

INFLUENZA DEL CATIONE ASSOCIATO SULLA CAPACITÀ DELLA PASTE CEMENTIZIE DI LEGARE I CLORURI

L. Coppola¹, A. Buoso¹, M.R. Geiker², K. De Weerd², B. Lothenbach³, A. Colombo¹, H. Justnes²

¹ Department of Engineering, University of Bergamo, Bergamo (Italy);

² Department of Materials Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim (Norwegian);

³ Empa - Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology

SOMMARIO

La memoria riporta i risultati sperimentali di una ricerca finalizzata a valutare la capacità dei prodotti dell'idratazione del cemento di legare i cloruri (*chloride binding capacity*) che diffondono attraverso la porosità capillare sottraendoli, di conseguenza, al processo di corrosione. Sono stati approfonditi diversi fattori che potrebbero influenzare la *binding capacity*: la temperatura, il catione associato allo ione Cl^- e la concentrazione del cloruro in soluzione. Sono state confezionate paste cementizie ad alto grado di idratazione ($a/c=0.96$) che sono state messe a contatto con soluzioni contenenti MgCl_2 , CaCl_2 , NaCl e acqua distillata alle temperature di 5, 20 e 38°C. Si è osservato che la capacità di legare il cloruro da parte della matrice cementizia dipende dal catione associato: maggiore con Mg^{2+} o Ca^{2+} e minore con Na^+ . Inoltre, è stata riscontrata una dipendenza della capacità di legare i cloruri dal pH della fase acquosa: all'aumentare del pH della soluzione diminuisce la *binding capacity*. Studiando le fasi idratate del cemento Portland contenenti cloruro mediante analisi termogravimetrica (TGA), diffrazione ai raggi X (XRD) e microscopia elettronica a scansione con microanalisi EDS (SEM-EDS), mediante un programma basato sulla minimizzazione dell'energia libera di Gibbs (GEMS) è stato possibile confrontare i risultati al variare dei diversi fattori. I dati evidenziano che il catione associato induce dei cambiamenti nella fasi ettringitiche (AFm) e nel monosolfato alluminato (AFt), ma non tali da poter spiegare le variazioni della capacità di legare il cloruro da parte della matrice cementizia.

INTRODUZIONE

La capacità dei prodotti dell'idratazione del cemento di legare i cloruri riduce la concentrazione dei cloruri liberi presenti in soluzione nella porosità capillare e rallenta l'ingresso dei cloruri stessi nella matrice cementizia. Recenti pubblicazioni scientifiche indicano che la capacità dei prodotti dell'idratazione del cemento di legare i cloruri dipende strettamente dal catione associato allo ione Cl^- [1-4]. In particolare, la *binding capacity* è maggiore per le soluzioni di CaCl_2 rispetto a quelle di NaCl . Tritthart [2] riporta che la capacità di legare i cloruri diminuisce con le soluzioni contenenti cloruro che determinano un aumento dei valori di pH della fase acquosa contenuta nei pori delle paste cementizie. In particolare, l'esposizione ad una soluzione di NaCl determina un aumento del pH della fase acquosa in quanto, sulla superficie del C-S-H, gli ioni OH^- sono sostituiti da quelli Cl^- . Al contrario, l'esposizione ad una soluzione di CaCl_2 o MgCl_2 causa un abbassamento del pH a causa della precipitazione degli ioni Ca^{2+} o Mg^{2+} in soluzioni fortemente alcaline formando rispettivamente $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Anche Wowra and Setzer [4] hanno studiato le variazioni della capacità di legare i cloruri attraverso le diverse interazioni degli stessi con il C-S-H, focalizzando l'attenzione sull'influenza del doppio strato elettrico. L'interazione tra gli ioni Ca^{2+} e la superficie del C-S-H genera una superficie carica positivamente il che provoca un elevato adsorbimento di anioni Cl^- nel doppio strato elettrico.

La presente memoria ha come obiettivo lo studio dell'influenza del catione associato sulla *binding capacity* dei cloruri di paste a base di cemento Portland. Sono stati dapprima valutati e, in seguito, modellati i cambiamenti nelle fasi solide, oltre alle composizioni delle fasi acquose di paste cementizie ad alto grado di idratazione messe a contatto con soluzioni contenenti $MgCl_2$, $CaCl_2$, $NaCl$ e acqua di mare. La modellazione è stata eseguita utilizzando un programma basato sulla minimizzazione dell'energia libera di *Gibbs*, denominato GEMS [7].

