

**POROSITA'
PERMEABILITA'
E
DURABILITA'
DEL CALCESTRUZZO**

INTRODUZIONE

Qualunque sia il particolare tipo di aggressione chimica o fisica alla quale il calcestruzzo è sottoposto, la causa fondamentale della sua degradazione è rappresentata dalla permeabilità del calcestruzzo stesso. Questa a sua volta, dipende sia dalla cosiddetta porosità capillare, che si viene ad instaurare nella pasta cementizia che avvolge la sabbia e gli inerti grossi, sia dalla macroporosità derivante da una insufficiente costipazione del calcestruzzo stesso. Nella presente nota, nell'assunto che i calcestruzzi siano adeguatamente costipati in relazione alla loro lavorabilità, viene esaminato l'effetto di alcuni parametri (rapporto acqua/cemento e stagionatura) sulla microporosità capillare sulla permeabilità e quindi, indirettamente, sulla loro durevolezza.

CONSIDERAZIONI TEORICHE SULLA POROSITA' E SULLA PERMEABILITA' DELLA PASTA DI CEMENTO

La microporosità è una caratteristica del cosiddetto gel di cemento, cioè del prodotto della reazione tra l'acqua ed il cemento.

Secondo la teoria di Powers (1) nel gel di cemento sono presenti due categorie di pori: i pori del gel, di dimensione compresa tra 10 e 100 Å, ed i pori capillari di dimensione variabile da 100 Å a qualche micron. La maggior parte dei pori del gel hanno un diametro di 10-30 Å, non sono osservabili neppure con il microscopio elettronico, il loro volume e la loro dimensione sono valutabili solo indirettamente mediante misure di adsorbimento isotermico di un gas, per esempio azoto a -197°C (2). L'acqua contenuta nei pori del gel, presenta proprietà singolari rispetto all'acqua normale: una minor tensione di vapore, una più bassa temperatura di congelamento e una viscosità maggiore. Ciò dipende dal fatto che, per le piccole dimensioni dei pori, le molecole di acqua risentono delle forze di attrazione esercitate dalle pareti interne dei pori del gelo.

Comunicazione di:

*Prof. Dott. Mario Collepardi
Dott. Ing. Silvio Masro Guella
Dott. Ing. Michele Valente*

ATTI DELLE «GIORNATE A.I.C.A.P. 1975» - SANREMO, 2-4 OTTOBRE 1975
TEMA 1°: DURABILITA' DELLE STRUTTURE E PATOLOGIE DEI DISSESTI

**Porosità, permeabilità e durabilità del calcestruzzo
Rivestimenti protettivi del calcestruzzo contro aggressioni chimiche o fisico meccaniche particolarmente intense**

Estratto dal Notiziario A.I.C.A.P. n. 9 - Settembre 1976
Suppl. ordinario alla Rivista "L'Industria Italiana del Cemento" - Anno XLVI - Settembre 1976

I pori capillari sono di dimensione sensibilmente maggiore e visibili con il microscopio elettronico a scansione. A differenza dei pori del gel, essi, proprio per la loro maggiore dimensione sono in grado di far passare l'acqua nel manufatto indurito e contribuiscono inoltre negativamente alle resistenze meccaniche perchè costituiscono dei punti di innesco del processo di frattura della pasta cementizia. Per questo motivo ai fini pratici è solo la porosità capillare che interessa sia per la resistenza meccanica che per la permeabilità del calcestruzzo. I pori capillari sono dovuti in parte all'acqua che rimane libera, e che quindi non si combina con il cemento, ed in parte sono originati dalla contrazione che accompagna la reazione tra l'acqua ed il cemento. In altre parole, il gel di cemento che si produce durante l'idratazione non riesce ad occupare tutto lo spazio inizialmente occupato dall'acqua e dal cemento che ha reagito.

In Fig. 1 sono schematicamente mostrati i volumi dei componenti la pasta di cemento all'inizio, durante, ed alla fine dell'idratazione nell'ipotesi che il rapporto in peso acqua/cemento sia quello « corretto », cioè quello che è mediamente sufficiente per garantire la completa idratazione del cemento (0,42). Il volume iniziale del sistema è uguale a quello dell'acqua (42 litri) più quello del cemento (31,75 litri corrispondenti a 100 Kg.). Il volume di gel ottenibile dalla completa idratazione di 100 Kg di cemento è pari a 67,90 litri (3). Pertanto la differenza tra il volume iniziale (42 + 31,75 = 73,75 litri) e quello finale 67,90 litri rappresenta la porosità capillare (5,85 litri) che si troverà sotto forma di microcavità disseminata nella struttura del gelo quando tutto il cemento si è idratato.

Da un punto di vista pratico questa situazione è di scarso interesse, perchè non si arriverà mai ad idratare tutto il cemento per l'ostacolo frapposto alla diffusione dell'acqua da parte del gelo che avvolge i singoli granuli di cemento non ancora idratato.

