

# Impiego del nitrato di calcio come additivo accelerante dei cementi di miscela

Silvia Collepardi<sup>1</sup>, Mario Collepardi<sup>1</sup>, Roberto Troli<sup>1</sup> e Wolfram Franke<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ENCO, Ponzano Veneto, Italia

<sup>2</sup>YARA, Porsgrunn, Norvegia

## Introduzione

E' noto che I sali di nitrato sono impiegati per accelerare l'idratazione alle brevi stagionature del cemento Portland soprattutto alle basse temperature (1,2). Lo scopo di questo lavoro è quello di valutare se il nitrato di calcio (CN) agisce da additivo accelerante anche per i cementi di miscela dove una parte del cemento Portland è parzialmente sostituito da loppa d'altoforno, cenere volante o carbonato di calcio. A causa di questa sostituzione la presa e l'indurimento alle brevi stagionature sono ritardati rispetto al cemento Portland. Questo ritardo diventa un inconveniente operativo, soprattutto nei climi invernali, nella produzione dei pavimenti industriali in calcestruzzo se si vuole impiegare un cemento d'altoforno o un cemento pozzolanico. Questo problema impedisce l'impiego in climi freddi dei cementi con loppa o cenere volante per contrastare il rischio di reazione alcali silice (ASR) nei pavimenti industriali in calcestruzzo (3).. Se il CN potesse accelerare l'indurimento alle brevi stagionature anche in climi freddi dei calcestruzzi prodotti con cementi alla loppa o alla cenere volante il rischio di degrado da ASR diverrebbe trascurabile. Inoltre, nei pavimenti industriali all'aperto esposti in servizio all'azione dei sali disgelanti a base di NaCl l'impiego dei cementi d'altoforno o pozzolanico ritarderebbe la penetrazione del cloruro e quindi la corrosione dei ferri di armatura (4).

## Parte sperimentale: materiali e metodi

Sono stati impiegati I seguenti cementi in accordo alla norma Europea EN 197-2:

- CEM I 52.5R: cement Portland;
- CEM III B 32.5 N: cement d'altoforno con 70% di loppa;
- CEM IV A 42.5 R: cement pozzolanico con 20% di cenere volante;
- CEM II A-LL 42.5 R cement Portland al calcare con 15% di calcare.

Sono stati impiegati due additivi commerciali:

- *Liquid CN*, prodotto da Yara in forma di una soluzione acquosa contenente il 50% di CN; questa soluzione è stata impiegata ad un dosaggio di 0-4-8% sulla massa del cemento per esaminare l'influenza del CN al 4% e 8 % sulla presa e sulla resistenza meccanica rispetto al calcestruzzo di riferimento senza additivo (CN = 0%).L'acqua dell'additivo Liquid CN è stata tenuta in conto nel calcolo dell'acqua di impasto e quindi del rapporto acqua/cemento.
- *Glenium Sky 690* prodotto da BASF, un superfluidificante a base di policarbossilato in soluzione acquosa (30%); questo additivo è stato impiegato a un dosaggio di circa 0.94 kg/m<sup>3</sup> a 20°C e di 0.80 kg/m<sup>3</sup> a 5°C in modo da produrre calcestruzzi alla stessa consistenza superfluida (slump = 220-240 mm) adottando un rapporto acqua/cemento di 0,55 in tutti calcestruzzi.

Due aggregati alluvionali sono stati impiegati con le seguenti caratteristiche granulometriche:

- sabbia (0-4 mm);
- ghiaia (4- 16 mm).

I calcestruzzi sono stati mescolati e stagionati alle temperature di 20°C o di 5°C. Nelle Tabelle 1 e 2 sono mostrate le composizioni dei calcestruzzi a 20°C e a 5°C.