PROCEDURA SPERIMENTALE

Materiali

Le paste cementizie sono state confezionate utilizzando un CEM I 42.5, in accordo alla norma UNI EN 197-1, con una finezza di *Blaine* pari a $573 \text{ m}^2/\text{kg}$. La composizione chimica del cemento è riportata in Tabella 1.

Tabella 1 – Composizione chimica del cemento CEM I 42.5 utilizzato nella ricerca

Composto	(%)	Composto	(%)
SiO_2	19.8	K_2O	1.2
Al_2O_3	5.2	Na_2O	0.5
Fe_2O_3	3.5	total Cl	0.056
Cao	61.5	LOI	1.11
MgO	2.7	Free Lime	1.4
SO_3	3.6		

Le paste cementizie confezionate sono state messe a contatto con soluzioni $MgCl_2$, $CaCl_2$ e $NaCl$ preparate partendo da soluzioni madre rispettivamente: 5M $NaCl$, 2.5M $CaCl_2$ e 2.5M $MgCl_2$. Il contenuto effettivo di cloruro nelle soluzioni madre è stato verificato attraverso titolazione e successivamente sono state diluite per ottenere le seguenti concentrazioni di cloruro: 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 e 3.5M.

Preparazione dei provini

Le paste cementizie sono state confezionate utilizzando un CEM I 42.5, con rapporto a/c pari a 0.4 secondo la procedura utilizzata da *Justens* [5]. I provini sono stati stagionati chiusi in sacchetti di plastica immersi in acqua alla temperatura di 5°C per i primi tre giorni e a 20°C per altri 4 giorni. Successivamente, i campioni sono stati schiacciati con un frantoio a mascelle e poi macinati con un mulino a dischi rotante fino ad ottenere particelle di 1mm. La polvere così ottenuta è stata riposta in 11 bottiglie in polipropilene, è stato aggiunto un 40% sul peso della polvere di acqua e i contenitori sono stati chiusi con tappi a vite ermetici. Le bottiglie sono state agitate e conservate per 7 giorni a 20°C . Le miscele ottenute sono state messe in sacchetti di plastica, spalmate su un piatto metallico e frantumate con un martello. Il composto ottenuto, simile a sabbia umida, è stato omogeneizzato e conservato all'aria in bottiglie in polipropilene da 1 litro fino al momento delle prove. Questa procedura ha come obiettivo la massimizzazione del grado di idratazione delle paste cementizie e, nel contempo, la minimizzazione della carbonatazione.

Il contenuto di acqua libera presente nelle paste cementizie e il grado di idratazione delle stesse sono stati determinati mediante analisi termogravimetrica (TGA). In una padella di alluminio ($900\mu\text{l}$) sono stati pesati 400mg circa di pasta, essiccati nel DTA/TG alla temperatura di 105°C e contemporaneamente è stato eliminato l' N_2 per 4h al termine delle quali il peso del provino si era stabilizzato. La perdita di peso misurata, e quindi il contenuto di acqua libera, è pari al 59% del peso a 105°C . Subito dopo, il provino è stato sottoposto ad un ciclo di riscaldamento con una aumento progressivo della temperatura ad un velocità di

10°C/min da 105°C fino a 1000°C. La perdita di peso misurata, in questo caso pari al contenuto di acqua legata, è pari al 21% rispetto al peso del provino a 1000°C, indice di un alto grado di reazione. La pasta cementizia durante questo trattamento non si è carbonatata; infatti, non sono stati registrati picchi relativi alla perdita di peso con il TGA nell'intervallo di temperatura della decomposizione del carbonato (600-800°C).

Per poter tracciare le isoterme della capacità di legare i cloruri, sono stati pesati 30g di pasta cementizia ad alto grado di idratazione ($a/c=0.96$), messi dentro ad un bottiglia di plastica e aggiunti 15ml di soluzione contenente cloruro. I campioni sono stati agitati regolarmente e conservati a 20°C per due mesi prima di eseguire le prove programmate.

