

DEGRADO DEL CALCESTRUZZO PROVOCATO DAL CLORURO DI CALCIO

M. Collepardi*, L. Coppola*, S. Monosi*

*Dipartimento di Scienza dei Materiali e della Terra - Università di Ancona
*ENCO, Engineering Concrete - Spresiano (TV)

RIASSUNTO

E' stato studiato l'attacco del CaCl_2 su provini di malta e calcestruzzo registrando la variazione di resistenza meccanica in funzione del tempo di immersione del materiale nella soluzione salina. Sono state anche effettuate misure di carbonatazione, di penetrazione del cloruro e di analisi ai raggi X le quali indicano che il responsabile dell'aggressione è l'ossicloruro di calcio idrato che si forma per reazione tra il CaCl_2 e la calce libera della matrice cementizia. Vengono avanzate due possibili ipotesi sul meccanismo di degrado: la prima basata su un'eccessiva quantità di calce; la seconda su un'eccessiva compattezza della matrice cementizia.

1 - INTRODUZIONE

Durante la stagione invernale sulle opere stradali, autostradali, aeroportuali ed urbane vengono applicati sali disgelanti a base di NaCl e/o CaCl_2 per la rimozione del ghiaccio. Entrambi i sali, penetrando attraverso il copriferro di calcestruzzo, possono provocare la corrosione dei ferri di armatura per la presenza dello ione Cl^- [1]. In aggiunta alla corrosione dei ferri, sono stati segnalati severi fenomeni di degrado che coinvolgono il calcestruzzo stesso (Tabella 1): questi fenomeni riguardano solo i calcestruzzi confezionati con aggregati reattivi (a causa della reazione alcali-aggregato) per la loro interazione con il sodio, se il sale disgelante è a base di NaCl [2]; oppure coinvolgono i calcestruzzi in genere,

Tabella 1

Schematizzazione dei processi di degrado (in aggiunta al fenomeno del gelo-disgelo) per effetto dei sali disgelanti sulle opere in calcestruzzo armato.

Elemento coinvolto nel degrado	Sali disgelanti applicati sulle opere in calcestruzzo:	
	NaCl	CaCl_2
Ferri di armatura	Corrosione dei ferri per azione dello ione Cl^-	Corrosione dei ferri per azione dello ione Cl^-
Calcestruzzo	Reazione alcali-aggregato (solo con inerti reattivi) per azione dello ione Na^+	Formazione di ossicloruro $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
		Formazione di cloroalluminato: $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{H}_6 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_3\text{A} \cdot$ $\text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

* anche altri alluminati idrati possono formare il cloroalluminato.

se il sale disgelante è costituito da CaCl_2 [3-5]. Recentemente [6-7] è stato individuato nell'ossicloruro di calcio idrato ($3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) il principale responsabile di questo specifico degrado, anche se il cloroalluminato idrato ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) che spesso accompagna l'ossicloruro, in quantità molto minori, non può essere escluso come corresponsabile del processo di deterioramento del calcestruzzo.

L'obiettivo del presente lavoro è quello di chiarire il meccanismo di degrado del calcestruzzo esposto all'attacco del CaCl_2 isolando il fenomeno da studiare (degrado del calcestruzzo per effetto del CaCl_2) da altri concomitanti processi (corrosione dei ferri, formazione di ghiaccio, reazione alcali-aggregato) che inevitabilmente concorrono più o meno simultaneamente nel deterioramento delle opere reali in calcestruzzo armato esposto all'azione di uno o entrambi i sali disgelanti. Per questo motivo i provini di materiale cementizio studiati sono stati intenzionalmente prodotti privi di ferri di armatura, esposti solo al CaCl_2 e conservati a temperature superiori a 0°C .

2 - PARTE SPERIMENTALE

Sono stati confezionati provini in malta (prismi $40 \times 40 \times 160$ mm) ed in calcestruzzo (cubi da 100 mm di lato), impiegando rispettivamente cemento Portland di classe "525" e "425".

