ioni che sono presenti nell'acqua del mare, è preferibile usare cemento pozzolanico o d'altoforno in luogo del cemento Portland. Un ulteriore incremento della durevolezza dei manufatti cementizi può essere realizzata mediante l'aggiunta dell'additivo riduttore di acqua libera e soprattutto di quello reoplastico che consente di ridurre di circa il 25% l'acqua di impasto pur con un notevole incremento della lavorabilità del calcestruzzo fresco da 10 a 20 cm di slump. La riduzione nel rapporto acqua/cemento provoca una sensibile riduzione nella porosità del calcestruzzo (4) e ciò consente, quindi, di aumentare sensibilmente non solo le resistenze meccaniche (Tabella 1) ma anche la durevolezza, quest'ultima intesa come maggiore resistenza sia all'attacco solfatico nei confronti del calcestruzzo (Fig. 1 - 4) sia alla corrosione dei cloruri nei confronti delle armature (Fig. 5 - 7).

BIBLIOGRAFIA

- 1) V. Alunno Rossetti, G. Chiocchio, M. Collepardi: *Il Cemento*, 70, 23, (1973).
- 2) M. Collepardi, A. Marcialis, R. Turriziani: *Il Cemento*, 67, 157, (1970).
- 3) M. Collepardi, A. Marcialis, R. Turriziani: *Il Cemento*, 69, 143, (1972).
- 4) M. Collepardi, M.S. Guella e M. Valente: « Porosità, permeabilità e durabilità del calcestruzzo », memoria presentata in questo Congresso.
- 5) M. Collepardi, A. Marcialis, R. Turriziani: *Journal of the American Ceramic Society* 55, 534, (1972).

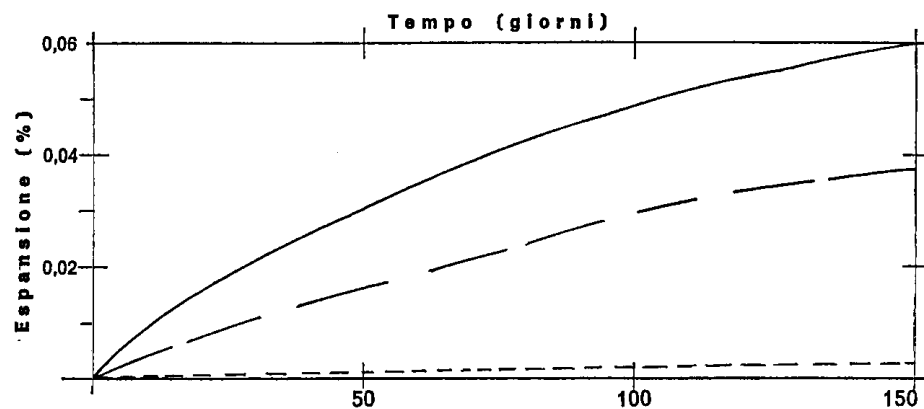


FIG. 1 - Espansione del calcestruzzo confezionato con cemento Portland in funzione del tempo di immersione nella soluzione aggressiva.

————— senza additivo (a/c = 0,58)
 ——— con Pozzolith (a/c = 0,56)
 - - - - - con Rheomac (a/c = 0,46)

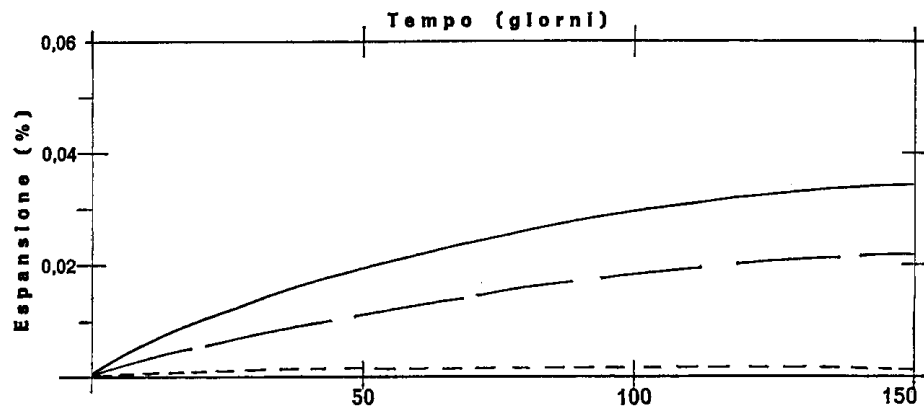


FIG. 2 - Espansione del calcestruzzo confezionato con cemento pozzolanico in funzione del tempo di immersione nella soluzione aggressiva.