Metodologia sperimentale

Prima di eseguire le prove, i campioni sono stati mescolati e poi centrifugati. Il liquido surnatante chiaro è stato analizzato per valutare il contenuto di cloruro mediante un titolatore potenziometrico, Tritando 605 (*Metrohm*), per la misura del pH è stato utilizzato un elettrodo a vetro combinato *Metrosensor 6.0255.100 Profitrode / 125 mm* ed, infine, la composizione elementare Al, Ca, Cl, Fe, K, Na, Mg, S e Si è stata determinata attraverso un ICP-MS (spettrometria di massa a plasma induttivo) dalla spettroscopia ad impedenza (EIS).

In aggiunta sono state esaminate anche le paste cementizie dei provini posti a contatto con soluzioni di cloruro 3M alla temperatura di 20°C.

Sulle paste umide, coperte con del nastro *Kapton*, è stata eseguita la diffrazione ai raggi X (XRD) mediante una *Bruker AXS D8 Focus* con un rilevatore *Lynxeye* ad alta velocità che opera tra 40kV e 40mA. La sorgente di raggi $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$) ha un'apertura di 0.2mm. La scansione è stata eseguita tra 5 e 75° con un incremento di 0.02 e una velocità di acquisizione dati di 0.5 s/step. Le scansioni sono state utilizzate per rilevare qualitativamente i cambiamenti nelle fasi cristalline.

L'analisi termogravimetrica (TGA) è stata eseguita con un *Mettler Toledo TGA/SDTA851* su provini bagnati di circa 300mg pesati su una padella in alluminio di 900 μl . I campioni sono stati essiccati per due ore in forno (TGA) a 40°C mentre si iniettava N_2 ad una velocità di 50ml/min per spurgare il forno. Successivamente, la temperatura è stata innalzata da 40°C fino a 1100°C con una velocità di 10°C/min, continuando ad iniettare N_2 .

Dai provini a disposizione sono state preparate delle provette lucidate e riposte per quattro giorni in un essiccatore con gel di silice prima di procedere all'impregnazione con la resina epossidica. In seguito, è stata eseguita una microscopia elettronica a scansione con microanalisi a raggi X (SEM-EDS) utilizzando un JEOL JSM-7001F combinato con uno spettrometro a dispersione di energia *Genesis* con una tensione di accelerazione di 15kV per analizzare la composizione delle fasi idratate del cemento Portland contenenti cloruro. Purtroppo, i risultati desunti da quest'analisi possono essere affetti da due errori intrinseci: la possibile precipitazione degli ioni dalla soluzione nei pori sui prodotti di idratazione durante la fase di riscaldamento che determina un aumento della concentrazione degli ioni stessi e il dilavamento degli ioni durante la lucidatura dei campioni che al contrario comporta una diminuzione della concentrazione [6]. Pertanto, i risultati ottenuti dall'analisi SEM-EDS devono essere interpretati con estrema attenzione e cautela.

I cambiamenti dei prodotti di idratazione del legante dovute al contatto con le soluzioni contenenti cloruro sono stati modellati con l'ausilio di un programma basato sulla minimizzazione dell'energia libera di *Gibbs*,

GEMS [7]. I dati termodinamici già presenti nel data base PSI-GEMS [8,9] sono stati integrati con alcuni valori specifici per i materiali cementizi [10-14].

RISULTATI E DISCUSSIONE

Si riportano in Fig. 1 le isoterme relative alla capacità di legare il cloruro di paste cementizie ad alto grado di idratazione ($a/c=0.96$) che sono state messe a contatto con soluzioni contenenti $MgCl_2$, $CaCl_2$, $NaCl$ alla temperatura di $20^\circ C$. In accordo con quanto ipotizzato [2-4], si può osservare come il catione associato influenzi la *binding capacity*: maggiore con Mg^{2+} o Ca^{2+} e minore con Na^+ .