2.1 - Prove con malta

Per il confezionamento dei provini in malta è stato adottato un rapporto acqua/cemento (a/c) relativamente elevato (0.65) per accelerare la penetrazione del cloruro. Inoltre è stata impiegata la sabbia di Torre del Lago con un rapporto in peso inerte/cemento piuttosto basso (1.5) al fine di produrre una malta ricca in pasta cementizia (esposta al processo di degrado) e favorire quindi l'interpretazione delle analisi ai raggi X. Per lo stesso motivo è stato impiegato un cemento ("525") il più esente possibile da altre aggiunte minerali che avrebbero potuto ostacolare l'interpretazione di queste analisi. I provini, sfornati dopo 1 giorno, sono stati conservati fino a 60 giorni a 20°C o sotto acqua (per impedire assolutamente la carbonatazione) o esposti in ambiente con U.R. del 60% arricchito di CO_2 (30% in volume) per favorire la carbonatazione della malta. A scadenze prefissate veniva misurata la resistenza meccanica a compressione e la profondità di carbonatazione della malta con il saggio alla fenolftaleina.

Dopo questo trattamento preliminare i provini sono stati immersi per 14 giorni in una soluzione al 30% di CaCl_2 a 20°C per favorire la diffusione del sale all'interno della malta in quanto la velocità di questo processo aumenta esponenzialmente con la temperatura [1]; successivamente, è stata cambiata la temperatura da 20°C a 5°C per accelerare l'attacco degradante del CaCl_2 che risulta più rapido e severo alle basse temperature [3,6]. La temperatura è stata comunque scelta superiore a 0°C per evitare il sovrapporsi di un altro tipo di degrado (formazione di ghiaccio). Durante la conservazione dei provini di malta nella soluzione di CaCl_2 sono state eseguite analisi ai raggi X, determinazioni di penetrazione del cloruro [8] e misure di resistenza meccanica: queste ultime sono state comparate con quelle determinate per i corrispondenti provini in malta conservati sotto acqua invece che nella soluzione aggressiva di CaCl_2 .

2.2 - Prove su calcestruzzo

Per il confezionamento dei provini in calcestruzzo (a/c = 0.40 - 0.50 - 0.60 - 0.70 - 0.80) sono stati impiegati inerti alluvionali in curva di Bolomcy costituiti da sabbia (modulo di finezza = 2.60) e ghiaia (diametro massimo = 20 mm). Il dosaggio di cemento è variato da un minimo di 225 kg/m^3 per il calcestruzzo con rapporto a/c di 0.80, ad un massimo di 380 kg/m^3 per il calcestruzzo con rapporto a/c di 0.40. Gli altri dosaggi di cemento sono stati: 250, 290 e 320 kg/m^3 . Tutti gli impasti sono stati prodotti ad uno

slump di circa 20 cm impiegando superfluidificante (1% sul peso di cemento di una soluzione al 40% di naffalinsolfonato condensato con formaldeide) solo per i calcestruzzi con rapporto a/c di 0.40 e 0.50.

I provini di calcestruzzo, dopo una stagionatura umida a 20°C con U.R. del 95% per 60 giorni, sono stati immersi in una soluzione al 30% di CaCl_2 per 14 giorni a 20°C e successivamente a 5°C . È stata determinata la resistenza meccanica sia durante la stagionatura umida che durante l'immersione in soluzione di CaCl_2 . Inoltre è stata misurata la penetrazione del cloruro con il saggio alla fluoresceina e nitrato di argento [8].

3 - Risultati e discussione

Nel seguito sono discussi separatamente i risultati relativi ai provini di malta e di calcestruzzo.

3.1 - Risultati sui provini di malta

Nella Fig.1 sono mostrati i valori della resistenza meccanica dei provini stagionati sotto acqua e quindi immersi nella soluzione di CaCl_2 : si registra un forte calo della resistenza meccanica subito dopo l'immersione nella soluzione di CaCl_2 a 5°C , accompagnata da abbondante formazione di ossicloruro ($3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) a spese del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ preesistente nella malta (Fig.2). I provini non risultano affatto carbonatati mentre sono completamente penetrati dal cloruro nel giro di 200 giorni (Fig.1).

Nella Fig.3 è mostrata la resistenza meccanica dei provini esposti alla CO_2 prima di essere immersi nella soluzione di CaCl_2 : non si registra alcun calo di resistenza meccanica per effetto della immersione nella soluzione di CaCl_2 . Contemporaneamente si registra la completa carbonatazione della calce prima dell'immersione nella soluzione di CaCl_2 e la completa penetrazione del cloruro nel giro di soli 14 giorni a 20°C : la penetrazione del Cl avviene in questo caso non tanto per diffusione, ma piuttosto per suzione capillare nella malta insatura di acqua a causa dell'essiccamento avvenuto nell'ambiente arricchito con CO_2 ed U.R. del 60%. L'analisi ai raggi X evidenzia la presenza di tracce di cloroalluminato e l'assenza sia di calce che di ossicloruro (Fig.4).

