

L'ATTACCO CHIMICO DEL CLORURO DI CALCIO SULLA PASTA DI CEMENTO PORTLAND

CHEMICAL ATTACK OF CALCIUM CHLORIDE ON THE PORTLAND CEMENT PASTE

S. Monosi, I. Alverà, M. Collepardi

1. INTRODUZIONE

È ben noto che i cloruri costituiscono un pericolo per i ferri di armatura del calcestruzzo in quanto ne favoriscono la corrosione. È forse meno noto che il cloruro, in particolare quello di calcio, può degradare anche il calcestruzzo. Per esempio, Chatterji e Jensen [1] hanno mostrato che soluzioni acquose di cloruro di calcio al 30% sono molto aggressive nei confronti del calcestruzzo di cemento Portland. L'aggressione si manifesta attraverso un rigonfiamento del calcestruzzo che precede la formazione di fessure. In particolare, hanno trovato che, contrariamente a quanto ci si potrebbe aspettare, l'aggressione diventa più severa alle basse temperature (5°C), mentre non viene osservata per temperature superiori ai 30°C.

Questa situazione viene a verificarsi allorché le strutture in calcestruzzo, in particolare quelle stradali e autostradali, sono esposte all'applicazione dei sali disgelanti che sono prevalentemente costituiti da cloruri di sodio e di calcio. Pertanto non è escluso che molti dei danni del calcestruzzo, attribuiti ai cicli di gelo-disgelo, siano in realtà da ascrivere anche all'effetto segnalato da Chatterji e Jensen.

Chatterji, in un successivo lavoro su paste di cemento conservate in contatto con soluzioni acquose di CaCl_2 [2], ha

(*) Dipartimento di Scienza dei Materiali e della Terra, Facoltà di Ingegneria, Università di Ancona.

(**) Laboratorio di Ricerca e Sviluppo, MAC-MBT S.p.A., Treviso.

L'ATTACCO CHIMICO DEL CLORURO DI CALCIO SULLA PASTA DI CEMENTO PORTLAND

CHEMICAL ATTACK OF CALCIUM CHLORIDE ON THE PORTLAND CEMENT PASTE

S. Monosi (*), I. Alverà (**), M. Collepardi (*)

1. INTRODUCTION

It is well-known that chlorides constitute a danger for reinforcing steels embedded in concrete as they promote corrosion. It is perhaps less-known that particularly calcium chlorides can deteriorate even the concrete. Chatterji and Jensen [1], for example, have shown that 30% calcium chloride aqueous solution is very aggressive towards concretes consisting of Portland cement. The aggressivity is manifested by concrete swelling before cracks formation. Particularly, they have observed that, contrarily to what could be expected, the aggressivity becomes more severe at low temperature (5°C), while it is not observed at temperatures higher than 30°C.

This situation is verified when the concrete structures, especially highways structures, are exposed to the application of deicing salts which mainly consist of sodium and calcium chlorides. Consequently, it is not excluded that much of the concrete damages attributed to freezing and thawing cycles could be really ascribed also to the effect reported by Chatterji and Jensen.

In a successive work on cement paste in contact with CaCl_2 aqueous solution [2], Chatterji has observed that deteriora-

(*) Department of Science of Materials and Earth, Faculty of Engineering, University of Ancona, Italy.

(**) Research and Development Laboratory, MAC-MBT S.p.A., Treviso, Italy.

notato che, se la temperatura scende al di sotto dei 20°C e contemporaneamente la concentrazione del cloruro è maggiore del 15%, avviene il degrado. Inoltre ha notato la formazione del monocloroalluminato idrato ($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot xH_2O$) in paste di cemento conservate in contatto di soluzioni di $CaCl_2$ di concentrazione compresa tra 5 e 30% e a temperatura tra 5 e 40°C. Tuttavia Chatterji esclude che il $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot xH_2O$ sia il principale responsabile del degrado, perché questo sale si forma anche quando il degrado della pasta di cemento non avviene (per esempio a 40°C con soluzioni al 5% di $CaCl_2$).