————— senza additivo (a/c = 0,62)
 ——— con Pozzolith (a/c = 0,60)
 - - - - - con Rheomac (a/c = 0,46)

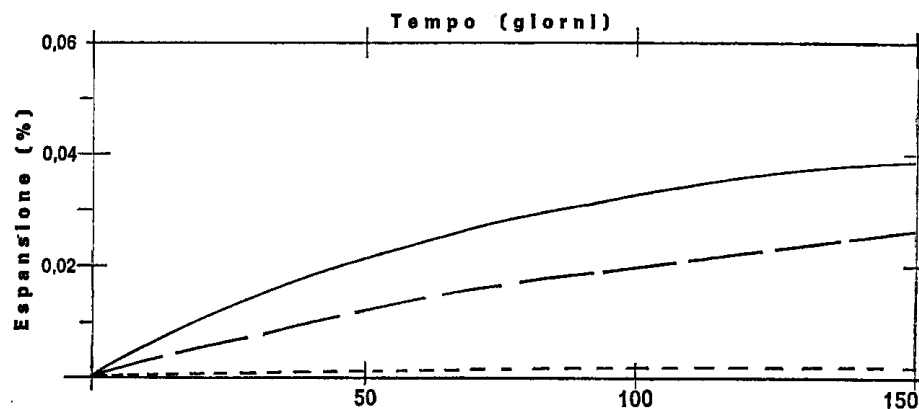


FIG. 3 - Espansione del calcestruzzo confezionato con cemento d'alto forno in funzione del tempo di immersione nella soluzione aggressiva.

————— senza additivo (a/c = 0,60)
 ——— con Pozzolith (a/c = 0,58)
 - - - - - con Rheomac (a/c = 0,48)