Pertanto è più interessante notare la situazione che si realizza per una idratazione incompleta, per es. 50% di cemento idratato. In questo caso, come è mostrato in Fig. 1 oltre ai pori capillari veri e propri (2,925 litri), saranno presenti le cavità piene di acqua che non ha reagito (21 litri). Da un punto di vista pratico le due cavità, quelle vuote e quelle piene di acqua, avranno gli stessi effetti sia sulla resistenza meccanica, sia sulla permeabilità della pasta di cemento. Per questo motivo entrambe le cavità prendono il nome di pori capillari. A seconda delle condizioni ambientali esse risulteranno o piene di acqua (in ambienti umidi o sotto acqua) oppure vuote (ambienti asciutti).

Il volume in litri dei pori capillari, riferiti a 100 Kg di cemento impastati con 42 litri di acqua, è così calcolabile:

$$V_p = 5,85 \alpha + 42 (1 - \alpha) \quad [1]$$

dove 5,85 è la contrazione in litri che si verifica per idratazione completa di 100 Kg di cemento, e dove α è il grado di idratazione, cioè la frazione di cemento, o di acqua « corretta », che reagisce. Il termine $42 (1 - \alpha)$ rappresenta il volume in litri di pori capillari dovuti all'acqua non combinata con il cemento; il termine $5,85 \alpha$ indica il volume in litri di pori capillari dovuti alla contrazione del sistema che è tanto maggiore quanto più cemento reagisce.

Il rapporto acqua/cemento (a/c) impiegato nella pratica per confezionare i cal-

cestruzzi è quasi sempre molto maggiore di quello « corretto » (0,42). L'eccesso di acqua rispetto a quella che corrisponde al rapporto a/c di 0,42 ha il solo scopo di saturare gli inerti e fluidificare l'impasto per renderne più agevole la messa in opera. D'altra parte, tutta l'acqua eccedente quella che corrisponde al rapporto a/c = 0,42 rimarrà integralmente sotto forma di pori capillari il cui volume si sommerà a quello calcolato con la equazione [1]. Pertanto, per un rapporto a/c qualsiasi il volume di pori capillari riferiti a 100 Kg di cemento, diventa:

$$V_p = 5,85 \alpha + 42 (1 - \alpha) + \frac{a}{c} 100 - 42 = \frac{a}{c} 100 - \alpha 36,15 \quad [2]$$

Una relazione quantitativa tra i parametri a/c, α , porosità capillare V_p , e resistenza meccanica R è stata calcolata da Powers (4).

Essa si basa sul concetto del cosiddetto « rapporto gel/spazio » definito come il rapporto tra il volume (V) occupato dal gel ed il volume (V') a disposizione per il gel stesso. Quest'ultimo, a sua volta, è uguale al volume V realmente occupato dal gel più il volume V_p occupato dai pori capillari, e potenzialmente disponibile per il gel di cemento. Indicando con x il rapporto gel/spazio si ha per definizione:

$$x = \frac{V}{V'} = \frac{V}{V + V_p} \quad [3]$$

Riferendo il valore di V a 100 Kg di cemento si ottiene:

$$V = 67,90 \alpha \quad [4]$$

dove 67,90 è il volume di gel (Fig. 2) ricavabili dalla completa idratazione di 100 Kg di cemento.

Sostituendo la [4] e la [2] nella [3] si ottiene:

$$x = \frac{0,6790 \alpha}{0,3175 \alpha + a/c} \quad [5]$$

Dal valore del rapporto gel/spazio che può variare tra 0 e 1, dipendono le principali caratteristiche del calcestruzzo. Powers (4) ha verificato sperimentalmente che tra la resistenza meccanica a compressione (R) ed il rapporto gel/spazio (x) esiste la seguente relazione:

$$R = K x^2 \quad [6]$$

Il valore della costante K è circa 2400 Kg/cm², e rappresenta la resistenza meccanica del gel di cemento in assenza di pori capillari (x = 1). Anche la porosità del calcestruzzo adeguatamente costipato, privo cioè di macroporosità dovute ad insufficiente compattazione, dipende dal rapporto gel/spazio, tramite l'equazione [3].

La porosità capillare, e quindi la permeabilità del materiale, diminuiscono all'aumentare del rapporto gel/spazio. Per un valore di x = 1, la porosità capillare è nulla e la permeabilità del calcestruzzo diviene la minima possibile, cioè

uguale a quella del gel di cemento privo di pori capillari: circa 7.10-14 cm/sec. (3). Questo valore è diverso da zero perchè, come si è visto, il gel di cemento contiene i cosiddetti pori del gel (diametro 10-100 Å) attraverso i quali l'acqua può permeare sia pure per applicazioni di pressioni molto elevate.

PARTE SPERIMENTALE

a) materiali e metodi

Sono stati preparati tre tipi di calcestruzzo tutti con un dosaggio di cemento Portland 425 pari a 300 Kg/m³. Il rapporto inerte/cemento è stato di 5,23 ed il rapporto sabbia/inerte totale di 0,4. I diametri massimi della sabbia e della ghiaia erano rispettivamente di 5 e di 30 mm. L'acqua di impasto è stata aggiunta in modo tale da avere calcestruzzi di prefissata lavorabilità, come è mostrato in Tabella 1. Come additivi sono stati impiegati un riduttore di acqua libera (Pozzolith) ed un polimero (Rheomac) per preparare calcestruzzi « reoplastici », aggiunti rispettivamente in misura dello 0,2 e del 2,0% rispetto al peso di cemento. I provini sono stati preparati versando il materiale negli stampi in tre riprese e compattando ogni volta i provini sia con pestelli a mano sia mediante un tavolo vibrante per 10 sec. Il calcestruzzo n. 3 per la sua elevata lavorabilità non è stato sottoposto a vibrazione.