Chatterji inoltre ha trovato che il degrado della pasta di cemento a contatto con $CaCl_2$ è accompagnato dalla formazione di un sale complesso non meglio identificato e contenente $CaCl_2$, $Ca(OH)_2$ e/o $CaCO_3$. Egli ha riscontrato nel diffrattogramma ai raggi X la presenza di picchi a 9,56 e 5,46 Å in assenza di CO_2 ed a 7,53, 3,0 e 2,54 Å in presenza di CO_2 . Ha attribuito, dunque, alla formazione di questo sale complesso, di composizione leggermente variabile a seconda della presenza della CO_2 , la responsabilità del degrado mostrato dalla pasta di cemento e quindi dal calcestruzzo.

Berntsson e Chandra [3] hanno analizzato alcune strutture in calcestruzzo degradate in seguito all'esposizione ai cicli di gelo-disgelo ed a sali disgelanti a base di $CaCl_2$. Essi ritengono che, accanto ad un effetto fisico-meccanico causato dalla formazione di ghiaccio, ci sia stato anche un effetto chimico dovuto alla reazione del $CaCl_2$ con i composti idratati del cemento: in particolare essi segnalano la formazione di cloroalluminato di calcio idrato ed evidenziano nel diffrattogramma ai raggi X la presenza di picchi appartenenti ad un composto non identificato.

Collepari et al. [4] hanno confermato i risultati di Chatterji e Jensen trovando che una soluzione al 30% di $CaCl_2$ causa un danneggiamento molto rapido del calcestruzzo confezionato con cemento Portland se la temperatura viene abbassata a circa 5°C. Essi hanno trovato, inoltre, che un analogo degrado si verifica usando cemento pozzolanico invece di cemento Portland e che tale danneggiamento risulta più severo per i calcestruzzi di qualità scadente, cioè, confezionati con più alto rapporto acqua/cemento. Gli autori, infine, hanno osservato che nessun segno di aggressione è manifestato dai calcestruzzi immersi in soluzione di NaCl al 30%.

Pertanto l'effetto segnalato da Chatterji e Jensen è specifico del cloruro di calcio. Anche il cloruro di sodio, tra i sali disgelanti, può diventare molto aggressivo, ma con un diverso meccanismo, purché gli aggregati impiegati per il calcestruzzo siano potenzialmente o sicuramente reattivi [5].

In tutti i summenzionati lavori viene quindi individuato nel $CaCl_2$ un aggressivo chimico nei confronti della pasta di cemento. Tuttavia non sono stati identificati i prodotti di questa aggressione. Scopo del presente lavoro, è appunto quello di tentare una identificazione dei prodotti di reazione tra il

tion occurs if the temperature falls below 20°C and at the same time the chloride concentration is higher than 15%. He observed, furthermore, the formation of hydrate monochloraluminat ($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot xH_2O$) in cement pastes kept into contact with $CaCl_2$ solutions of concentration between 5 and 30% and at temperatures between 5 and 40°C. Chatterji does not retain, however, $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot xH_2O$ as the main cause of deterioration, because this salt is formed even if deterioration of the cement paste does not occur (for example at 40°C with 5% $CaCl_2$ solution).

Furthermore, Chatterji has found that the deterioration of the cement paste in contact with $CaCl_2$ is accompanied by the formation of a complex salt which is not easily identified and consistent of $CaCl_2$, $Ca(OH)_2$ and/or $CaCO_3$. In its X-ray diffractograms he noticed the presence of peaks at 9,56 and 5,46 Å in the absence of CO_2 and 7,53, 3,0 and 2,54 Å in the presence of CO_2 . The cause of the cement paste deterioration, and therefore that of the concrete, has been so attributed by Chatterji to the formation of the complex salt, of slightly variable composition depending on the presence of CO_2 .