In totale sono stati prodotti e caratterizzati 24 calcestruzzi che includevano 4 cementi, 3 dosaggi di additivo CN e 2 temperature di stagionatura. Su questi calcestruzzi sono stati misurati i valori di slump, dei tempi di inizio e fine presa (sulla malta ottenuta per setacciatura al vaglio di 4 mm in accordo al metodo EN 480/2), e le resistenze meccaniche a compressione da 1 a 28 giorni.

## Risultati

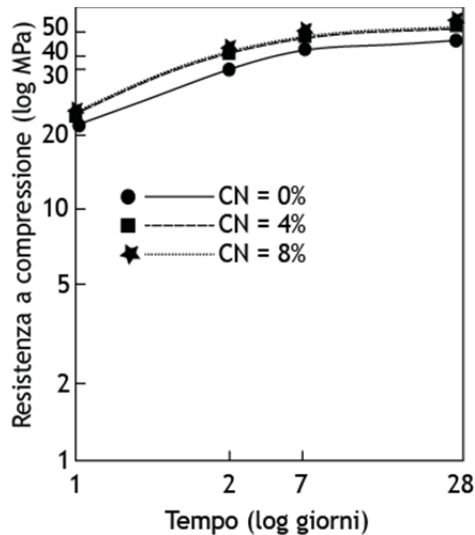
In Tabella 1 è mostrata l'influenza del CN sulla lavorabilità del calcestruzzo fresco a 20°C: lo slump non è modificato dalla presenza del CN. D'altra parte, il tempo di inizio e fine presa risulta diminuito di 1- 3 ore nei calcestruzzi con CN rispetto a quello di riferimento senza CN. L'effetto è maggiore nei calcestruzzi con cemento d'altoforno o pozzolanico.

*Tab.1. Composizione e tempi di presa di calcestruzzi a consistenza superfluida (slump = 220-240 mm) tutti con rapporto a/c di 0,55 (inclusa l'acqua dell'additivo CN) stagionati a 20°C*

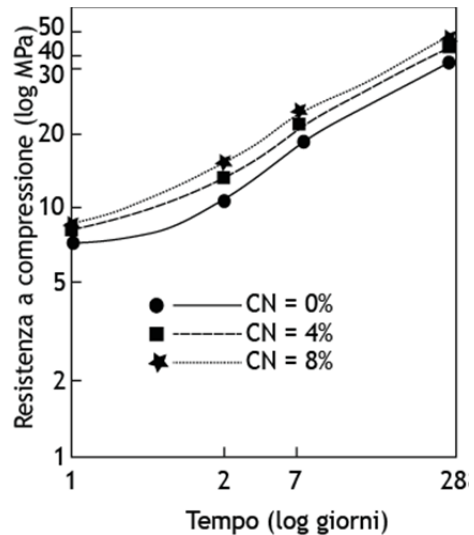
Mix	Cemento		Ghiaia 4-16 mm	Sabbia 0-4 mm	Acqua*	Superfluidificante	CN 50% in acqua	Tempo di presa (ora, min)	
	n°	Tipo						kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>
1	Cem I 52.5R (Portland)	321	952	1051	176	0.94	0,0	4h30'	6h15'
2		321	952	1050	169	0.94	12.8	3h10'	4h30'
3		320	950	1049	162	0.94	25.6	2h10'	3h05'
4	Cem III/A 32.5N (Loppa = 70%)	320	950	1049	175	0.94	0,0	5h40'	7h55'
5		320	949	1048	169	0.94	12.8	4h30'	6h00'
6		320	950	1049	162	0.94	25.6	3h00'	4h10'
7	Cem IV/A 42.5R (Cenere volante = 20%)	318	943	1042	171	0.93	0,0	6h00'	7h25'
8		317	940	1038	167	0.93	12.8	5h30'	6h15'
9		318	943	1041	161	0.93	25.6	3h50'	4h50'
10	Cem II/A-LL 42.5R (Calcare = 15%)	320	951	1050	175	0.94	0,0	4h30'	5h55'
11		319	945	1044	168	0.94	12.8	4h00'	5h10'
12		318	944	1042	161	0.94	25.6	2h30'	3h35'