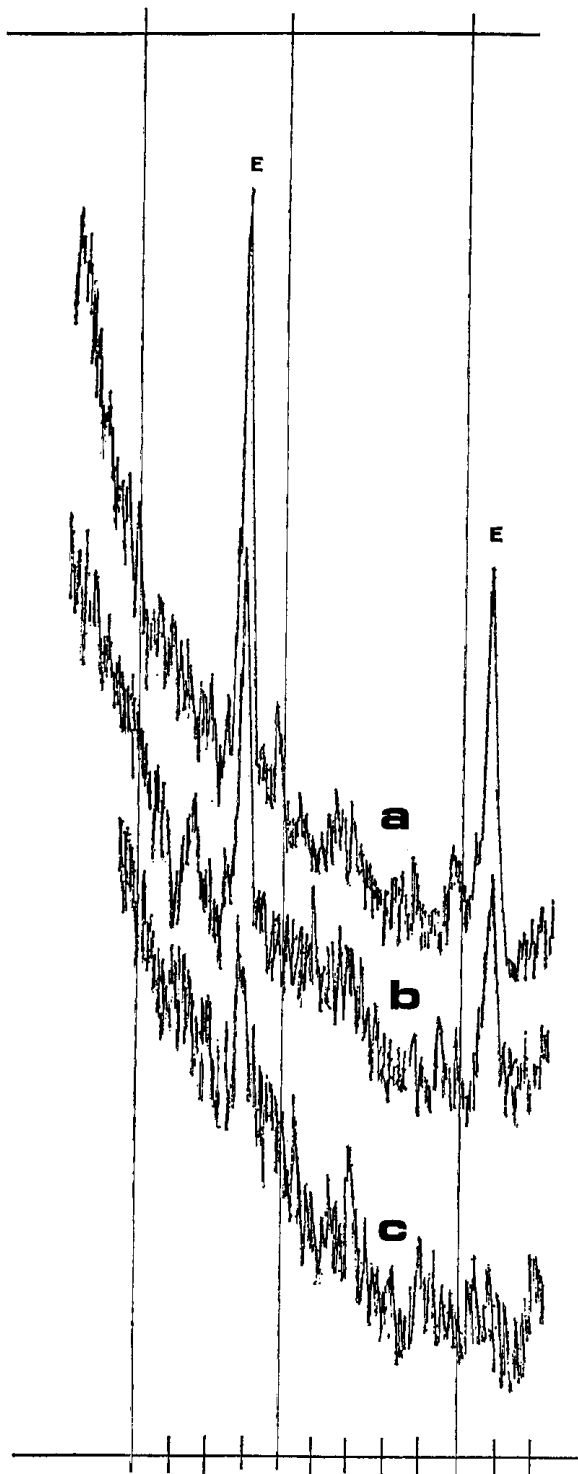


FIG. 4 - Diffratogrammi ai raggi X su paste di cemento Portland non additivato (a), contenente Pozzolith (b) e Rheomac (c). E = ettringite

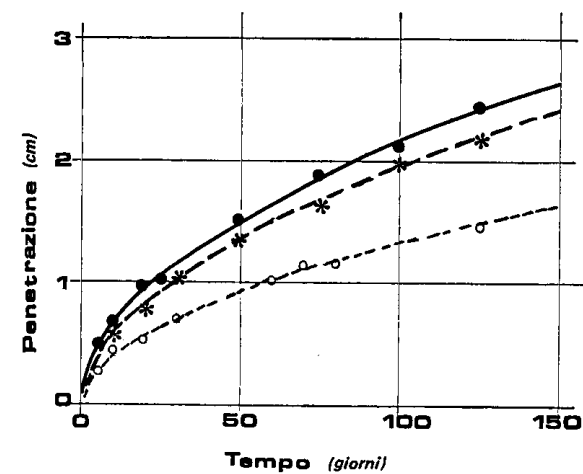


FIG. 5 - Penetrazione del cloruro nel calcestruzzo confezionato con cemento Portland, senza additivo (●), con Pozzolith (*) e con Rheomac (○).

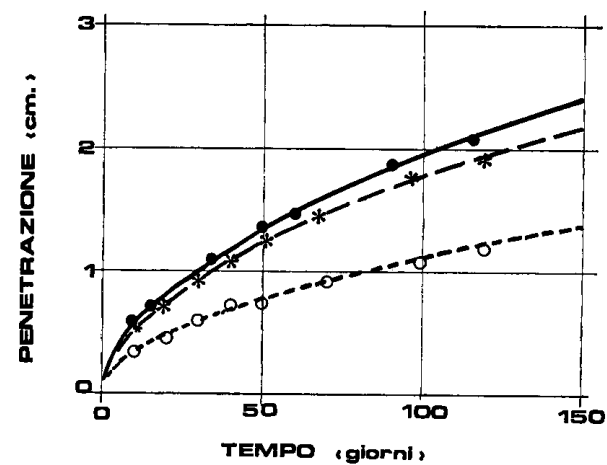


FIG. 6 - Penetrazione del cloruro nel calcestruzzo confezionato con cemento pozzolanico, senza additivo (●), con Pozzolith (*) e con Rheomac (○).

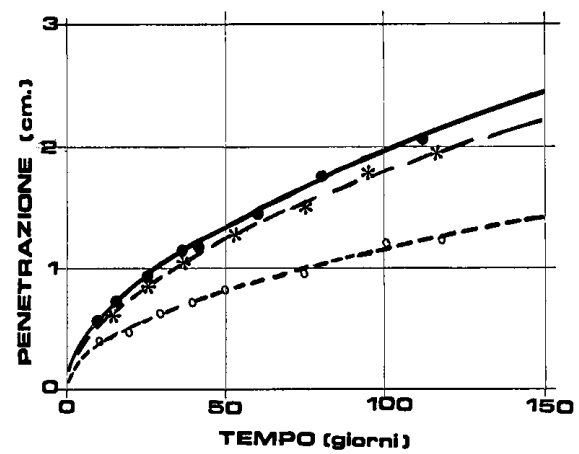


FIG. 7 - Penetrazione del cloruro nel calcestruzzo confezionato con cemento d'alto forno, senza additivo (●), con Pozzolith (*) e con Rheomac (O).