

## LA PENETRAZIONE DEGLI AGENTI ANTI-GELO NELLE PASTE DICEMENTO

### THE PENETRATION OF DE-ICING AGENTS IN CEMENT PASTES

Mario Collepari, Aldo Marcialis, Renato Turriziani

#### INTRODUZIONE

In precedenti lavori [1] [2] si sono riportati i risultati riguardanti la penetrazione del cloruro di calcio nelle paste di cemento e nei calcestruzzi, e si è trovato che il fenomeno è governato dal processo di diffusione. Per lo stesso tipo di cemento i calcestruzzi sottoposti a vibrazione e preparati con un minor quantitativo di acqua, presentano un minor coefficiente di diffusione. Inoltre, i calcestruzzi confezionati con cemento pozzolanico o d'altoforno, offrono, in confronto a quelli preparati con cemento Portland, una maggiore resistenza alla penetrazione dei cloruri. Si è trovato, infine, che i calcestruzzi induriti rivestiti con vernice all'olio di lino cotto risultano assolutamente impermeabili alla penetrazione del cloruro di calcio.

Nel presente lavoro si è estesa l'indagine ad altri prodotti quali il cloruro di potassio e l'urea, comunemente impiegati, oltre al cloruro di calcio, per impedire la formazione di ghiaccio sulla rete autostradale. Si è inoltre esaminata la possibilità di ridurre la velocità di diffusione mediante l'aggiunta di olio di lino cotto alla pasta fresca di cemento.

#### PARTE SPERIMENTALE

Sono state preparate quattro paste di cemento ( $w/c = 0.4$ ) utilizzando il cemento portland ed un cemento pozzolanico (pozzolana di Salone) le cui analisi sono già state riportate nel precedente lavoro [1].

Ad una porzione di ciascuna pasta fresca è stato aggiunto olio di lino cotto nella misura dello 0.8% rispetto al peso

#### INTRODUCTION

In earlier papers [1], [2] the results concerning the calcium chloride penetration in pastes and in concretes were set out and it was found that the phenomenon is governed by diffusion process. For the same type of cement the concretes subjected to vibration and prepared with a lesser quantity of water, present a minor diffusion coefficient. Also, the concretes prepared with pozzolanic or blast-furnace cement, offer greater resistance to chloride penetration as against the concretes prepared with Portland cement. It was found that the hardened concretes coated with a cooked linseed oil varnish were completely impermeable to calcium chloride penetration.

In this paper the investigation has been extended to other products, such as potassium chloride and urea, commonly used like calcium chloride, to prevent ice forming on highway systems. We also examined the possibility of reducing the diffusion rate by adding cooked linseed oil to the freshly mixed paste.

#### EXPERIMENTAL PROCEDURE

Four cement pastes were prepared ( $w/c = 0.4$ ) using a portland and pozzolanic (Salone pozzolana) cement, the analyses of which have already been set out in a previous paper [1].

To a portion of each fresh cement paste, cooked linseed oil was added (0.8% by weight of cement). Then, as we have

di cemento. Si sono quindi preparati, con le modalità già descritte in un precedente lavoro [1], 20 provini cilindrici (diametro = 5 cm; lunghezza = 10 cm) per ciascuna delle paste prive di olio di lino e 10 provini per le paste contenenti l'olio di lino. I provini sono stati quindi stagionati a 25°C sotto sabbia umida per 2 mesi e all'aria per 1 mese. Alla fine della stagionatura essi sono stati lucidati sulle superfici normali all'asse del cilindro, paraffinati sulle superfici laterali e messi a contatto, secondo le modalità precedentemente descritte [1] [2], con soluzioni acquose di  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ , urea e  $\text{Na}_2\text{S}$ . Quest'ultimo è stato esaminato allo scopo di valutare l'effetto della carica dell'anione sulla velocità di diffusione. La concentrazione del  $\text{CaCl}_2$  è stata di 30 g per kg di acqua, mentre per le altre soluzioni sono state scelte concentrazioni equimolari. I provini e le soluzioni in contatto sono stati conservati per un periodo massimo di 5 mesi in recipienti chiusi e termostatati a 25°C. Di tanto in tanto sono stati prelevati e sezionati longitudinalmente alcuni campioni per valutare la penetrazione degli agenti anti-gelo all'interno della pasta. Il cloruro è stato rivelato con un metodo colorimetrico descritto nel precedente lavoro [1]. Si è osservato che l'intensità della colorazione può essere aumentata se si ripete alternativamente il trattamento con fluoresceina e con  $\text{AgNO}_3$  per almeno due volte. Il solfuro è stato messo in evidenza spruzzando la superficie sezionata con una soluzione acquosa di  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$  e valutando la penetrazione dalla lunghezza del provino colorato in nero per la formazione di  $\text{PbS}$ . L'urea è stata rivelata trattando la superficie della pasta con una soluzione bollente di  $\text{CuCl}_2$ . La pasta di cemento attraversata dall'urea si colora in violetto a causa della nota « reazione del biuretto ».