\*Questi valori dell'acqua di impasto non includono l'acqua delle soluzioni di CN

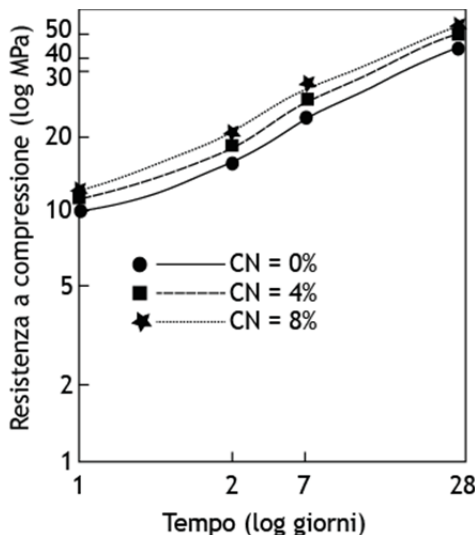
Le Fig. 1-4 mostrano l'influenza del CN sulla resistenza meccanica a compressione dei calcestruzzi stagionati a 20°C. L'aggiunta di CN fa aumentare la resistenza meccanica iniziale a 1-2 giorni per l'incremento della velocità di idratazione del cemento. Tuttavia l'effetto diventa trascurabile alle stagionature più lunghe.



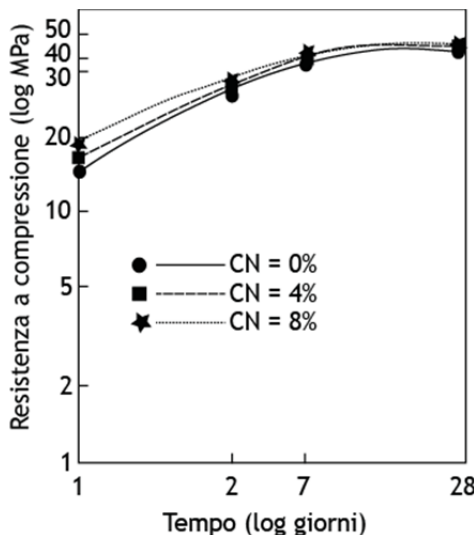
**Fig. 1. Influenza del CN (%) sulla resistenza a compressione di un calcestruzzo con cemento Portland (CEM 52.R) a 20°C**



**Fig. 2. Influenza del CN (%) sulla resistenza a compressione di un calcestruzzo con cemento d'altoforno (CEM III B 32.R) a 20°C**



**Fig. 3. Influenza del CN (%) sulla resistenza a compressione di un calcestruzzo con cemento pozzolanico (CEM IV A 42.R) a 20°C**



**Fig. 4. Influenza del CN (%) sulla resistenza a compressione di un calcestruzzo con cemento al calcare (CEM II A-LL 42.R) a 20°C**

La Tabella 2 mostra che a causa della più bassa temperatura (5°C) la velocità di idratazione dei cementi è consistentemente ridotta rispetto al comportamento a 20°C e quindi i tempi di presa senza CN di tutti i calcestruzzi sono fortemente allungati. L'aggiunta del 4% di CN riduce sensibilmente i

tempi di presa portandoli circa allo stesso valore di quelli registrati a 20°C e l'effetto è ancora maggiore se si impiega un dosaggio di 8% del CN. L'influenza del CN sulla riduzione dei tempi di presa rispetto al calcestruzzo di riferimento senza CN appare molto più evidente quando si impiega il cemento d'altoforno o pozzolanico.