Berntsson and Chandra [3] have analysed some deteriorated concrete structures after their exposition to freezing and thawing cycles and to $CaCl_2$ -based deicing salts. They considered that, together with a physico-mechanical effect due to the ice formation, there exists also a chemical effect due to the $CaCl_2$ reaction with the cement hydrated compounds: particularly they pointed out the formation of hydrate calcium chloraluminat and showed evidence for the presence in X-ray diffractograms of peaks of a non-identified compound.

Collepari et al. [4] have confirmed the results of Chatterji and Jensen. They showed that a solution of 30% $CaCl_2$ causes a very rapid deterioration of concrete made up of Portland cement if the temperature is lowered to about 5°C. They have found, furthermore, a similar deterioration when pozzolanic cement is used instead of Portland cement and that such deterioration is more severe in the case of bad quality concretes, that is concretes with higher w/c ratios. At last, the authors have observed that no sign of aggression has been manifested by concretes immersed in 30% NaCl solution.

Consequently, the effect observed by Chatterji and Jensen is specific of calcium chloride. Among the deicing salts, sodium chloride can also be very aggressive, but with a different mechanism provided that the aggregates used for the concrete mix are potentially or really reactive [5].

In all the above-mentioned works, $CaCl_2$ is identified as an aggressive reagent towards cement paste. However, the products of this aggressivity have not been identified. The aim of the present work is precisely an attempt to identify the reaction products between $CaCl_2$ and hydrated cement. Mo-

$CaCl_2$ ed il cemento idratato. Inoltre si è determinata la cinetica del degrado a diverse temperature mediante la misura della resistenza meccanica di provini immersi in soluzione aggressiva di $CaCl_2$.

2. MATERIALI E PROCEDURE

Sono stati confezionati dei provini prismatici, di dimensione $40 \times 40 \times 160$ mm, miscelando cemento Portland ad alta resistenza e acqua in quantità tale da avere un rapporto acqua/cemento (a/c) pari a 0,32.

2.1. Prove di resistenza meccanica

Dopo un giorno, i provini sono stati sformati e conservati sotto acqua alla temperatura di 20°C. Dopo una settimana, una parte dei provini è stata conservata ancora sotto acqua a 20°C, i rimanenti provini sono stati divisi in tre gruppi e trasferiti in soluzioni di $CaCl_2$ al 30% mantenute rispettivamente a 30°C, 20°C e 5°C. A tempi prefissati, che vanno da 3 a 60 giorni, si sono effettuate prove di resistenza a compressione.

2.2. Analisi ai raggi X

Un provino per ogni gruppo, prima di venir immerso nella rispettiva fase liquida (acqua o soluzione acquosa di $CaCl_2$), è stato « affettato » in modo da ottenere delle lastre sottili di $40 \times 40 \times 10$ mm. Ognuna di queste lastre, a diverse scadenze, è stata macinata tal quale e sulla polvere umida senza alcuna essiccazione o lavaggio con solvente è stata eseguita l'analisi per diffrazione ai raggi X.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

Nel seguente paragrafo sono discussi i risultati riguardanti la resistenza meccanica e l'analisi ai raggi X.

3.1. Resistenza meccanica delle paste di cemento

Nella fig. 1 sono riportati gli andamenti delle resistenze meccaniche a compressione delle quattro serie di provini conservati in acqua a 20°C e in soluzioni di $CaCl_2$ (30%) alle temperature di 5°C, 20°C e 30°C.

Le resistenze meccaniche dei provini conservati in acqua aumentano ovviamente con il tempo di stagionatura. I provini conservati nelle soluzioni di $CaCl_2$ presentano, invece, un calo nella resistenza meccanica all'aumentare del tempo di immersione nella soluzione di $CaCl_2$. Il calo è tanto più rapido quanto più bassa è la temperatura: in particolare, già

reover, the deterioration kinetics at different temperatures is determined through measurements of the mechanical strength of the samples immersed in aggressive $CaCl_2$ solution.