Tutti questi dati (Fig.1-4) indicano che è l'ossicloruro di calcio idrato l'unico responsabile del degrado provocato dalla penetrazione del CaCl_2 . Quando (a seguito della carbonatazione) la calce scompare, l'ossicloruro non si forma (Fig.4) e la resistenza meccanica non diminuisce (Fig.3). Inoltre, poiché nei provini carbonatati la penetrazione del cloruro provoca la formazione di cloroalluminato, ma non la diminuzione di resistenza meccanica, si può escludere qualsiasi corresponsabilità nel degrado da parte del cloroalluminato.

3.2 - Risultati sui provini di calcestruzzo

Nella Fig.5 è mostrata la resistenza meccanica a compressione dei vari calcestruzzi immersi in soluzione di CaCl_2 fino a 80 giorni. Più basso è il rapporto a/c, maggiore è ovviamente la resistenza meccanica durante la stagionatura umida a 20°C prima dell'immersione nella soluzione di CaCl_2 . Tuttavia, in seguito la resistenza meccanica diminuisce tanto più rapidamente quanto maggiore è il suo valore prima della immersione nella soluzione aggressiva. In particolare il calcestruzzo di qualità inferiore (a/c = 0.80), ancorché completamente penetrato dal cloruro in circa 60 giorni, non mostra significativi segni di degrado almeno dopo 80 giorni di permanente contatto con la soluzione di CaCl_2 . Questo singolare comportamento del materiale nei confronti dell'aggressione del CaCl_2 contraddice la regola generale secondo la quale la durabilità di un calcestruzzo aumenta al diminuire del rapporto a/c e cioè al diminuire della porosità capillare della pasta di cemento [9]. Si possono avanzare due possibili ipotesi per spiegare questo sorprendente risultato, ciascuna delle quali non necessariamente esclude l'altra:

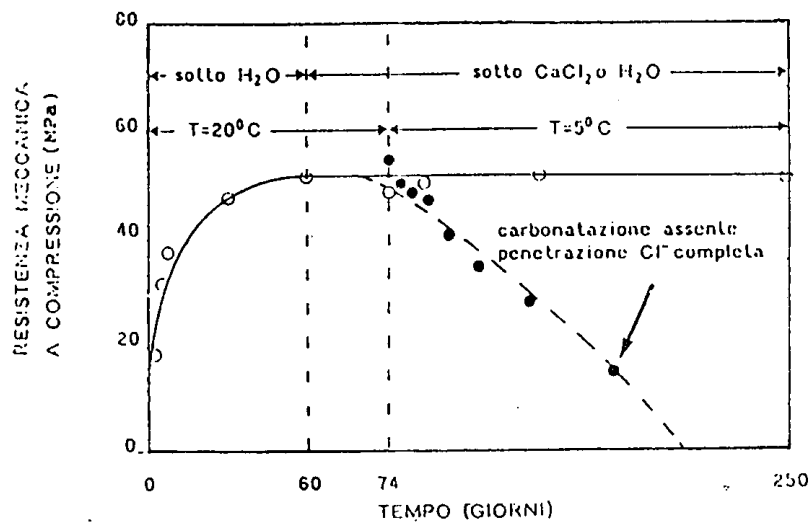


Fig. 1 - Resistenza meccanica dei provini di malta conservati sotto acqua prima dell'immersione sotto acqua (o) o sotto soluzione di CaCl_2 (●).