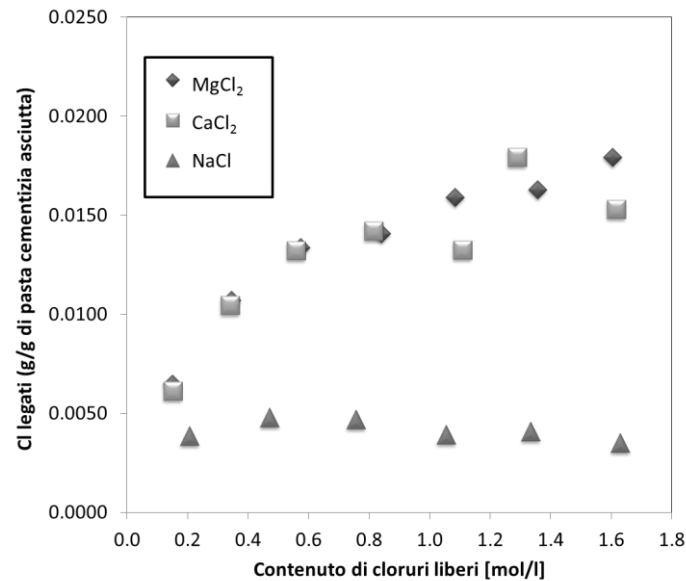


Fig. 1 – Isotherme di paste cementizie esposte a soluzioni di $MgCl_2$, $CaCl_2$, $NaCl$ a $20^\circ C$.

In accordo con quanto riportato da Tritthart [2] sull'influenza del catione associato nella capacità di legare i cloruri sui valori di pH della fase acquosa contenuta nei pori delle paste cementizie si riporta in Fig. 2 il valore di pH misurato sulle soluzioni surnatanti rispetto ai cloruri liberi ed in Fig. 3 il pH in funzione dei cloruri legati al variare del catione associato. Si può osservare una dipendenza lineare tra cloruri legati e pH della soluzione: all'aumentare del pH diminuiscono i cloruri legati indipendentemente dal catione associato.

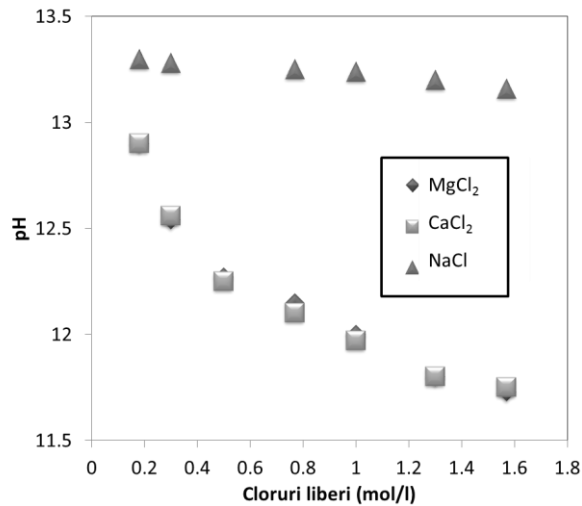


Fig. 2 – Valori del pH in funzione della concentrazione di cloruri liberi di paste cementizie a contatto con soluzioni di MgCl₂, CaCl₂, NaCl a 20°C.

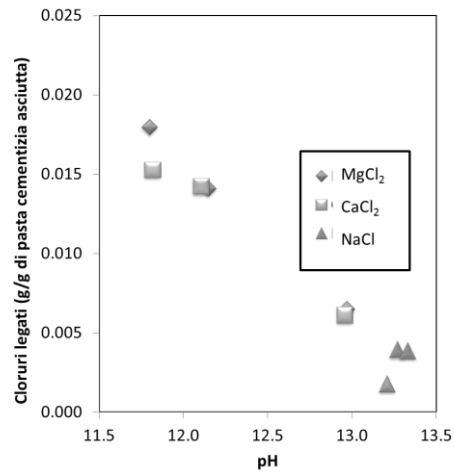


Fig. 3 – Cloruri legati in funzione del pH di paste cementizie a contatto con soluzioni di MgCl₂, CaCl₂, NaCl.

Sono state analizzate e confrontate le fasi idratate della pasta cementizia messa a contatto con una soluzione di cloruro 3M e quelle, invece, a contatto con acqua distillata. Le curve TG della pasta cementizia esposta a MgCl₂ mostrano la formazione di Mg(OH)₂ ed il consumo di Ca(OH)₂, come ipotizzato. Si possono osservare i cambiamenti nelle fasi ettringitiche (AFm) a seguito dell'esposizione a soluzioni contenenti cloruri sia dalle curve ottenute con TG (Fig. 4), dagli spettri XRD (Fig. 5) e dai grafici del SEM-EDS (Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8). Dall'analisi dello spettro XRD (Fig. 5), si nota la formazione di Cl-AFm confermata dal grafico SEM-EDS (Fig. 7). Per quanto riguarda il monosolfoalluminato (AFt) se ne rileva la presenza solo dagli spettri dell'XRD (Fig. 5), mentre scompare nei grafici del SEM-EDS (Fig. 8).