Si è inoltre studiato l'effetto dell'aggiunta dell'olio di lino cotto sulle resistenze meccaniche a compressione ed a flessione, determinate su provini di malta plastica secondo le modalità stabilite dalle Norme italiane.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

Nel caso in cui la diffusione, in uno stato non stazionario, avvenga nelle seguenti condizioni limiti:

$$\begin{aligned} C &= 0 \quad \text{a } t = 0; \quad 0 < x < \infty \\ C &= C_s \quad \text{a } x = 0; \quad 0 < t < \infty \end{aligned}$$

la soluzione della 2<sup>a</sup> legge di Fick sulla diffusione è rappresentata dalla seguente equazione

$$C_x/C_s = 1 - \text{erf}(y) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} e^{-\tau^2} d\tau \quad (1)$$

dove  $C_x$  è la concentrazione della specie diffondente al tempo  $t$  nel materiale attraversato alla distanza  $x$  dalla superficie mantenuta a concentrazione  $C_s$  costante;  $D$  è il coefficiente di diffusione e  $y$  è eguale a  $x/2\sqrt{Dt}$ . I valori di  $\text{erf}(y)$  sono disponibili in tabelle matematiche in funzione di  $y$ . Per  $y = 2$ , e cioè per  $x = 4\sqrt{Dt}$ , la funzione  $1 - \text{erf}(y)$  è praticamente nulla e tale diventa quindi anche  $C_x/C_s$  secondo l'equazione (1). Indicando con  $x'$  la distanza

descritta in un precedente lavoro [1], 20 cylindrical test samples were prepared (diameter 5 cm, length 10 cm) for each of the pastes without linseed oil, and 10 test samples for the pastes containing linseed oil. The samples were cured at 25°C under wet sand for 2 months and in the air for 1 month. At the end of the curing they were polished on the surfaces perpendicular to the cylinder axis, paraffined on the side surfaces and put in contact, according to methods previously described [1], [2], with aqueous solutions of  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ , urea and  $\text{Na}_2\text{S}$ . The latter was examined in order to study the effect of the anionic electrical charge on the diffusion rate. The concentration of  $\text{CaCl}_2$  was 30 g per kg of water, while for the other solutions the same molar concentrations were chosen. The samples and the solutions in contact with them were kept for a maximum period of five months in closed containers and thermostated at 25°C. From time to time they were removed and a number of samples were cut length-wise to measure the penetration of the de-icing agents on the interior of the pastes. The chloride ion was revealed by using a colorimetric method described in an earlier work [1]. We observed that the colour intensity can be increased if we repeat the treatment first with fluoresceine and then with  $\text{AgNO}_3$  at least twice. The sulphide ion was revealed by spraying the cut surfaces with a water solution of  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$  and estimating the penetration by the length of the sample black coloured by the formation of  $\text{PbS}$ . The urea was revealed by treating the surfaces of the paste with a boiling solution of  $\text{CuCl}_2$ . The cement paste penetrated by the urea becomes violet coloured because of the biuret reaction.

We also studied the effect of the addition of cooked linseed oil on the compressive and flexural strength determined on the mortar in accordance with the conditions laid down by Italian legislation.

## RESULTS AND DISCUSSION

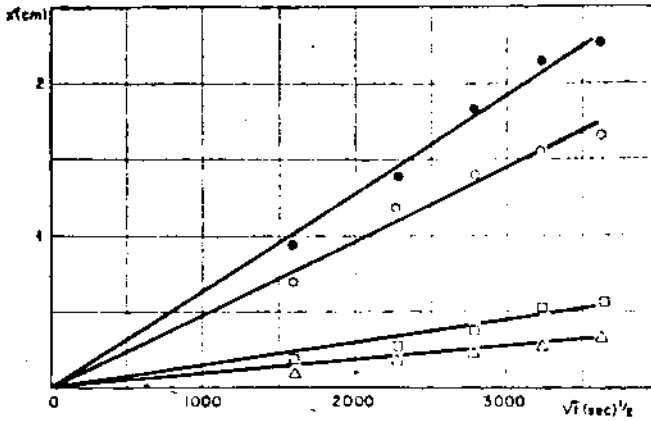
For the unsteady state diffusion, with the following boundary conditions:

$$\begin{aligned} C &= 0 \quad \text{at } t = 0; \quad \text{and } 0 < x < \infty \\ C &= C_s \quad \text{at } x = 0; \quad \text{and } 0 < t < \infty \end{aligned}$$

the solution of the second Fick's law is given by the equation

$$C_x/C_s = 1 - \text{erf}(y) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} e^{-\tau^2} d\tau \quad (1)$$