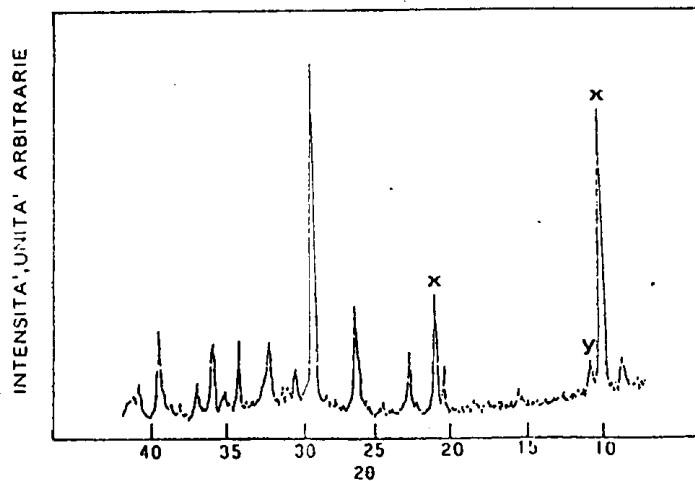


Fig. 2 - Analisi ai raggi X della malta dopo 200 giorni di immersione in soluzione di CaCl_2 e preliminare esposizione sotto acqua (X = $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$; Y = $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

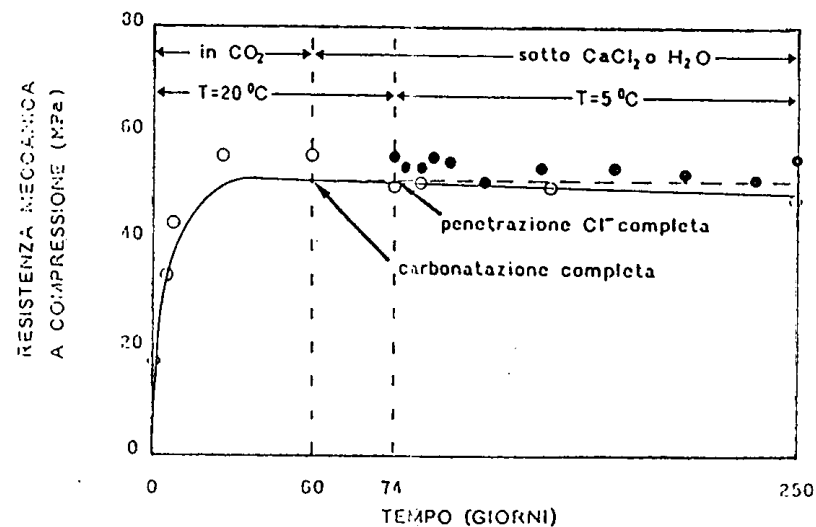


Fig. 3 - Resistenza meccanica dei provini di malta conservati in ambiente ricco di CO_2 prima dell'immersione sotto acqua (o) o sotto soluzione di CaCl_2 (●).

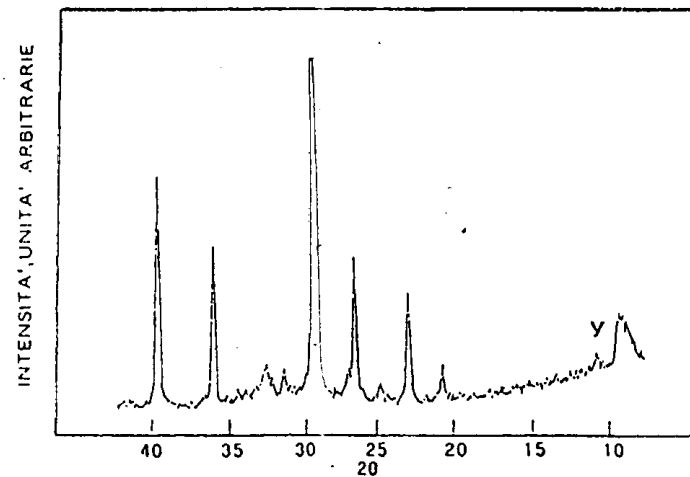


Fig. 4 - Analisi ai raggi X della malta dopo 250 giorni di immersione sotto CaCl_2 e preliminare esposizione in ambiente ricco di CO_2 (Y = $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

a) poiché la diminuzione di rapporto a/c è di fatto realizzata mediante un aumento del dosaggio di cemento, ciò comporta anche una maggiore quantità di calce prodotta per idratazione del cemento nell'unità di volume di conglomerato: poiché è la combinazione della calce con il CaCl_2 il responsabile del degrado, è possibile che al di sotto di un certo dosaggio di cemento (e quindi di calce) la quantità di ossiclorigerato formato non sia sufficiente a causare un significativo degrado: purtroppo l'analisi ai raggi X del calcestruzzo - per la predominante presenza di inerti - non consente di rilevare l'esistenza o meno di questa soglia;