TABELLA 1 - Rapporti a/c, additivi, e lavorabilità dei calcestruzzi utilizzati.

Calcestruzzo N.	Additivo (% rispetto al cemento)	Lavorabilità Slump (cm)	Rapporto a/c	Rapporto a/c effettivo *
1	—	11	0,70	0,67
2	0,2% Pozzolith	12	0,67	0,64
3	2,0% Rheomac	20	0,45	0,42

* Calcolato tenendo conto dell'acqua assorbita degli inerti (0,5%).

I dati della Tabella 1 mostrano che il calcestruzzo (n. 3) reoplastico sebbene sia stato preparato con un rapporto a/c notevolmente minore, presenta tuttavia una lavorabilità sensibilmente maggiore (20 invece di 11 cm di slump). Ciò ha consentito di preparare i provini di calcestruzzo n. 3 senza ricorrere alla vibrazione, assicurando nel contempo la massima compattazione e quindi l'assenza di macroporosità. D'altra parte, se si tiene conto dell'assorbimento degli inerti (0,5 per cento), e si sottrae l'acqua assorbita all'acqua totale il rapporto a/c effettivo risulta praticamente quello « corretto » (0,42). Tutti i calcestruzzi sono stati stagionati a 20°C negli stampi. Dopo 1 giorno i provini sono stati sformati e conservati a 20°C in ambiente saturo di vapore. Alle stagionature di 1 - 3 - 7 - 28 giorni i materiali sono stati sottoposti a rottura per compressione, ed a prove di permeabilità all'acqua sotto una pressione di 20 atm.

Parallelamente sono stati preparati dei campioni di pasta cementizia con e senza additivi con lo stesso rapporto a/c effettivo dei calcestruzzi (Tabella 1). Per evitare fenomeni di bleeding e quindi variazioni del rapporto a/c reale, i provini di pasta ancora fresca sono stati versati in contenitori cilindrici mantenuti in rotazione per 2 ore. Sui campioni di pasta sono state determinate le percentuali di calce d'idrolisi (5) allo scopo di valutare, sia pure in prima approssimazione, il grado di idratazione dopo aver preventivamente determinato il massimo quantitativo di calce di idrolisi su un campione dello stesso cemento completamente idratato alternando l'idratazione in pasta con l'idratazione in mulino (6). I valori sono stati riferiti a 1 Kg di cemento anidro iniziale mediante determinazione della perdita a fuoco a 1000°C. Ponendo α eguale a 1 per la massima quantità di calce d'idrolisi ottenuta (30,8 % rispetto al peso cemento iniziale) si sono calcolati i valori di α alle stagionature di 1 - 3 - 7 - 28 giorni.

Sugli stessi campioni sono state misurate le distribuzioni cumulative dei pori e la porosità capillare (diametro minimo 100 Å) mediante intrusione forzata di mercurio, secondo il metodo precedentemente descritto (7). I risultati, in conformità con l'equazione [2] sono espressi in litri di pori per 100 Kg di cemento iniziale.

TABELLA 2 - Porosità capillare in litri/100 Kg di cemento iniziale e, tra parentesi, in % in volume, in funzione della stagionatura.

Calcestruzzo N.	STAGIONATURA (giorni)			
	1	3	7	28
1 (a/c = 0,67)	55,3 (0,56)	50,5 (0,51)	46,3 (0,47)	41,8 (0,42)
2 (a/c = 0,64)	50,7 (0,53)	46,7 (0,49)	40,2 (0,49)	38,8 (0,41)
3 (a/c = 0,42)	28,4 (0,38)	27,8 (0,37)	19,0 (0,26)	21,8 (0,30)

b) Risultati e discussione

In Tabella 2 sono mostrati i valori della porosità delle paste di cemento, misurata mediante l'intrusione forzata di mercurio in funzione della stagionatura. Si può osservare che la pasta diviene tanto meno porosa quanto più lunga è la stagionatura e quanto minore è il rapporto a/c. È degno di nota che mediante l'aggiunta di additivi è possibile ridurre la porosità lasciando immutata la lavorabilità (calcestruzzo n. 2) o addirittura facendola aumentare sensibilmente (calcestruzzo n. 3).

Nella Fig. 2 sono mostrate le distribuzioni integrali dei pori, alla stagionatura di 28 giorni, in funzione della pressione applicata al mercurio o del diametro dei pori. Si può osservare che il diametro dei pori è compreso nell'intervallo 1 - 0,01 e si tratta quindi di pori capillari. Al diminuire del rapporto a/c, il fles-

so della curva si sposta verso valori minori del diametro dei pori e il volume totale dei pori si porta verso valori sensibilmente più bassi. Ciò dimostra che è possibile aumentare la compattezza della pasta cementizia senza sacrificare la lavorabilità del calcestruzzo (n. 2 in Tabella 1) o addirittura facendola aumentare notevolmente (n. 3 in Tabella 1). Risultati analoghi sono stati ottenuti alle altre stagionature.