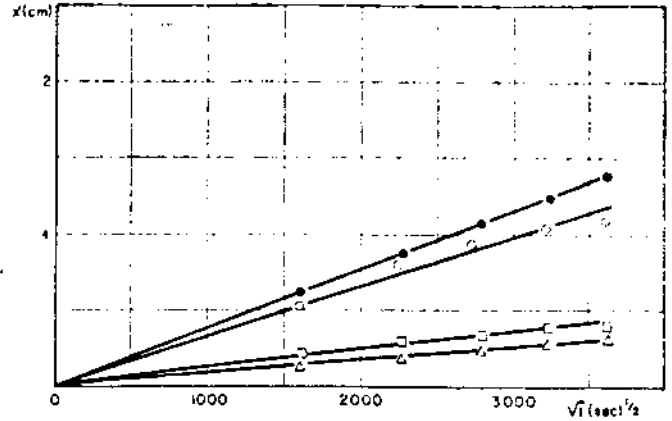
where  $C_x$  is the concentration of the diffusing species at time  $t$  inside the specimen, at a distance  $x$  from the surface, and  $C_s$  is the surface concentration kept constant;  $D$  is the diffusion coefficient and  $y$  is equal to  $x/2\sqrt{Dt}$ . The values of  $\text{erf}(y)$  are available in mathematical tables as a function of  $y$ . If  $y = 2$ , i.e. if  $x = 4\sqrt{Dt}$ , the function  $1 - \text{erf}(y)$  practically vanishes and consequently also  $C_x/C_s$  must be zero



1 - Penetrazione di alcuni agenti anti-gelo nelle paste di cemento Portland.

1 - Penetration of some de-icing agents in Portland cement paste.

● CaCl<sub>2</sub>  
○ KCl  
□ Na<sub>2</sub>S  
△ Urea



2 - Penetrazione di alcuni agenti anti-gelo nelle paste di cemento pozzolanico.

2 - Penetration of some de-icing agents in pozzolanic cement paste.

● CaCl<sub>2</sub>  
○ KCl  
□ Na<sub>2</sub>S  
△ Urea

tra la superficie del provino in contatto con la soluzione ed il luogo dei punti per i quali è  $C_x = 0$ , è valida quindi in prima approssimazione l'equazione (2)

$$x' = 4\sqrt{Dt} \quad (2)$$

Nelle figg. 1 e 2 sono mostrati i risultati delle penetrazioni, rispettivamente nelle paste di cemento portland e pozzolanico, dello ione Cl<sup>-</sup> (CaCl<sub>2</sub> o KCl), dello ione S<sup>-</sup> (Na<sub>2</sub>S), e dell'urea. Sull'ascissa è riportata la radice quadrata del tempo (t) e sull'ordinata la distanza in cm (x') del provino attraversata dal Cl<sup>-</sup>, dal S<sup>-</sup> e dall'urea. L'andamento lineare di x' in funzione di  $\sqrt{t}$  conferma la validità sperimentale dell'equazione (2).

I coefficienti di diffusione D, calcolati dalla pendenza delle curve, sono mostrati nella seconda colonna della tabella 1. Risultati pressoché coincidenti sono stati ottenuti [2] con un metodo sperimentalmente più laborioso che consiste nel diagrammare  $C_x$  in funzione di x a t costante, e nel ricavare  $C_s$  per estrapolazione delle curve a x = 0. Noti  $C_x$  e  $C_s$  è possibile calcolare, mediante l'equazione (1), 1-erf(y) e risalire quindi, mediante le tabelle matematiche, al valore di y ed infine a D. I valori dei coefficienti di diffusione, calcolati in un precedente lavoro [2] con questo secondo metodo di calcolo, sono riportati nella terza colonna della tabella 1.

Per quanto concerne la penetrazione del CaCl<sub>2</sub>, si può osservare che il valore della velocità con cui il cloruro diffonde attraverso le paste è dello stesso ordine di grandezza di quello calcolato per i calcestruzzi [1] ( $D = 1 \div 3 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/sec). Questo valore risulta circa mille volte più piccolo del coefficiente di diffusione del cloruro in acqua alla stessa temperatura ( $2,03 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec). Le interazioni tra la superficie dei pori del cemento idratato e gli ioni diffondenti,

according to equation (1). If x' now is the distance between the surface of the sample in contact with the solution and the locus of points where  $C_x = 0$ , the following equation, as a first approximation, is valid:

$$x' = 4\sqrt{Dt} \quad (2)$$

In fig. 1 and 2 are shown the results of the penetration in portland and pozzolanic cement pastes respectively, of the Cl<sup>-</sup> ion (CaCl<sub>2</sub> or KCl), of S<sup>-</sup> ion (Na<sub>2</sub>S) and of urea. The abscissa gives the square root of time (t), and the ordinate the distance of penetration of the Cl<sup>-</sup> ion, S<sup>-</sup> ion and urea (x') in cm. The linear plot of x' as a function of  $\sqrt{t}$  supports experimentally the validity of equation (2).