b) la maggiore porosità capillare dei calcestruzzi con maggior rapporto a/c consente la formazione dei cristalli di ossiclorigerato senza significativi danni: questa ipotesi si basa sull'assunzione che la produzione di ossiclorigerato avvenga - al pari di altri fenomeni aggressivi nel calcestruzzo - con aumento di volume come si evince anche dal rigonfiamento macroscopico dei provini danneggiati accompagnato da sfaldamenti superficiali e vistose lacerazioni (Fig.6); in sostanza, la maggiore porosità e la minore rigidità della matrice cementizia dei calcestruzzi con maggior rapporto a/c favorirebbero una maggiore resistenza all'attacco del CaCl_2 .

In favore della prima ipotesi si possono segnalare gli eccellenti risultati [10,11] ottenuti nel confezionare calcestruzzi resistenti al CaCl_2 in cemento Portland sostituito in parte da materiali ad attività pozzolanica, capace cioè di ridurre la calce libera, quali il fumo di silice, la loppa ed in misura molto maggiore la cenere volante: in tutti questi casi è possibile produrre calcestruzzi meccanicamente molto resistenti, oltre che resistenti all'attacco del CaCl_2 .

D'altra parte, in favore della seconda ipotesi esistono alcuni dati sperimentali - ancorché non conclusivi - i quali indicherebbero che, attraverso l'introduzione di microbolle d'aria [12], è possibile allentare in parte le tensioni meccaniche attenuando il degrado provocato dal CaCl_2 , così come avviene con la formazione di ghiaccio durante i cicli di gelo-disgelo.

4 - CONCLUSIONI

I risultati del presente lavoro indicano che il degrado del calcestruzzo provocato dall'attacco aggressivo del CaCl_2 è legato alla formazione dell'ossiclorigerato ($3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$), che si produce tra la calce presente nel calcestruzzo ed il CaCl_2 che penetra nel materiale: ciò è confermato dal fatto che, facendo precedere l'immersione in soluzione di CaCl_2 da una completa carbonatazione della matrice cementizia, l'ossiclorigerato non si forma per carenza di calce ed il materiale non si degrada.

Se è accertato che è l'ossiclorigerato a provocare il degrado del calcestruzzo esposto al CaCl_2 , non è invece ancora molto chiaro il meccanismo attraverso il quale la produzione di ossiclorigerato provochi il degrado. Sono state avanzate due possibili ipotesi:

- che occorra una certa quantità di ossiclorigerato al di sopra della quale il fenomeno è in grado di provocare il degrado: in tal caso maggiore è la quantità di calce, più severo è il degrado; sono in favore di questa ipotesi i sorprendenti risultati ottenuti nel presente lavoro secondo i quali maggiore è il dosaggio di cemento Portland (cioè minore è il rapporto a/c), più severo è il degrado provocato dal CaCl_2 ;
- che la cristallizzazione espansiva dell'ossiclorigerato provochi fenomeni dirompenti tanto più severi quanto più rigida e meno porosa è la matrice cementizia: sono in favore di questa ipotesi alcuni risultati preliminari, ma non conclusivi, secondo i quali l'inglobamento di microbolle d'aria riduce la severità dell'attacco del CaCl_2 .

Da un punto di vista pratico, né la preliminare completa carbonatazione, né l'adozione di elevati rapporti a/c (procedimenti adottati nel presente lavoro allo scopo interpretativo) appaiono ovviamente delle misure capaci di risolvere il problema di proteggere le strutture in calcestruzzo dall'attacco del CaCl_2 : infatti, la carbonatazione accelerata è di difficile