Tab.2. Composizione e tempi di presa di calcestruzzi a consistenza superfluida (*slump* = 220-240 mm) tutti con rapporto a/c di 0,55 (inclusa l'acqua dell'additivo CN) stagionati a 5°C

Mix	Cemento		Ghiaia 4-16 mm	Sabbia 0-4 mm	Acqua*	Superfluidificante	CN 50% in acqua	Tempo di presa (ora, min)	
	n°	Tipo						kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>
1	Cem I 52.5R (Portland)	323	958	1058	177	0.80	0,0	7h00'	9h20'
2		322	955	1055	170	0.80	12.9	3h45'	5h45'
3		322	954	1054	163	0.80	25.7	3h35'	5h10'
4	Cem III/A 32.5N (Loppa = 70%)	321	953	1053	176	0.80	0,0	15h10'	19h45'
5		321	952	1051	169	0.80	12.8	5h00'	8h00'
6		320	950	1049	162	0.80	25.6	4h30'	7h30'
7	Cem IV/A 42.5R (Cenere volante = 20%)	318	945	1043	174	0.80	0,0	11h45'	15h05'
8		318	944	1042	167	0.80	12.7	7h00'	9h50'
9		318	944	1042	161	0.80	25.4	6h30'	9h00'
10	Cem II/A-LL 42.5R (Calcare = 15%)	321	954	1053	176	0.80	0,0	6h30'	9h15'
11		321	952	1051	169	0.80	12.8	4h30'	7h00'
12		321	953	1052	163	0.80	25.7	3h15'	5h25'

\*Questi valori dell'acqua di impasto non includono l'acqua della soluzione di CN

Le Fig. 5-8 mostrano l'influenza del CN sulla resistenza meccanica a compressione dei calcestruzzi alle basse temperature (5°C). La resistenza meccanica iniziale a 5°C risulta essere molto minore di quella registrata a 20°C nei calcestruzzi senza CN. Tuttavia, l'aggiunta del CN fa aumentare significativamente la resistenza meccanica alle brevi stagionature, ma l'effetto diventa trascurabile alle lunghe stagionature.

Tutti questi risultati indicano che il CN accelera sensibilmente l'idratazione dei cementi particolarmente alle basse temperature e quando si impiega il cemento d'altoforno o pozzolanico.

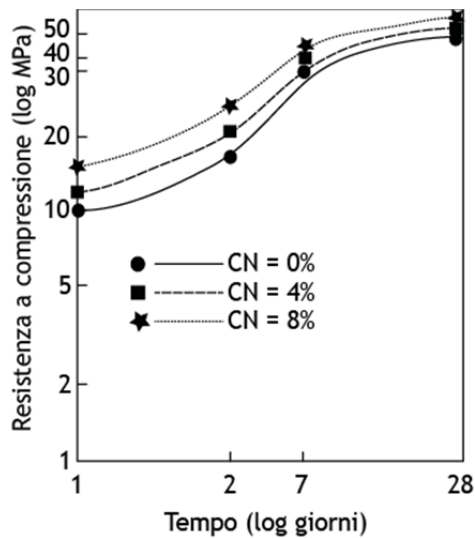


Fig. 5. Influenza del CN (%) sulla resistenza a compressione di un calcestruzzo con cemento Portland (CEM 52.R) a 5°C

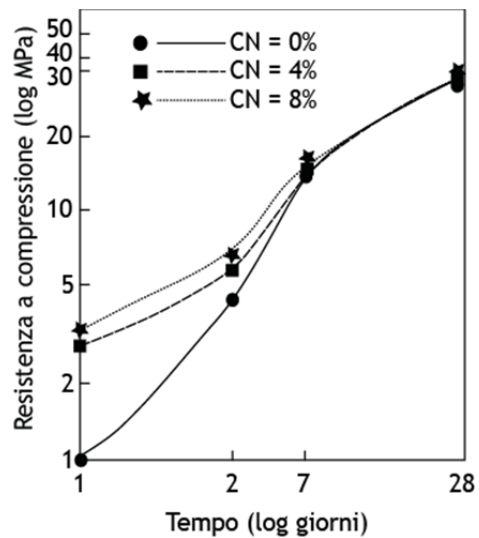


Fig. 6. Influenza del CN (%) sulla resistenza a compressione di un calcestruzzo con cemento d'altoforno (CEM III B 32.R) a 5°C