The diffusion coefficients (D), calculated from the slopes of the curves, are shown in the second column of table 1. Almost identical results have been obtained using a more time-consuming experimental method, by plotting  $C_x$  versus x at t = constant. The value of  $C_s$  has been then simply obtained by extrapolation at x = 0. Once  $C_x$  and  $C_s$  are known, it is possible to calculate 1-erf(y) using equation (1) and finally determine the values of y and D with the aid of the mathematical tables. The values of the diffusion coefficients, calculated in a previous work, are given in table 1 column 3.

As far as the CaCl<sub>2</sub> is concerned, one can see that the rate with which the chloride ion diffuses through the paste is of the same order of magnitude as that calculated for the concretes ( $D = 1 \div 3 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/sec). This value is about a thousand times smaller than the diffusion coefficient of the chloride ion in water at the same temperature ( $2,03 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec). The interactions between the pore surfaces in the

Pasta di cemento Portland - <i>Portland cement paste</i>		
Specie diffondente <i>Diffusing species</i>	D* (cm <sup>2</sup> sec) × 10 <sup>6</sup>	D** (cm <sup>2</sup> /sec) × 10 <sup>6</sup>
Cl <sup>-</sup> (CaCl <sub>2</sub> )	2,55	2,51
Cl <sup>-</sup> (KCl)	1,45	
S <sup>2-</sup> (Na <sub>2</sub> S)	0,14	
urea	0,05	

Pasta di cemento pozzolanico - <i>Pozzolanic cement paste</i>		
Specie diffondente <i>Diffusing species</i>	D* (cm <sup>2</sup> sec) × 10 <sup>6</sup>	D** (cm <sup>2</sup> /sec) × 10 <sup>6</sup>
Cl <sup>-</sup> (CaCl <sub>2</sub> )	0,94	0,90
Cl <sup>-</sup> (KCl)	0,67	
S <sup>2-</sup> (Na <sub>2</sub> S)	0,08	
urea	0,05	

\* Calcolati mediante l'equazione (2) dai dati delle figg. 1 e 2.  
 \* Calculated with equation (2) by the data of figs. 1 and 2.  
 \*\* Calcolati nel lavoro del riferimento 2.  
 \*\* Calculated in the paper of reference 2.

potrebbero essere responsabili dell'abbassamento della velocità di diffusione del cloruro nell'acqua contenuta nei pori della pasta idratata.

Analogamente a quanto si è trovato sulla penetrazione del cloruro nei calcestruzzi [1] le paste di cemento pozzolanico offrono una maggiore resistenza delle paste di cemento Portland al flusso dei cloruri. A 25°, per esempio, il D della pasta di cemento pozzolanico è circa tre volte più piccolo di quello della pasta di cemento portland.

È stato mostrato [2] che la dipendenza del coefficiente di diffusione dalla temperatura segue la legge di Arrhenius:

$$D = D_0 e^{-E/RT} \quad (3)$$

dove l'energia di attivazione (E) è eguale a 8,5 kcal/mole ed a 1 kcal/mole rispettivamente per le paste di cemento portland e per quelle di cemento pozzolanico. Ciò indica che la differenza della penetrazione del Cl<sup>-</sup> attraverso i due tipi di pasta viene ulteriormente accentuata durante la stagione estiva. Il diverso comportamento dei due tipi di pasta non può essere attribuito al fatto che il cemento pozzolanico presenti una struttura meno porosa. Infatti le distribuzioni dimensionali del diametro dei pori, nelle paste dei due cementi, risultano praticamente coincidenti nell'intervallo di 10-300 Å e differiscono leggermente solo nei macropori con diametro 0,01-10 μ che sono più frequenti nelle paste di cemento pozzolanico [2]. Si può quindi pensare che la diversa natura della superficie dei pori è responsabile della dipendenza del coefficiente di diffusione dal tipo di pasta, a causa della diversa intensità con cui lo ione diffondente può essere adsorbito dal differente tipo di superficie. Non si può, d'altra parte, escludere che le differenze nei coefficienti di diffusione possano essere at-

TABELLA I

Coefficienti di diffusione a 25°C nelle paste di cemento Portland e pozzolanico.

TABLE I

Diffusion coefficients at 25°C of Portland and pozzolanic cement pastes.

hydrated cement and the diffusing ions could be responsible for the decrease in the diffusion rate of the chloride in the water contained in the pores of the hydrated paste.

As we have found in the chloride ions penetration through the concretes, the pozzolanic cement pastes offer a greater resistance to the chloride flow than the Portland cement pastes. At 25°C, for example, D in the pozzolanic cement is about three times smaller than that in the Portland type.