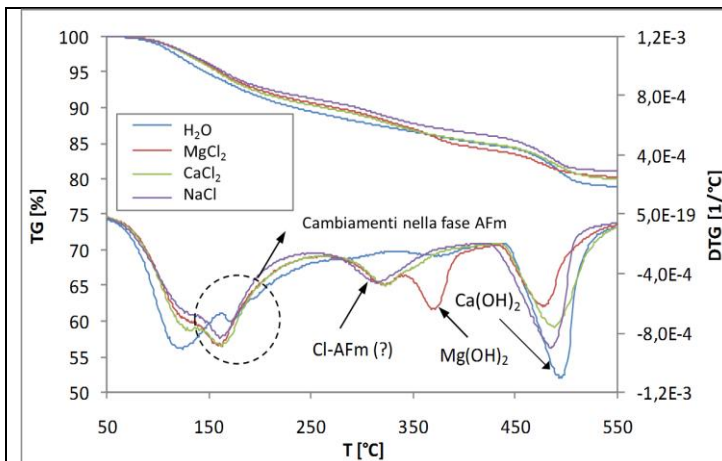


Fig. 4 – Curve TG e DTG della paste cementizie esposte all'acqua distillata e a soluzioni contenenti cloruro con una concentrazione pari a 3M

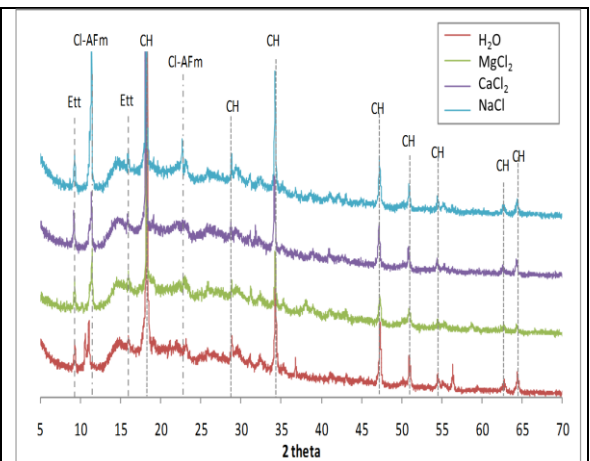


Fig. 5 – Spettro XRD nell'intervallo tra 5-70 2theta di paste cementizie esposte all'acqua distillata e a soluzioni contenenti cloruro con una concentrazione pari a 3M

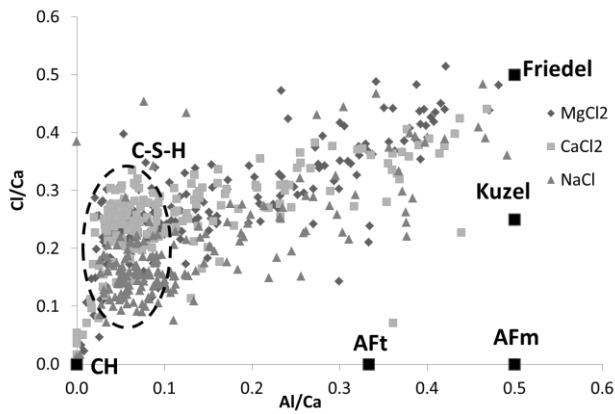


Fig. 6 – Risultati dell’analisi SEM-EDS rappresentati come contenuto di Al/Ca in funzione di Cl/Ca

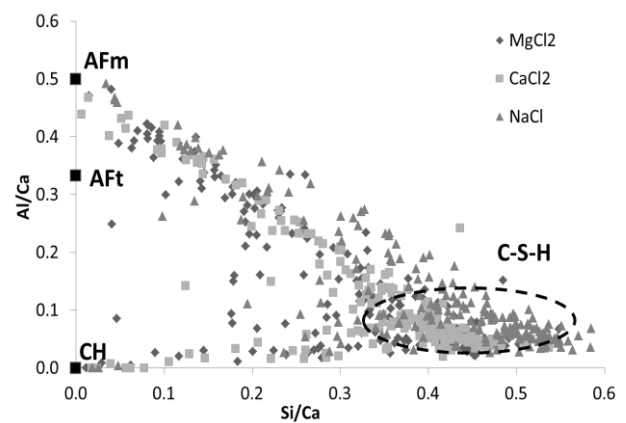


Fig. 7 – Risultati dell’analisi SEM-EDS rappresentati come contenuto di Si/Ca in funzione di Al/Ca