La Fig. 3 mostra la porosità capillare in funzione del grado di idratazione. Si può osservare come la porosità della pasta di cemento diminuisca con l'aumentare della percentuale di cemento che si idrata e con il diminuire del rapporto acqua/cemento. I punti sperimentali sono in buon accordo con le curve disegnate in base all'equazione [2] dedotta dalla teoria proposta da Powers (1, 4). Anche Auskern e Horn (8) hanno ottenuto per altra via una conferma della validità del modello di Powers. Ciò indica che la porosità misurata con il porosimetro a mercurio coincide sostanzialmente con la porosità capillare della teoria di Powers.

In Fig. 4 sono mostrate le permeabilità dei calcestruzzi in funzione del tempo. Più lunga è la stagionatura meno permeabile è il calcestruzzo. A parità di lavorabilità, l'aggiunta dell'additivo riduttore di acqua consente di preparare calcestruzzi meno permeabili. Il calcestruzzo reoplastico, infine, diviene ancor meno permeabile sebbene la sua lavorabilità sia aumentata sensibilmente.

La Fig. 5 mostra come varia la permeabilità del calcestruzzo in funzione della porosità capillare della pasta di cemento. Una diminuzione del 10% nella porosità capillare della pasta cementizia provoca una diminuzione di oltre 10 volte la permeabilità del conglomerato. Il valore che si ottiene per estrapolazione a zero della porosità capillare è in ottimo accordo con la permeabilità del gel di cemento privo di pori capillari (7 - 10 - 14 cm/sec.). I risultati mostrati nelle Fig. 4 e 5 indicano che, a parità di stagionatura, l'aggiunta del Pozzolite fa diminuire da 2 a 6 volte la permeabilità del calcestruzzo. La presenza del Rheomac invece, fa diminuire la permeabilità di circa 100 volte. Questo risultato è ancor più degno di nota se si pensa che nelle prove di laboratorio, per non falsare l'effetto della porosità capillare sulla permeabilità, si è curato di eliminare la macroporosità dovuta ad insufficiente compattazione del conglomerato. Nella pratica, però, solo con calcestruzzi molto lavorabili come quello reoplastico si può essere sicuri di una buona compattazione pur in assenza di un accurato costipamento del conglomerato.

Una diminuzione della porosità capillare, oltre a far diminuire la permeabilità del calcestruzzo, provoca, in base all'equazione [3] un aumento del rapporto gel/spazio e quindi, tramite l'equazione [6], un aumento della resistenza meccanica. I dati della Fig. 6 mostrano come aumentano le resistenze meccaniche in funzione del tempo. La Fig. 7 indica che l'equazione di Powers $R = K x^2$ è verificata anche in presenza degli additivi impiegati nel presente lavoro. I punti sperimentali seguono con buona approssimazione l'andamento indicato dalla curva ricavata dall'equazione [6] dopo aver assunto per il gel di cemento una resistenza a compressione di 2400 Kg/cm².

Ciò dimostra che l'aggiunta di additivi non modifica assolutamente la natura chimica del gel di cemento idratato che avvolge e lega gli inerti di calcestruz-

zo. L'unico effetto degli additivi è quindi quello di far aumentare il rapporto gel/spazio, attraverso una riduzione del rapporto a/c ed un aumento del grado di idratazione del cemento come è indicato dall'equazione [5].

CONCLUSIONI

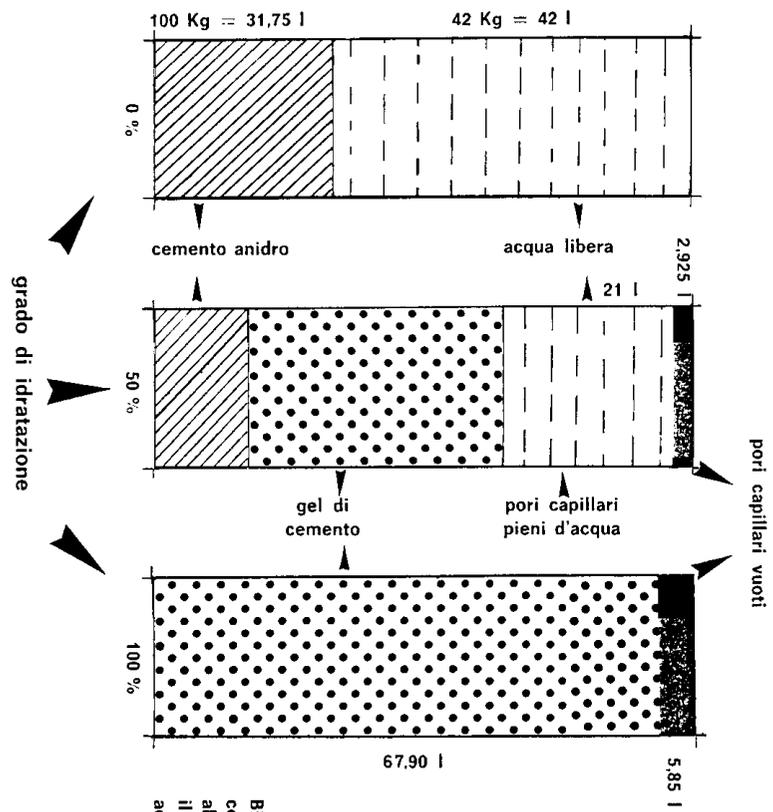
I risultati sperimentali ottenuti nel presente lavoro confermano la teoria di Powers (1,4) circa l'influenza del rapporto acqua/cemento e del grado di idratazione sulla resistenza meccanica e sulla porosità capillare della pasta cementizia valutata attraverso la porosimetria a mercurio. Da quest'ultima, a sua volta, dipendono la permeabilità e quindi la resistenza del calcestruzzo e delle armature a qualsiasi tipo di aggressione chimica.