It has been shown [2] that the temperature dependence on the diffusion coefficient is represented by the Arrhenius's equation:

$$D = D_0 e^{-E/RT} \quad (3)$$

where the activation energy (E) is about 8,5 kcal/mole and 1 kcal/mole for the portland cement and pozzolanic cement pastes respectively. This indicates that the difference in penetration of Cl<sup>-</sup> ion through the two cement pastes is more pronounced during the summer season. The different behaviour of the two types of paste cannot be ascribed to the fact that the pozzolanic cement paste is less porous. In fact, the pore diameter dimensional distributions in the two cement pastes practically coincide in the 10-300 Å range and differ slightly only in the pores with a diameter of 0,01-10 μ, which are more frequent in the pozzolanic cement pastes [2]. One can therefore presume that the different nature of the pore surfaces is responsible for the dependence of the diffusion coefficient on the type of paste, because of the different intensity with which the ions can be adsorbed by the different types of surfaces. However, one cannot exclude the possibility that the difference in the diffusion coefficients might be due

tribuite ad una differenza nella mobilità delle molecole d'acqua presenti nei micropori.

Il coefficiente di diffusione del  $\text{Cl}^-$  aggiunto come  $\text{KCl}$  è circa  $3/4$  dello stesso ione aggiunto come  $\text{CaCl}_2$ . Si deve però tener presente che le concentrazioni delle soluzioni acquose impiegate sono tutte uguali a  $0,27 \text{ M}$  e quindi la concentrazione ionica del  $\text{Cl}^-$  nella soluzione di  $\text{CaCl}_2$  è doppia di quella del  $\text{Cl}^-$  nella soluzione di  $\text{KCl}$ . La più elevata concentrazione del  $\text{Cl}^-$  può essere responsabile della sua maggiore penetrazione, perché il coefficiente di diffusione può variare leggermente con il variare della concentrazione, oppure perché, come si è già mostrato in un precedente lavoro [1], il valore trovato della distanza di penetrazione viene sottovalutato con un errore sistematico tanto più grande quanto minore è la concentrazione del cloruro. Non si può escludere, infine, che il coefficiente di diffusione del cloruro dipenda anche dal tipo di catione ( $\text{K}^+$  o  $\text{Ca}^{++}$ ) proveniente dal sale.

Per lo stesso tipo di pasta cementizia, il  $\text{S}^{2-}$  presenta un coefficiente di diffusione che è circa dieci volte più piccolo del corrispondente valore calcolato per il  $\text{Cl}^-$ . Si può ritenere che la diversa velocità di penetrazione sia da mettere in relazione con la diversa carica elettrica e quindi con la differente interazione tra superficie dei pori e ione diffondente.

Analogamente a quanto osservato nella penetrazione dei cloruri, lo ione solfuro diffonde più velocemente nelle paste di cemento portland che in quelle di cemento pozzolanico. I risultati riportati nella tabella 1 mostrano infatti che i coefficienti di diffusione delle speci ioniche risultano

TABELLA 2

Coefficiente di diffusione del cloruro ( $\text{CaCl}_2$ ) in paste di cemento con e senza aggiunta di olio di lino cotto.

TABLE 2

Diffusion coefficients of  $\text{Cl}^-$  ion ( $\text{CaCl}_2$ ) in cement pastes prepared with and without cooked linseed oil

Tipo di pasta Type of paste	$D^* (\text{cm}^2 \text{ sec}) \cdot 10^6$
Cemento Portland Portland cement	2,55
Cemento Portland - olio di lino cotto Portland cement with cooked linseed oil	1,14
Cemento pozzolanico Pozzolanitic cement	0,90
Cemento pozzolanico - olio di lino cotto Pozzolanitic cement with cooked linseed oil	0,35

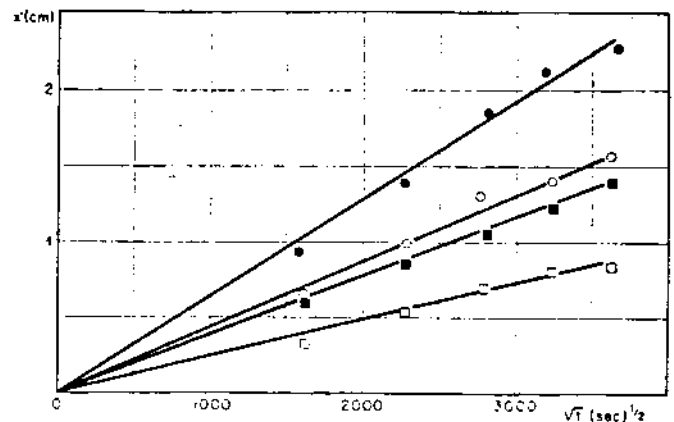
\* Calcolati mediante l'equazione (2) dai dati della fig. 3.  
\* Calculated with equation (2) by the data of fig. 3.

to a different mobility of the water molecules inside the pores.