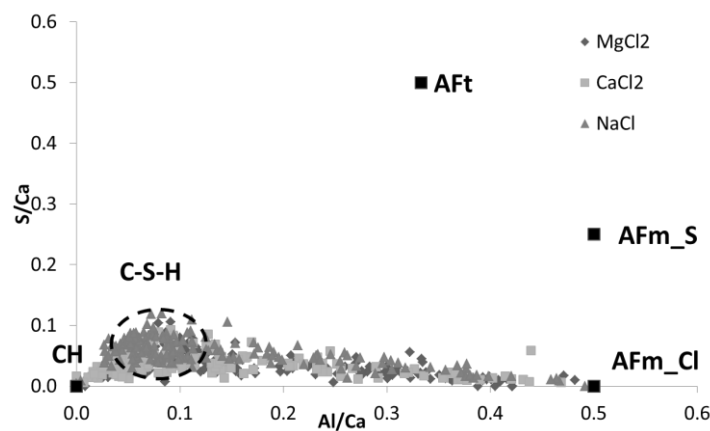


Fig. 8 – Risultati dell’analisi SEM-EDS rappresentati come contenuto di Al/Ca in funzione di S/Ca

Dall’analisi dei grafici relativi ai risultati ottenuti con SEM-EDS (Fig. 7) si osservano sia i cambiamenti nelle fasi ettringitiche (AFm), ma anche nella composizione del C-S-H. Sembra, infatti, che il legame dei cloruri nel C-S-H dipenda dal catione associato: un aumento del cloruro legato è stato registrato nel C-S-H delle paste cementizie esposte alle soluzioni $MgCl_2$ e $CaCl_2$ (Fig. 6). In particolare, variano i rapporti Si/Ca e S/Ca che risultano essere rispettivamente minori e maggiori nelle paste cementizie esposte alle soluzioni $MgCl_2$ e $CaCl_2$ rispetto a quelle esposte a NaCl (Fig. 7, Fig. 8).

MODELLAZIONE GEMS

Il comportamento delle paste cementizie esposte a diverse soluzioni contenenti cloruro è stato studiato attraverso un modello termodinamico, GEMS.

Si riportano in Fig. 9, Fig. 10 e Fig. 11 i volumi dei prodotti di idratazione previsti in funzione delle concentrazioni di cloruro contenute nelle soluzioni cui sono state esposte le paste, rispettivamente $CaCl_2$, $MgCl_2$ and NaCl. Si può notare che le variazioni delle fasi ettringitiche (AFm) e del monosolfoalluminato (AFt) in funzione della concentrazione di cloruro sono simili per tutte le soluzioni utilizzate, quindi indipendenti dal catione associato. Ipotizzando che le fasi AFm e AFt formino nel provino esposto all’acqua distillata (concentrazione di cloruro 0 mol/l) monosolfato, emicarbonato ed ettringite, quando la concentrazione di cloruro aumenta, passando da 0 a circa 0.1-0.2 mol/l, il monosolfato si decompone per formare il sale di Kuzel e l’ettringite. Aumentando ulteriormente la concentrazione di cloruro da 0.2 a 0.5

mol/l, l'emicarbonato ed il sale di Kuzel saranno sostituiti dal sale di Friedel, i solfati precedentemente legati al monosolfoalluminato ed il sale di Kuzel si legheranno all'ettringite.