2. MATERIALS AND PROCEDURES

Prismatic specimens, $40 \times 40 \times 160$ mm, were made up of high strength Portland cement and water in order to have a w/c ratio equal to 0,32.

2.1. Mechanical strength tests

After one day from casting, the specimens were demoulded and kept under water at temperature 20°C. After one week, part of the specimens has been removed from water curing and divided into three groups. Each group was immersed in 30% $CaCl_2$ solution respectively at 30°C, 20°C and 5°C. At prefixed times, from 3 to 60 days, compressive strength tests were carried out.

2.2. X-ray analysis

Before immersion in the respective liquid phase (water or aqueous $CaCl_2$ solution) a specimen from each group was sliced in order to obtain thin slabs of $40 \times 40 \times 10$ mm. At different times each slab has been ground and X-ray diffraction analysis has been carried out on the humid powder without any prior drying or washing with solvents.

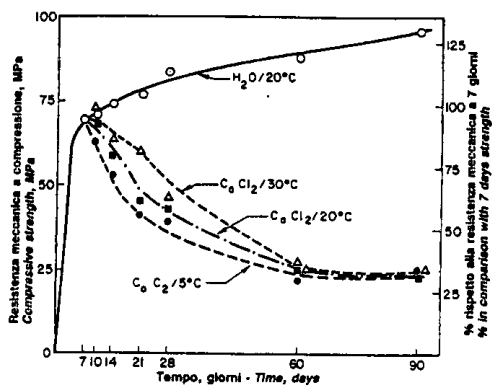
3. RESULTS AND DISCUSSION

The results regarding the mechanical strength and X-ray analysis of the cement pastes are discussed below.

3.1. Mechanical strength of the cement pastes

In fig. 1 are reported the evolutions of the mechanical strength by compression of the four groups of specimens kept under water at 20°C and in 30% $CaCl_2$ at 5°C, 20°C and 30°C.

Obviously, the mechanical strength of the water cured samples increases with the curing time. Instead, the samples kept in the $CaCl_2$ solutions show a decrease in the mechanical strength with increasing immersion times in the $CaCl_2$ solution. The lower the temperature, the more rapid is the decrease: in particular, already after 3 days, a significant

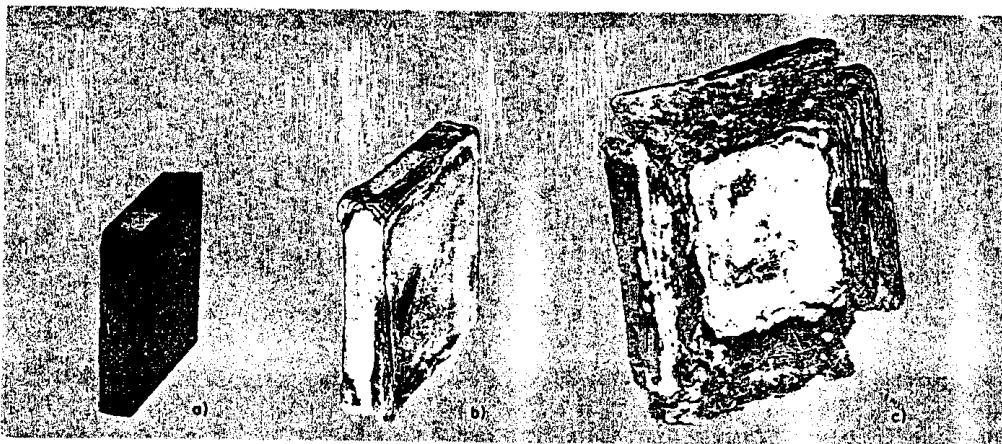


1 - Resistenza meccanica a compressione dei provini conservati in acqua (20°C) o in soluzioni al 30% di CaCl₂ (a 5°C, 20°C e 30°C).