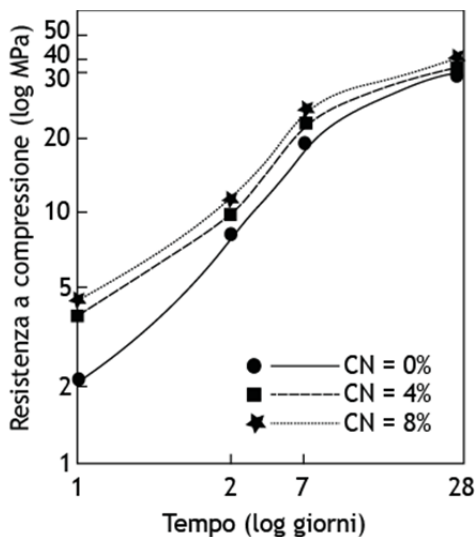


Fig. 7. Influenza del CN (%) sulla resistenza a compressione di un calcestruzzo con cemento pozzolanico (CEM IV A 42.R) a 5°C

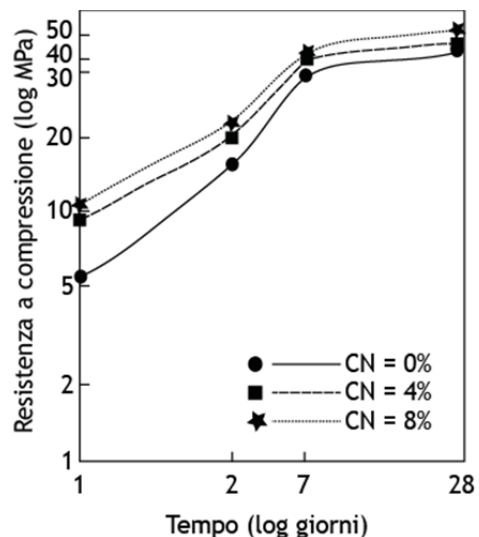


Fig. 8. Influenza del CN (%) sulla resistenza a compressione di un calcestruzzo con cemento al calcare (CEM II A-LL 42.R) a 5°C

## Conclusioni

Il nitrato di calcio si comporta come un eccellente additivo accelerante nella presa e nell'indurimento iniziale dei calcestruzzi alle basse temperature (5°C) particolarmente quando si impiega un cemento d'altoforno con 70% di loppa o un cemento pozzolanico con 20% di cenere

volante. Questo effetto può essere vantaggiosamente sfruttato impiegando, anche in inverno, il cemento d'altoforno o il cemento pozzolanico in presenza di nitrato di calcio per produrre calcestruzzi destinati ai pavimenti industriali con un rischio nullo o trascurabile di danno causato dalla reazione alcali-aggregato (ASR) o dalla penetrazione del cloruro nei pavimenti all'aperto esposti in inverno all'azione dei sali disgelanti a base di NaCl.

### **Bibliografia**

[1] H. Justness, and E.C. Nygaard, "Technical Nitrate as Set Accelerator for Cement at Low Temperatures", *Cement and Concrete Research*, 25, pp. 1766-1774, 1995.

[2] M. Collepari "Gli additivi per calcestruzzo. Come funzionano e come si impiegano", Tintoretto, Villorba, pp.83-84, 2012.

[3] M. Collepari, S. Collepari e R. Troli, "Il Nuovo Calcestruzzo" Tintoretto, Villorba, pp.175-176, 2009.

[4] M. Collepari, S. Collepari e R. Troli, "Il Nuovo Calcestruzzo" Tintoretto, Villorba, pp.161-168, 2009.