Nell'ipotesi che la costipazione del calcestruzzo fresco sia sufficiente ad eliminare la macroporosità del conglomerato, per ottenere manufatti poco permeabili (meno di 10⁻⁹ cm/sec) e quindi sufficientemente durevoli è necessario che la porosità capillare sia inferiore al 40% in volume della pasta cementizia. Solo con l'impiego dell'additivo riduttore di acqua libera o del polimero per calcestruzzi reoplastici è possibile ottenere in breve tempo (3 - 7 giorni) questi risultati senza dover sacrificare o addirittura migliorando sensibilmente la lavorabilità dell'impasto. In particolare con l'aggiunta del secondo additivo è possibile ridurre l'acqua di impasto del 20-30%, facendo contemporaneamente aumentare la lavorabilità dell'impasto. Ciò determina una messa in opera del materiale notevolmente più rapida e più sicura, un sensibile aumento delle resistenze meccaniche, una forte diminuzione della porosità capillare e della permeabilità, e quindi un proporzionale aumento della durabilità del calcestruzzo indurito. Tutto ciò significa che da oggi il progettista può disporre non tanto di un nuovo tipo di additivo quanto di un nuovo tipo di materiale: il calcestruzzo reoplastico di caratteristiche reologiche, chimiche, fisiche meccaniche finora neanche pensabili in un conglomerato cementizio tradizionale.

E' opinione degli autori di questa memoria che attraverso un approfondito colloquio fra i tecnici delle costruzioni da una parte, e i tecnici dei materiali dall'altra, si possa arrivare alla soluzione di problemi costruttivi che solo con questo nuovo tipo di calcestruzzo è possibile affrontare.

BIBLIOGRAFIA

- 1) T.C. Powers and T.L. Brownyard: Journal of American Concrete Institute 43 (October 1946 - April 1947).
 - 2) M. Collepardi: Proceedings of the International Symposium « Pore Structure and Properties of Materials », Vol. 1, pg. B-25, Prague, 1973.
 - 3) A.M. Neville: Properties of Concrete, Ed. Pitman Paperback, London (1963).
 - 4) T.C. Powers: Portland Cement Association Research Department Bulletin 90, Chicago, (1958).
 - 5) V. Alunno Rossetti, G. Chiocchio and M. Collepardi: Cement and Concrete Research, 3, 665, (1973).
 - 6) M. Collepardi and L. Massidda: Journal of American Ceramic Society, 54, 419, (1971).
 - 7) M. Collepardi, A. Marcialis and R. Turriziani: Journal of American Ceramic Society, 55, 534, (1972).
 - 8) A. Anskern and W. Horn, Journal of Testing and Evaluation 1, 74, (1973).
-
- FIG. 1 - Bilancio di volume in una pasta cementizia all'inizio, durante, ed alla fine dell'idratazione di tutto il cemento. Rapporto in peso $a/c = 0,42$.
 - FIG. 2 - Distribuzione integrale dei pori per paste di cemento senza additivo (●) con Pozzolith (*), e con Rheomac (O) a 28 gg.
 - FIG. 3 - Porosità capillare in funzione del grado di idratazione del cemento. Le curve si riferiscono agli andamenti teorici secondo l'equazione [2] per i diversi valori di a/c . I punti sperimentali si riferiscono al calcestruzzo senza additivo (●) con Pozzolith (*), e con Rheomac (O).
 - FIG. 4 - Permeabilità dei calcestruzzi in funzione del tempo. Il calcestruzzo con $a/c = 0,67$ è senza additivo, quello con $a/c = 0,64$ contiene il Pozzolith e quello con $a/c = 0,42$ contiene il Rheomac.
 - FIG. 5 - Permeabilità dei calcestruzzi in funzione della porosità capillare della pasta di cemento. Calcestruzzo senza additivo (●); calcestruzzo con Pozzolith (*), calcestruzzo con Rheomac (O). I punti del calcestruzzo numero 3 a 7 e 28 gg. sono calcolati per mezzo della tabella 2.
 - FIG. 6 - Resistenza meccanica in funzione del tempo per il calcestruzzo non additivato (●), con Pozzolith (*), e con Rheomac (O).
 - FIG. 7 - Resistenza a compressione (R) in funzione del rapporto gel/spazio (X). Calcestruzzo senza additivo (●), calcestruzzo con Pozzolith (*), calcestruzzo con Rheomac (O).