The diffusion coefficient of  $\text{Cl}^-$  added as  $\text{KCl}$  is about  $3/4$  of that of the same ion added as  $\text{CaCl}_2$ . One must bear in mind, however, that the concentration of the aqueous solutions used are all  $0,27 \text{ M}$  and thus the ionic concentration of the  $\text{Cl}^-$  in the  $\text{CaCl}_2$  solution is double that of the  $\text{Cl}^-$  in the  $\text{KCl}$  solution. The higher concentration of the  $\text{Cl}^-$  can be responsible for its greater penetration, because the diffusion coefficient can vary slightly with the change of the concentration, or rather because, as we have shown in a previous paper [1], the value of the penetration distance can be underestimated by a systematic error which increases as the chloride concentration decreases. Finally it cannot be excluded that the diffusion coefficient of chloride ion depends also on the type of cation ( $\text{K}^+$  or  $\text{Ca}^{++}$ ) of the salt.

In both the cement paste types the  $\text{S}^{2-}$  ion presents a diffusion coefficient which is about ten times smaller than the corresponding value of  $D$  calculated for the  $\text{Cl}^-$ . One can think that the different rate of penetration is related to the different electrical charge and thus to the different interaction between the pore surfaces and the diffusing ions.

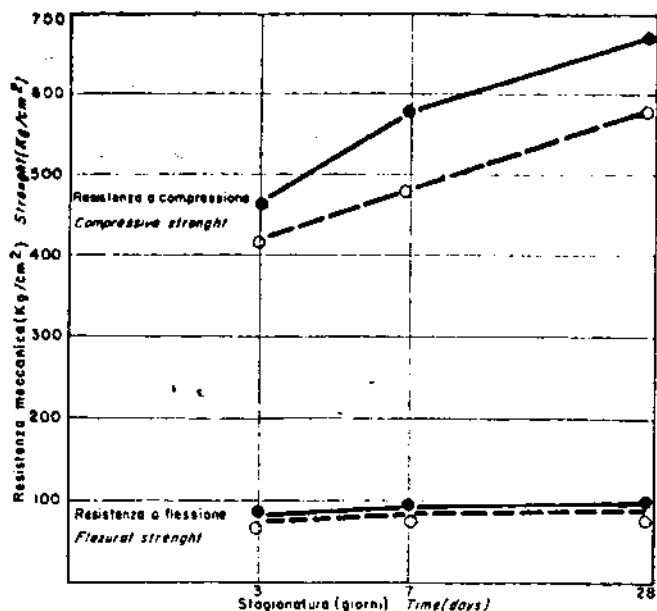
As we have observed in the penetration of chloride, the diffusion rate of sulphide ion is higher in portland than in the pozzolanitic cement pastes. In fact, the results of table 1 show that the diffusion coefficients of the ionic species are two to three times greater in the portland than in the pozzo-



3 - Effetto dell'aggiunta dell'olio di lino cotto alle paste di cemento nella penetrazione degli ioni cloruro.

3 - Influence of the addition of cooked linseed oil to the cement paste on the penetration of chloride ion.

- Cemento Portland - Portland cement
- Cemento Portland con olio di lino cotto - Portland cement with cooked linseed oil
- Cemento pozzolanico - Pozzolanitic cement
- Cemento pozzolanico con olio di lino cotto - Pozzolanitic cement with cooked linseed oil



4 - Effetto dell'aggiunta dell'olio di lino cotto nelle resistenze meccaniche delle malte di cemento Portland.

4 - Influence of cooked linseed oil on the strenght of Portland cement mortars.

● Cemento Portland - Portland cement  
○ Cemento Portland con olio di lino cotto - Portland cement with cooked linseed oil

da due a tre volte più grandi nelle paste di cemento portland che non in quelle di cemento pozzolanico. L'urea invece, penetra con la stessa velocità ( $D = 5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ), indipendentemente dal tipo di pasta. Ciò sembra confermare l'ipotesi che la velocità di penetrazione degli ioni sia fortemente condizionata dalla natura della superficie dei pori che può interagire con gli ioni che diffondono.

Nel caso di una molecola indissociata come quella dell'urea, l'interazione è praticamente eguale nei due tipi di cemento idratato, e poiché anche la struttura microporosa delle paste è praticamente la stessa, il coefficiente di diffusione dell'urea non dipende dal tipo di legante impiegato per la pasta.

L'aggiunta di olio di lino cotto alle paste fresche di cemento portland o di cemento pozzolanico provoca una sensibile riduzione del coefficiente di diffusione del cloruro (fig. 3 e tab. 2): questo passa da  $2,5 \cdot 10^{-8}$  a  $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$  nella pasta di cemento portland, e da  $9 \cdot 10^{-8}$  a  $3,9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$  in quella di cemento pozzolanico. D'altra parte, a tutte le stagionature le resistenze meccaniche subiscono, per effetto della presenza dell'olio di lino cotto, una diminuzione del 10% circa nella prova di flessione e del 15% circa nella prova di compressione (fig. 4). Si può pertanto concludere che con l'aggiunta di questo additivo durante l'impasto, è praticamente possibile dimezzare il coefficiente di diffusione del cloruro in manufatti cementizi, senza pregiudicare contemporaneamente le resistenze meccaniche.