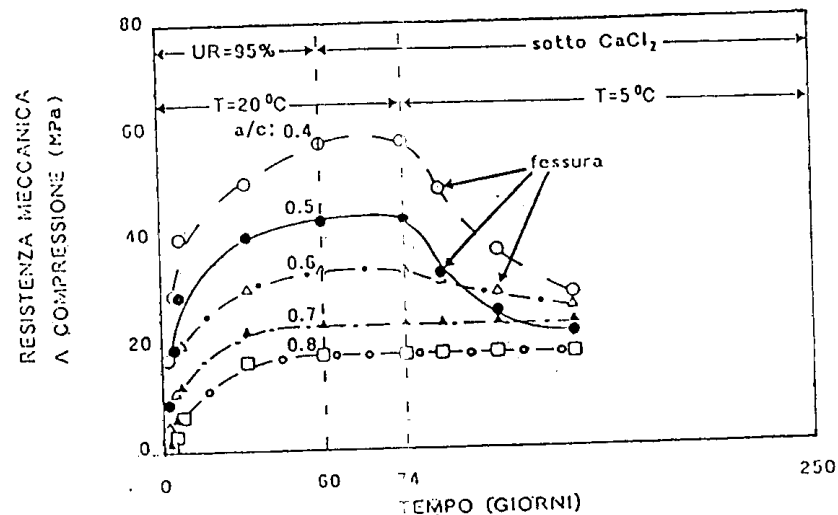


Fig. 5 - Influenza del rapporto a/c sulla resistenza meccanica di calcestruzzi in soluzione di CaCl_2

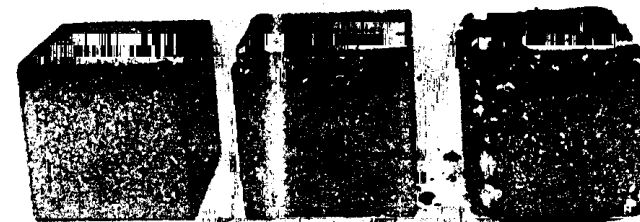


Fig. 6 - Provini di calcestruzzo progressivamente degradati dall'attacco del CaCl_2 : a sinistra il provino prima dell'attacco aggressivo.

attuazione pratica per le strutture reali; d'altra parte, l'adozione di alti rapporti a/c non risolve la protezione dei ferri di armatura dalla corrosione promossa dal cloruro poiché la diffusione dello ione Cl^- procede tanto più rapidamente quanto più alto è il rapporto a/c [13,14].

La soluzione pratica al problema del degrado delle opere in calcestruzzo armato esposte ai sali disgelanti può essere trovata adottando simultaneamente i seguenti accorgimenti:

- a) impiego di cementi d'altoforno ad alto tenore in loppa [11] o di fumo di silice [10,11] per ridurre significativamente il tenore di calce prima dell'esposizione al $CaCl_2$;
- b) adozione di bassi rapporti acqua/cemento per ridurre la penetrazione del cloruro attraverso il copriferro e per proteggere, quindi, i ferri di armatura dalla corrosione [13,14].

5 - BIBLIOGRAFIA

- [1] M.Collepari, A.Marcialis e R.Turriziani, *J. Amer. Cer. Soc.*, 55, 534-535, 1972.
- [2] S.Chatterji, *Cem. Concr. Res.*, 8,647-650, 1978.
- [3] S.Chatterji e A.D.Jensen, *Sartryck ur Nordisk betong*, 5, 1-2, 1975.
- [4] L.Berntsson, S.Chandra, *Cem. Concr. Res.*, 12, 87-92, 1982.
- [5] G.Moriconi, M.Pauri, I.Alverà e M.Collepari, *Materials Engineering*, 2, 491-496, 1989.
- [6] S.Monosi, I.Alverà e M.Collepari, *Il Cemento*, 2, 97-104, 1989.
- [7] S.Monosi e M.Collepari, *Il Cemento*, 1, 3-8, 1990.
- [8] M.Collepari, A.Marcialis e R.Turriziani, *Il Cemento*, 67, 157, 1970.
- [9] M.Collepari, "Scienza e Tecnologia del calcestruzzo", 3° Ed., Hoepli, Milano, 1992.
- [10] M.Collepari, "Effects of Chemical admixtures on concrete durability", Invited Lecture for the RILEM Int. Symp. on Admixtures for Concrete, Improvement of properties, Barcelona, Spain, 1990.
- [11] M.Collepari e L.Coppola, "Materiali innovativi per malte e calcestruzzi speciali", Ed. Enco, Spresiano, 1991.
- [12] M.Collepari e L.Coppola, risultati non pubblicati.
- [13] M. Collepari, S. Monosi, Proceedings of the First International RILEM Congress, 1, 9-16, Paris, France, 1987.
- [14] M. Collepari, S. Biagini, Proceedings of the IX European Ready Mixed Concrete, 606-615, Stavanger, Norvegia, 1989.