Bilancio di volume in una pasta cementizia all'inizio, durante, ed alla fine dell'idratazione di tutto il cemento. Rapporto in peso acqua/cemento = 0,42.

Fig. 1

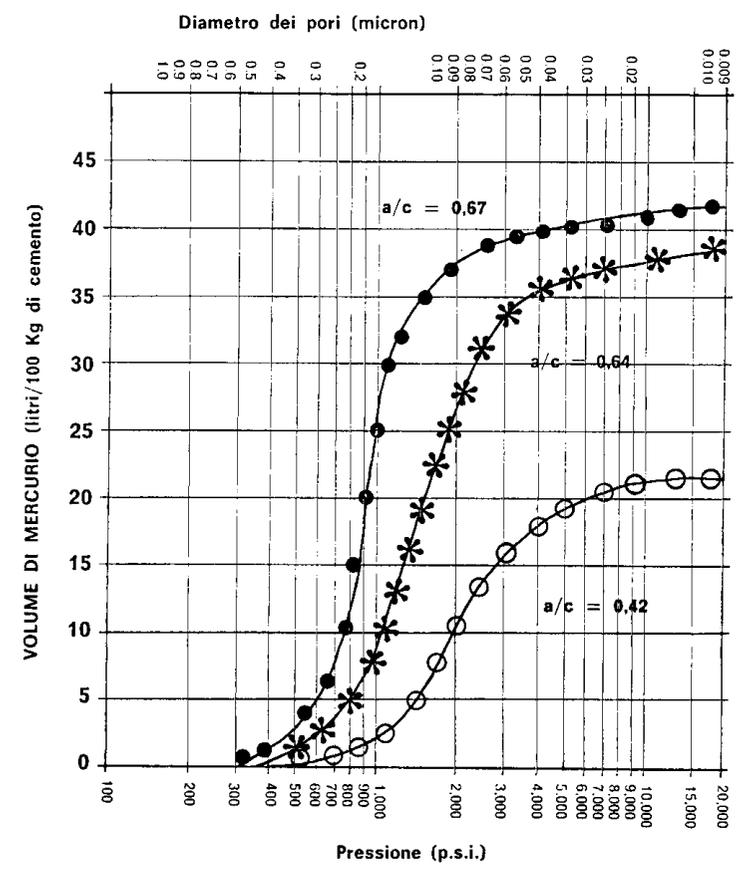


Fig. 2

POROSITA' CAPILLARE (litri/100 Kg. di cemento)