In alternativa, si può prima far indurire il calcestruzzo e successivamente proteggerlo in superficie con una pellicola di olio di lino cotto; in tal caso la penetrazione del cloruro è completamente impedita [1], ma è necessario provvedere alla manutenzione della struttura per il rifacimento della pellicola eventualmente distaccata.

anic cement pastes. The urea, instead, penetrates at the same rate ( $D = 5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ) irrespective of the type of paste. This seems confirm the hypothesis that the penetration rate of the ions is strongly conditioned by the nature of the pore surfaces which can interact with the diffusing ions.

In the case of a undissociated molecules, such as urea, the interaction is practically the same in the two types of hydrated cement, and since even the microporous structure of the pastes is practically the same, the diffusion coefficient of urea does not depend on the type of cement used for the paste.

The addition of cooked linseed oil to the fresh portland and pozzolanic cement pastes, causes a remarkable decrease in the diffusion coefficient of the chloride (fig. 3 and table 2): this passes from  $2,5 \cdot 10^{-8}$  to  $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$  in the portland cement paste, and from  $9 \cdot 10^{-8}$  to  $3,9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$  in the pozzolanic cement paste. On the other hand, the addition of the cooked linseed oil causes a decrease of about 10% in the flexural strength and of about 15% in the compressive strenght (fig. 4). One can therefore conclude that by adding the cooked linseed oil to the fresh paste, it is possible to halve the diffusion coefficient of chloride in hydrated cements without substantially weakening the mechanical strenghts.

Alternatively, one can first harden the concrete and then protect its surfaces with a film of cooked linseed oil; in this case the chloride is completely blocked [1], but it is necessary to provide for the maintenance of the structure through the renewal of the film which should become detached.

**CONCLUSIONI**

La penetrazione del cloruro nelle paste di cemento portland e di cemento pozzolanico è dell'ordine di grandezza di  $10^{-8}$   $\text{cm}^2/\text{sec}$  a  $25^\circ\text{C}$ , e risulta circa mille volte più piccola del coefficiente di diffusione dello stesso ione in acqua. L'interazione tra la superficie dei pori del cemento idratato e lo ione cloruro potrebbe essere responsabile della diminuzione della velocità di diffusione.

Anche la penetrazione di altri agenti anti-gelo, quali il cloruro di potassio e l'urea, procede secondo le leggi di Fick sulla diffusione. Il coefficiente di diffusione del cloruro del KCl è circa  $3/4$  di quello del cloruro del  $\text{CaCl}_2$ . L'urea diffonde, invece, con una velocità sensibilmente più piccola ed il coefficiente di diffusione è  $5 \cdot 10^{-10}$   $\text{cm}^2/\text{sec}$  a temperatura ambiente.

Le distribuzioni dimensionali del raggio dei pori nelle paste di cemento portland e di quello pozzolanico sono praticamente coincidenti, e poiché i coefficienti di diffusione degli ioni ( $\text{Cl}^-$  e  $\text{S}^-$ ) nelle paste di cemento pozzolanico sono da due a tre volte più piccoli di quelli degli stessi ioni nelle paste di cemento portland, si può ritenere che l'interazione tra gli ioni che diffondono e la superficie dei pori sia più intensa nel caso delle paste di cemento pozzolanico. L'urea, invece, diffonde con la stessa velocità in entrambi i cementi idratati. Sulla base dell'ipotesi soprariportata, si può ritenere che l'interazione, tra la superficie dei pori nelle due paste idratate e le molecole indissociate che diffondono, non dipenda praticamente dal tipo di cemento.

L'aggiunta di olio di lino cotto durante l'impasto consente di dimezzare il coefficiente di diffusione del cloruro nelle paste di cemento, senza che la resistenza meccanica subisca una sensibile diminuzione.

Agosto 1972

**CONCLUSION**

*The order of magnitude of the chloride penetration in the portland and pozzolanic cement pastes is  $10^{-8}$   $\text{cm}^2/\text{sec}$  at  $25^\circ\text{C}$ , and this value is about a thousand times smaller than that of the same ion in water. The interaction between the pore surfaces of the hydrated cement and the chloride ions can be responsible for the decrease in the diffusion rate.*

*Even the penetration of the other de-icing agents, such as potassium chloride and urea, proceeds according to Fick's laws on diffusion. The diffusion coefficient of the chloride of KCl is about  $3/4$  of that of the chloride of  $\text{CaCl}_2$ . The urea diffuses, instead, at a considerably smaller rate and the diffusion coefficient is  $5 \cdot 10^{-10}$   $\text{cm}^2/\text{sec}$  at environment temperature.*