1 - Compressive strength of specimens kept under water (20°C) or 30% CaCl₂ aqueous solution (at 5°C, 20°C and 30°C).

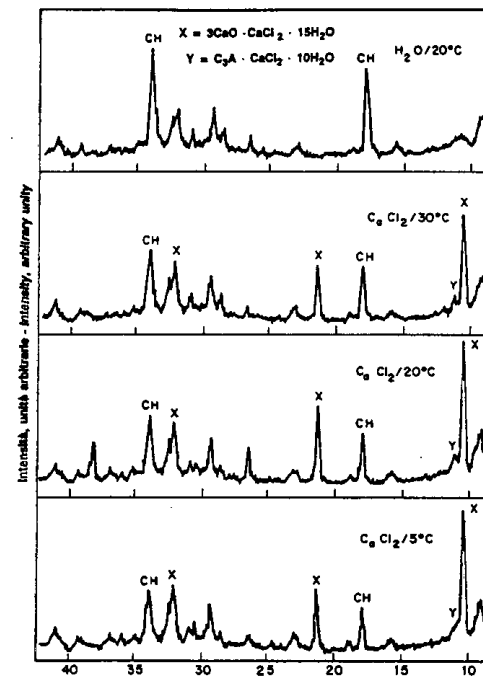
dopo 3 giorni, si osserva una sensibile diminuzione (10%) della resistenza meccanica del provino conservato a 5°C. Tuttavia, dopo circa 2 mesi di immersione nella soluzione di CaCl₂, tutti i provini presentano all'incirca la stessa diminuzione di resistenza meccanica che è del 65% rispetto al valore che si era registrato prima dell'immersione: in effetti il calo di resistenza è molto maggiore se è calcolato rispetto alla resistenza meccanica del provino conservato in acqua per lo stesso tempo. Nelle foto della fig. 2 si osserva il tipo di dete-

crease (10%) of the mechanical strength of the sample kept at 5°C is observed. Nevertheless, after about 2 months of immersion in CaCl₂ solutions, all the samples show almost the same decrease in mechanical strength, which is 65% with respect to the value registered before immersion. Effectively the strength loss is higher if it is calculated with respect to the mechanical strength of the sample kept for the same time under water. In fig. 2 the deterioration type progressi-



2 - Provino prima dell'immersione (a) e provino dopo l'immersione in soluzione acquosa al 30% di CaCl₂ con qualche fessura (b) e completamente distrutto (c).

2 - Specimen before immersion (a) and specimens after immersion in 30% CaCl₂ aqueous solution with some cracks (b) or completely destroyed (c).



3 - Diffratogramma ai raggi X dei provini dopo immersione per 30 giorni in acqua (20°C) o in soluzione acquosa al 30% di CaCl₂ (a 5°C, 20°C e 30°C).

3 - X-ray patterns of specimens kept 30 days under water (20°C) or 30% CaCl₂ aqueous solution (at 5°C, 20°C and 30°C).

rioramento che progressivamente si manifesta nei provini conservati in soluzione di CaCl₂ a 5°C.

vely shown by samples kept at 5°C in CaCl₂ solutions is observed.

3.2. Analisi ai raggi X delle paste di cemento

3.2. X-ray analysis of cement pastes

La fig. 3 mostra i diffratogrammi ai raggi X delle paste di cemento dopo 30 giorni di immersione in acqua a 20°C e nelle soluzioni di cloruro a 30°C, 20°C e 5°C.

Figure 3 shows the X-ray diffractograms of the cement pastes after 30 days immersion in water at 20°C and in chloride solutions at 30°C, 20°C and 5°C.