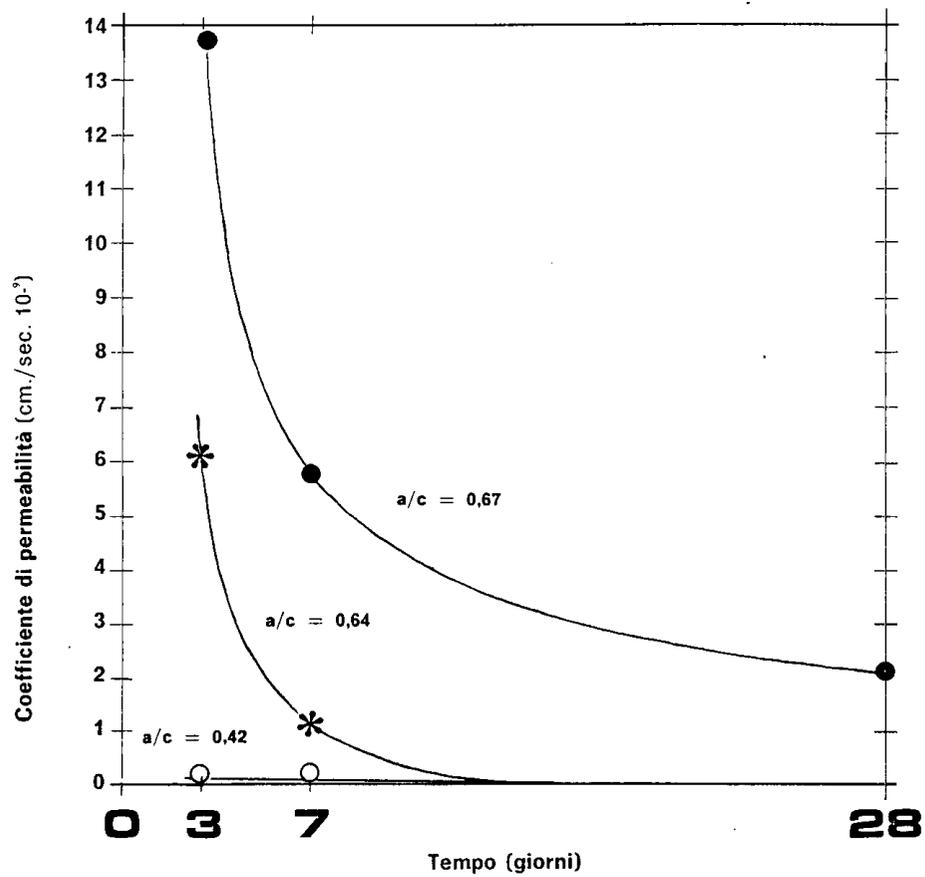
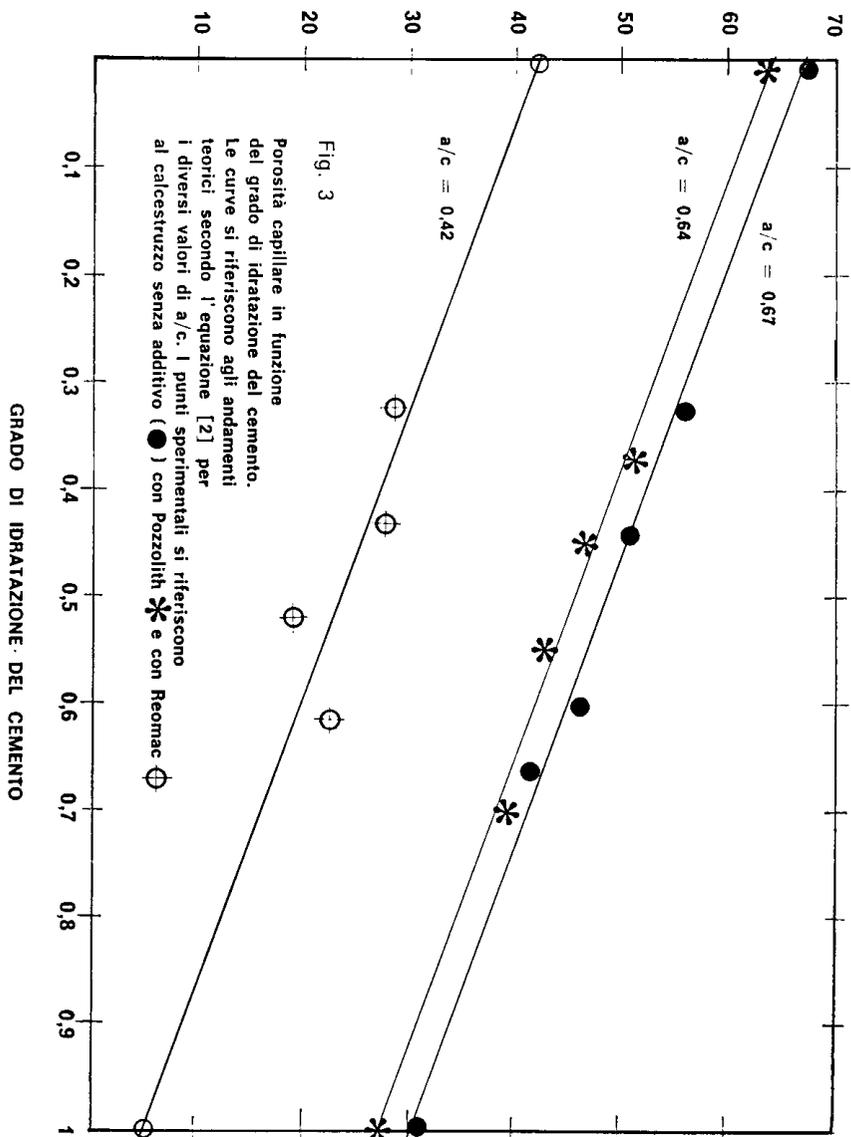