*The pore radius dimensional distributions in the portland and pozzolanic cement pastes practically coincide and since the diffusion coefficients of the ions ( $\text{Cl}^-$  and  $\text{S}^-$ ) in the pozzolanic cement paste are two to three times smaller than in the portland type, one can consider that the interaction between the diffusing ions and the pore surfaces is more intense in the pozzolanic cement paste. The urea, instead, diffuses at the same rate in both the hydrated cement. On the basis of the hypothesis set out above, one can think that the interaction between the pore surfaces in the two hydrated pastes and the diffusing undissociated molecules does not depend on the type of cement.*

*The addition of cooked linseed oil to the fresh paste means halving the diffusion coefficient of the chloride in the cement pastes without substantially lessening the mechanical strength.*

August 1972

## BIBLIOGRAFIA-REFERENCES

- [1] M. COLLEPARDI, A. MARCIALIS, R. TURRIZIANI: «La cinetica di penetrazione degli ioni cloruro nel calcestruzzo», *Il Cemento*, 4, 157-164, (1970).
- [2] M. COLLEPARDI, A. MARCIALIS, R. TURRIZIANI: "Penetration of

Chloride Ions in Cement Pastes and in Concretes" presentato al 74° Annual Meeting of the American Ceramic Society, Washington 1972, riassunto pubblicato sul *Bull. Am. Cer. Soc.* 347, 4, (1972); lavoro accettato per la pubblicazione sul *J. Am. Cer. Soc.*

**LA PENETRAZIONE DEGLI AGENTI ANTI-GELO NELLE PASTE DI CEMENTO - Riassunto** - È stata studiata la penetrazione di alcuni agenti anti-gelo, quali il cloruro di calcio, il cloruro di potassio e l'urea, nelle paste di cemento e si è trovato che essa è governata dalle leggi di Fick sulla diffusione. Si è trovato che gli elettroliti diffondono più rapidamente nelle paste di cemento portland che in quelle di cemento pozzolanico. L'urea, al contrario, presenta lo stesso coefficiente di diffusione in entrambi i tipi di paste. Il diverso comportamento degli agenti anti-gelo nella penetrazione delle paste cementizie è stato attribuito alla diversa interazione tra le specie diffondenti e la superficie dei pori presenti nei cementi idratati. L'aggiunta di olio di lino cotto alle paste fresche di cemento consente di dimezzare la diffusione dello ione cloruro, senza che le resistenze meccaniche subiscano una sensibile diminuzione.

**THE PENETRATION OF DE-ICING AGENTS IN CEMENT PASTES - Synopsis** - The penetration into cement pastes of some deicing agents, such as calcium chloride, potassium chloride and urea, has been studied. It has been found that the penetration follows the Fick's laws on diffusion. The electrolytes diffuse more rapidly in portland pastes than in pozzolanic cement pastes. On the contrary, urea shows the same diffusion coefficient in both pastes. The different behaviour in the penetration of the deicing agents has been ascribed to the different interaction between the diffusing species and the surface of the pores in the hydrated cement. The addition of cooked linseed oil to the fresh pastes produces approximately a 50% decrease in the diffusion rate of chloride ions without substantially affecting the mechanical strength.

**PENETRATION DES AGENTS ANTIGEL DANS LES PÂTES DE CIMENT - Résumé** - On a étudié la pénétration de certains agents antigel, tels que le chlorure de calcium, le chlorure de potassium et l'urée, dans les pâtes de ciment et on a relevé qu'elle est régie par les lois de Fick sur la diffusion. On a relevé encore que les électrolytes diffusent plus rapidement dans les pâtes de ciment portland que dans les pâtes de ciment pouzzolanique. L'urée, au contraire, a le même coefficient de diffusion dans les deux types de pâtes de ciment. On pense que la conduite des agents antigel pendant la pénétration des pâtes de ciment est différente car l'interaction des espèces qui diffusent et de la surface des pores présents dans les ciments hydratés est différente. L'addition d'huile de lin cuit aux pâtes fraîches de ciment permet de réduire de la moitié la diffusion de l'ion chlorure, sans réduction sensible des résistances mécaniques.

**DIE DURCHDRINGUNG DER GEGENFROSTMITTEL IN ZEMENTPASTEN - Zusammenfassung** - Die Durchdringung einiger Gegenfrostmittel wie Calciumchlorid, Kaliumchlorid und Harnstoff durch Zementpasten wurde untersucht und es wurde festgestellt, dass sie den Fickschen Diffusionsgesetzen gehorcht. Die Elektrolyten diffundieren schneller durch Portlandzementpasten als durch Pozzolanzementpasten. Im Gegensatz zeigt der Harnstoff denselben Diffusionskoeffizient für beide Pastensorten. Das unterschiedliche Verhalten der Gegenfrostmittel bei der Durchdringung der Zementpasten wurde auf die verschiedene Wechselwirkung zwischen den diffundierenden Mitteln und den Oberflächen der in den hydratisierten Betonen vorhandenen Poren zurückgeführt. Der Zusatz von Leinölmirn zu den Zementfrischpasten erlaubt die Halbierung der Chloridionendiffusion, ohne dass die mechanische Festigkeit wesentlich vermindert wird.