Dall'analisi dei diffratogrammi ai raggi X si possono fare innanzitutto due osservazioni:

First of all, two observations can be drawn from the analysis of the X-ray diffractograms:

a) Si può notare la diminuzione di intensità dei riflessi dell'idrossido di calcio nelle paste aggredite dal cloruro, rispetto alla pasta cementizia di riferimento immersa in acqua; tale diminuzione risulta più marcata alle basse temperature.

a) a decrease of the lines intensities of the calcium hydroxide in the pastes attacked by chloride is to be noted, with respect to the reference cementitious paste immersed in water; such decrease is more marked at lower temperatures;

b) Parallelamente alla riduzione di Ca(OH)₂, appaiono nuovi picchi tra i quali quelli posizionati a 8,34, 7,89, 4,17, 2,78 Å.

b) together with the reduction of Ca(OH)₂, new peaks are observed, among which those situated at 8,34, 7,89, 4,17 and 2,78 Å.

Il picco piuttosto debole a 7,89 Å appartiene al riflesso principale del C₃A·CaCl₂·10H₂O ed è quindi probabile che nelle paste immerse in CaCl₂ si sia formata una certa quantità di cloroalluminato. La presenza di questo composto nei calce-

The rather weak peak at 7,89 Å overlaps the principal line of C₃A·CaCl₂·10H₂O and therefore a certain quantity of chloroaluminate is probably formed in the paste immersed in CaCl₂. The presence of this compound in concretes deterio-

struzzi degradati da CaCl_2 è stata del resto segnalata sia da Chatterji [2] nelle paste di cemento che da Bernisson e Chandra nei calcestruzzi [3]. Tuttavia allo stato attuale delle conoscenze è difficile ritenere che questo composto sia l'unico responsabile del degrado. Gli autori del presente lavoro ritengono che potrebbero essere coinvolti anche altri prodotti presenti in quantità rilevante, come si potrebbe dedurre dalla comparsa di picchi molto forti a 8,34, 4,17, 2,78 Å nei provini degradati. Questi picchi scomparivano essiccando i composti o lavandoli con solventi, cosicché è possibile che altri autori non li abbiano rilevati a causa di un trattamento in qualche modo essiccante dei campioni prima dell'analisi ai raggi X.

3.3. Sintesi del $3\text{CaO} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

Per individuare la natura dei prodotti che si riferiscono ai picchi 8,34, 4,17 e 2,78 Å osservati nelle paste di cemento degradate, si sono preparate alcune miscele di $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ per ottenere ossicloruri di calcio idrato. Infatti la diminuzione di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nelle paste di cemento immerse in CaCl_2 faceva sospettare la produzione di ossicloruri di composizione generica $x\text{CaO} \cdot y\text{CaCl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Si è trovato che i picchi a 8,34, 4,17, 2,78 Å osservati nelle paste di cemento degradato sono coincidenti con quelli trovati in una miscela di calce, cloruro di calcio ed acqua (rapporto in peso acqua/solido = 1), ottenuta mescolando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCl_2 in rapporto molare 3:1. In questa miscela nel giro di qualche ora diminuisce il picco iniziale del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e scompare quello del $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e appaiono dei nuovi picchi tra i quali quelli sopra menzionati. Ciò dimostra che nelle paste di cemento degradato sono presenti uno o più ossicloruri che si formano rapidamente per reazione tra la calce di idrolisi del cemento, da una parte, ed il cloruro di calcio del mezzo aggressivo, dall'altra.

Per individuare la natura di questi ossicloruri si sono confrontati i picchi della miscela di calce e cloruro di calcio con quelli riportati in letteratura sui vari ossicloruri [6]. Nella Tab. 1 sono indicati i riflessi mostrati nel diffrattogramma di tale miscela, con quelli attribuiti al $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ [6].

In effetti, tra il diffrattogramma concernente l'ossicloruro sintetizzato nel presente lavoro e quello attribuito al $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, esiste una sostanziale coincidenza, ad eccezione del picco molto forte a 8,34 Å che non è riportato nella lista del riferimento [6].