Fig. 4

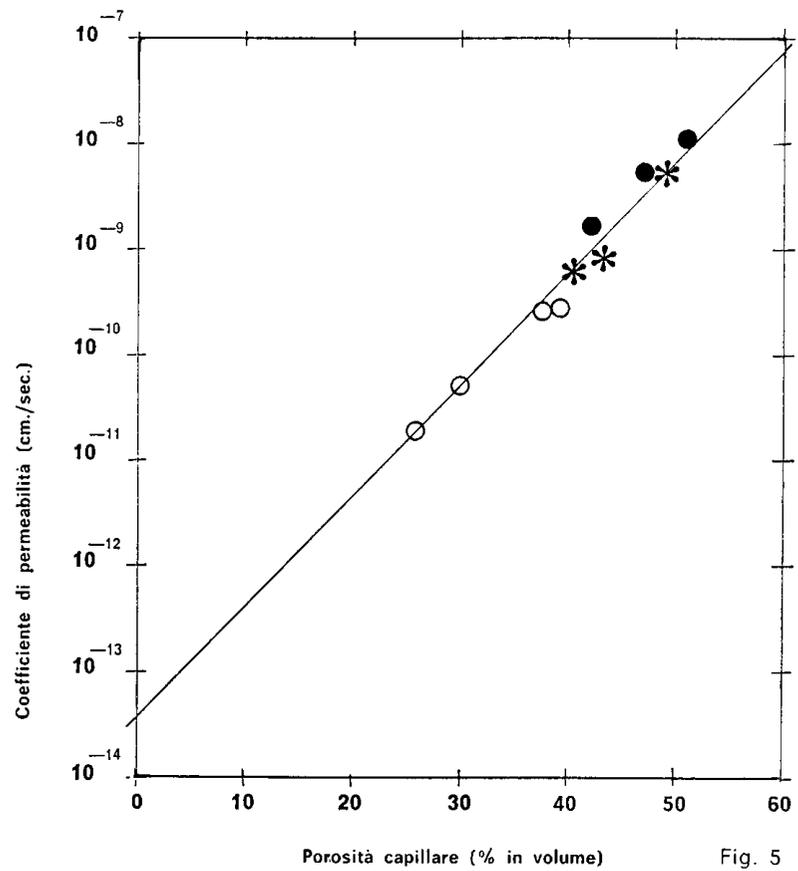


Fig. 5

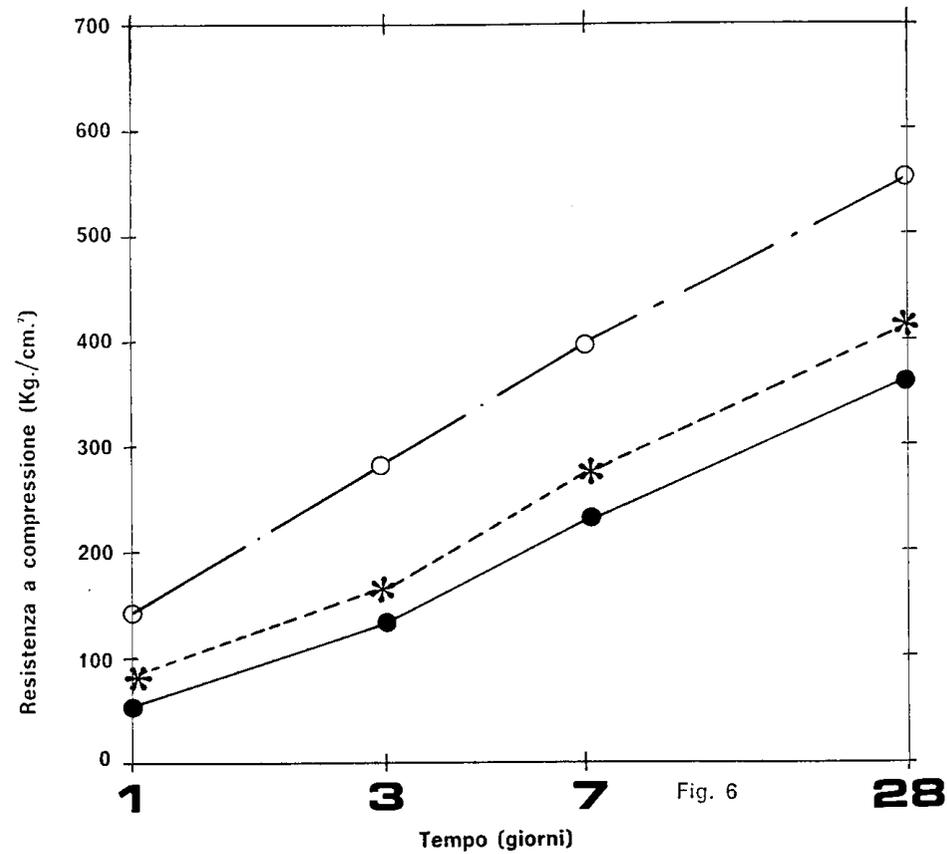


Fig. 6

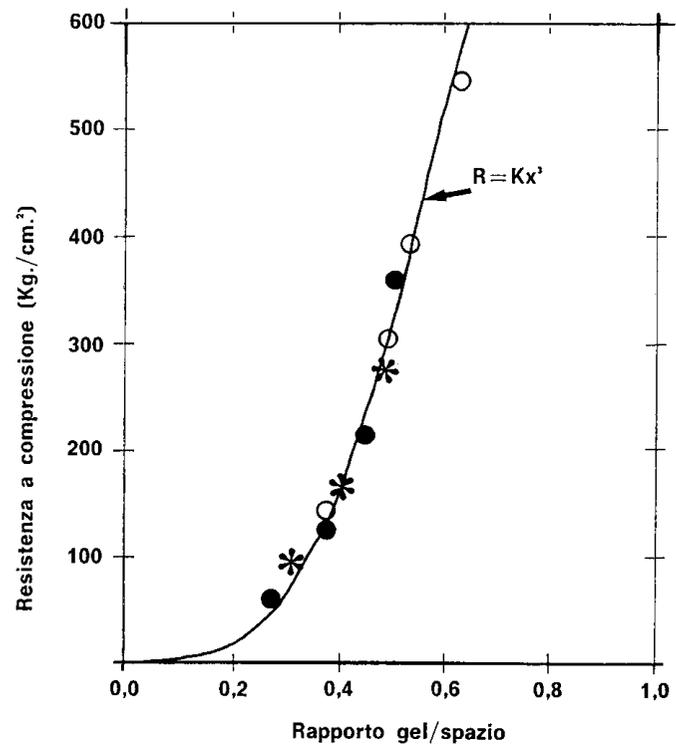


Fig. 7