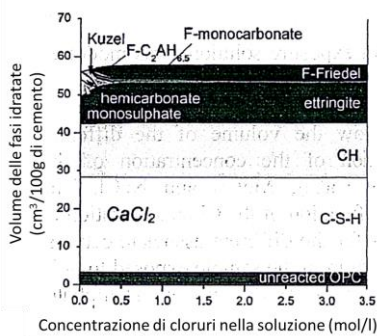


Fig. 9 – Modellazione del volume dei prodotti di idratazione in funzione della concentrazione di cloruri nella soluzione CaCl_2

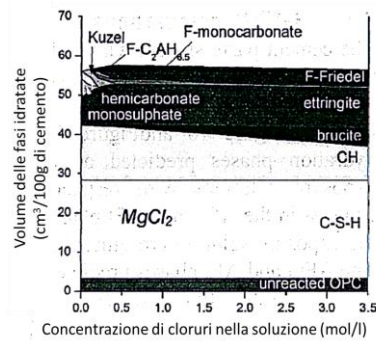


Fig. 10 – Modellazione del volume dei prodotti di idratazione in funzione della concentrazione di cloruri nella soluzione MgCl_2

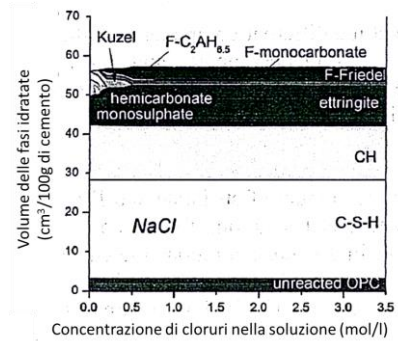


Fig. 11 – Modellazione del volume dei prodotti di idratazione in funzione della concentrazione di cloruri nella soluzione NaCl

Analizzando la variazione della percentuale di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in funzione della concentrazione di cloruro (Fig. 12) si rileva che utilizzando la soluzione MgCl_2 , quest'ultimo reagisce con una quantità equimolare dei precipitati di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$, mentre con l' NaCl la quantità di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ diminuisce leggermente all'aumentare della concentrazione di cloruro.

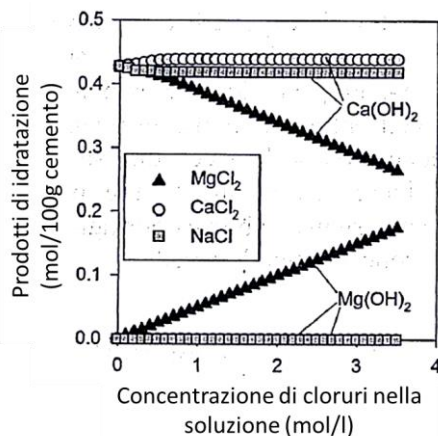


Fig. 12 – Modellazione del contenuto di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in funzione della concentrazione di cloruri nella soluzione

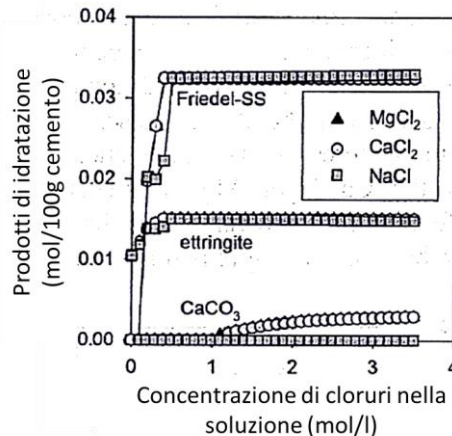


Fig. 13 – Modellazione del contenuto di prodotti solidi in funzione della concentrazione di cloruri nella soluzione

La Fig. 13 riporta i contenuti di ettringite, Friedel-SS e carbonato di calcio (CaCO_3) in funzione della concentrazione di cloruro, che varia tra 0 e 0.4 mol/l, e del catione associato. Ad elevate concentrazioni di cloruro la quantità di ettringite e Friedel-SS rimane costante per le soluzioni MgCl_2 e CaCl_2 , mentre nei campioni a contatto con NaCl , l'ettringite diminuisce e Friedel-SS aumenta leggermente. Analizzando il contenuto dei diversi componenti della soluzione solida del sale di Friedel ($\text{F-C}_2\text{AH}_{4.5}$, F-monocarbonato and F-Friedel) in funzione della concentrazione di cloruri e della soluzione contenete cloruro utilizzata (Fig. 14), si nota che Friedel-SS contiene meno F-Friedel e F-monocarbonato utilizzando NaCl rispetto alle soluzioni di MgCl_2 e CaCl_2 , che si traduce in una minor quantità di cloruro legato alle fasi AFm per NaCl rispetto a MgCl_2 e CaCl_2 .