Gli autori del presente lavoro sono del parere che questo picco appartenga anch'esso al $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, in quanto, qualora appartenesse ad un altro composto, si sarebbe dovuto trovare almeno qualche altro riflesso secondario accanto a quello principale a 8,34 Å. Inoltre il picco a 8,34 Å scompare per essiccamento dell'ossicloruro sintetizzato nel seguente lavoro, allorché compaiono gli altri picchi attribuiti al $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

rated by CaCl_2 has been reported both by Chatterji [2] in cement pastes and by Bernisson and Chandra in concretes [3]. Nevertheless, at the actual level of knowledge, it is difficult to consider that this compound is the only cause of deterioration. The authors of the present work believe that also other products present in considerable quantity may be involved, as can be deduced from the appearance of very strong peaks at 8,34, 4,17 and 2,78 Å in deteriorated samples. These peaks disappear on drying or washing the compounds with solvents. Therefore, it is possible that other authors could not have noticed them due to a somewhat drying treatment of the samples before X-ray analysis.

3.3. Synthesis of $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

To identify the nature of the products which are attributed to the peaks at 8,34, 4,17 and 2,78 Å observed in the deteriorated cement pastes, some mixtures of $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ were prepared in order to obtain hydrated calcium oxychlorides. Actually, the decrease of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the cement pastes immersed in CaCl_2 could make us think on the production of oxychlorides of general composition $x\text{CaO} \cdot y\text{CaCl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. It has been found that the peak at 8,34, 4,17 and 2,78 Å observed in the deteriorated cement pastes overlap those shown by a mixture of lime, calcium chloride and water (water/solid ratio equal to 1 by weight), obtained by mixing $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaCl_2 in a molar ratio of 3:1. In this mixture the initial peak of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ decreases and that of $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disappears after some hours, and new peaks among which the above-mentioned ones appear. This shows that in the deteriorated cement pastes one or more oxychlorides are present which are rapidly formed by the reaction between the hydrolysis lime of the cement and the calcium chloride of the aggressive environment.

To identify the nature of these oxychlorides, the peaks of the mixture of calcium chloride and lime were compared with those reported in literature on various oxychlorides [6]. Table 1 shows the diffractogram lines of such mixture and those attributed to $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ [6].

Effectively, a substantial coincidence exists between the diffractogram of the synthesized oxychlorides and that attributed to $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, with the exception of the very strong peak at 8,34 Å which is not reported in the reference list [6].

The opinion of the authors of the present work is that this peak also belongs to $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Firstly, if it belongs to some other compound, other secondary lines together to the principal one at 8,34 Å should have been noticed. Furthermore, in the present work the peak at 8,34 Å disappears by drying the synthesized oxychloride when the other peaks attributed to $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ also disappear.

TABELLA I

Riflessi principali del diffrattogramma ai raggi X del composto $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ riportati in letteratura [6] e trovati nel presente lavoro

In letteratura In literature d (Å)	Questo lavoro Present work d (Å)
4,24	8,34
4,08	4,17
3,37	3,38
2,91	2,93
2,75	2,78
2,61	2,62
2,50	2,49
2,42	2,43
2,29	2,30
2,20	2,22

TABLE I

Main X-ray peaks of $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ according to reference [6] and the present work

4. CONCLUSIONI

Concentrazioni elevate di CaCl_2 provocano un forte degrado della pasta di cemento Portland soprattutto alle basse temperature (5°C). Tale degrado è riscontrabile sia visivamente sia come calo di resistenza meccanica.

Le analisi diffrattometriche ai raggi X, effettuate sulle paste immerse in soluzioni di cloruro, hanno mostrato una forte diminuzione di $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la formazione del cloroalluminato $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ e soprattutto di un ossicloruro di calcio di composizione $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

Se si dovesse escludere, in accordo con Chatterji [2], che il cloroalluminato sia responsabile del degrado, si dovrebbe allora concludere che l'ossicloruro, identificato nel presente lavoro ($3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$), sia responsabile del grave deterioramento del calcestruzzo quando viene in contatto con il CaCl_2 .

Ulteriori lavori dovranno essere svolti per stabilire se uno dei due suddetti composti o entrambi siano responsabili del degrado provocato dal CaCl_2 .

Luglio 1989

Dipartimento di Scienza dei Materiali e della Terra - Facoltà di Ingegneria - Università di Ancona - 30, Via delle Breccie Bianche - Ancona.

Su questo articolo è aperta la discussione fino al 30 Giugno 1990.

July, 1989

Discussion on this Paper is open until 30th June 1990.

BIBLIOGRAFIA - REFERENCES

[1] CHATTERJI S., JENSEN A.D.: *Studies of the mechanism calcium chloride attack on Portland cement concrete*, Nordisk Beton, Vol. 19, pp. 5-6, Oct. 1975.

[2] CHATTERJI S.: « Mechanism of the CaCl_2 attack on Portland cement concrete », *Cement and Concrete Research*, Vol. 8, pp. 461-468 (1978).

- [3] BERNTSSON L., CHANDRA S.: « Damage of concrete sleepers by calcium chloride », *Cement and Concrete Research*, Vol. 12, pp. 87-92 (1982).
- [4] MORICONI G., PAURI M., ALVERA I., COLLEPARDI M.: « Damage of concrete by exposure to calcium chloride », EM '88, 2nd International Conference on Engineering Materials, « from Research to Applications and Design », Bologna, 20-23 Giugno - June 1988.
- [5] CHATTERJI S.: « An accelerated method for the detection of alkali-aggregate reaction », *Cement and Concrete Research*, Vol. 8, pp. 647-650 (1978).
- [6] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, Inorganic Phases, Sets 1-5, p. 207, Swarthmore, PA, USA (1974).

L'attacco chimico del cloruro di calcio sulla pasta di cemento Portland - *Riassunto* - Una soluzione concentrata di CaCl_2 (30%) provoca un forte degrado della pasta di cemento con la quale essa viene a contatto. Tale degrado avviene sia alle basse (5°C) che alle alte (30°C) temperature, anche se nel secondo caso, procede molto più lentamente. Le analisi ai raggi X effettuate sulle paste di cemento degradate hanno mostrato la formazione del monocloroalluminato idrato ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e di un ossicloruro di calcio di composizione $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

Chemical attack of calcium chloride on the Portland cement paste - *Synopsis* - A concentrated solution of CaCl_2 (30%) causes a strong deterioration of the cement paste with which it comes into contact. Such deterioration occurs both at low (5°C) and at high temperature (30°C), even if it proceeds more slowly in the latter case. X-ray analysis carried out on deteriorated cement pastes have shown the formation of hydrate monochloraluminat ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) and calcium oxychloride of composition $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

L'attaque chimique du chlorure de calcium sur la pâte de ciment Portland - *Résumé* - Une solution concentrée de CaCl_2 (30%) provoque une forte dégradation de la pâte de ciment avec laquelle elle entre en contact. Cette dégradation se produit soit à des températures basses (5°C) soit élevées (30°C), même si dans le deuxième cas elle avance plus lentement. Les analyses aux rayons X effectuées sur les pâtes de ciment dégradées ont montré la formation du monochlorurealuminat hydraté ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) et d'un oxychlorure de calcium de la composition suivante: $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

Chemischer Angriff von Calciumchlorid auf Portlandzementpasten - *Zusammenfassung* - Eine konzentrierte CaCl_2 (30%) Lösung provoziert eine starke Degradation der Zementpasten, mit denen sie in Berührung kommt. Diese Degradation ereignet sich bei niedrigen (5°C) sowie bei hohen (30°C) Temperaturen, wenn auch weitaus langsamer im zweiten Fall. Die mit X-Strahlen auf den degradierten Zementpasten ausgeführten Analysen, haben die Bildung des hydratisierten Monochloridaluminats ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) und des Oxycalciumchlorids folgender Zusammensetzung: $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ gezeigt.