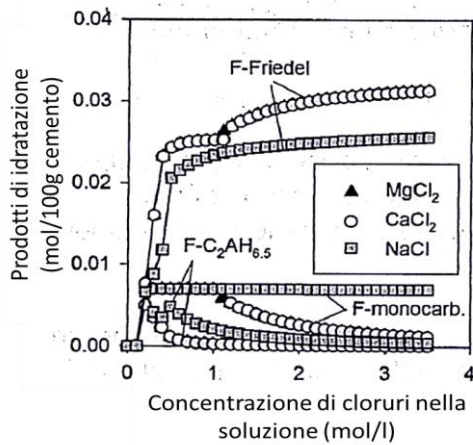


Fig. 14 – Modellazione del contenuto dei diversi componenti del sale di Friedel in funzione della concentrazione di cloruri nella soluzione

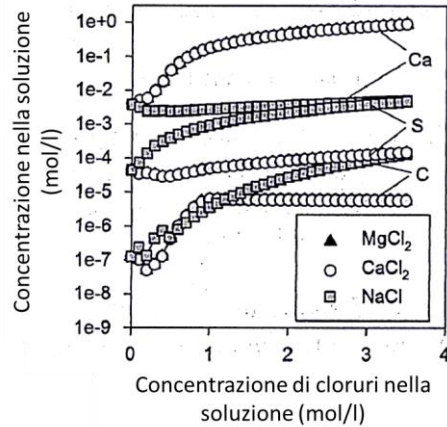


Fig. 15 – Modellazione della concentrazione di Ca, S e C nelle soluzioni in funzione della concentrazione di cloruri.

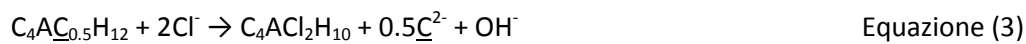
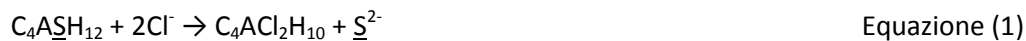
Con il modello termodinamico sono state stimate le quantità di Ca, S e C nelle diverse soluzioni contenenti cloruro (Fig. 15) che in un secondo momento saranno confrontate con i valori effettivamente misurati (Fig. 16 e Fig. 17) e controllati indirettamente dalle misure di pH (Fig. 18) dato che le quantità di questi elementi sono strettamente correlate con il pH. Utilizzando $MgCl_2$ e $CaCl_2$, il pH si riduce da 13.2 a 12.2 all'aumentare della concentrazione di cloruro, mentre per la soluzione di NaCl si osserva un aumento iniziale del pH fino quasi a 13.4 seguito poi da una leggera diminuzione per concentrazioni di cloruro superiori a 1 mol/l fino a valori circa di 13.3. L'abbassamento del pH nei campioni a contatto con $MgCl_2$ e $CaCl_2$ si traduce in una maggiore solubilità del Ca (Fig. 15) cosicché il precipitato di $Ca(OH)_2$ si scioglie parzialmente. Quindi, la quantità di $Ca(OH)_2$ o di $Ca(OH)_2$ e $Mg(OH)_2$ non è equimolare a quella delle soluzioni $MgCl_2$ e $CaCl_2$ messe a contatto con i campioni, come invece precedentemente era stato ipotizzato da Tritthart [2]. Per quanto riguarda la precipitazione del $CaCO_3$ nei sistemi con $MgCl_2$ e $CaCl_2$ risulta essere maggiore rispetto a quella del F-monocarbonato (Fig. 13, Fig. 14). Quindi, più sale di Friedel si forma in questi sistemi maggiore è la quantità di cloruri legati nelle fasi ettringitiche AFm rispetto a ciò che avviene nelle paste a contatto con le soluzioni di NaCl in cui si forma più F-carbonato.

La concentrazione di zolfo (S) nelle soluzioni utilizzate dovrebbe aumentare al crescere della concentrazione di cloruri visto che le fasi Cl-AFm sono termodinamicamente preferite rispetto a quelle S-AFm [13]. Quindi, S è rilasciato dalle fasi AFm e la sua concentrazione nelle soluzioni aumenta seppur in maniera diversa a seconda del catione associato a causa della differenza di pH (Fig. 15). Il pH più basso nelle soluzioni $MgCl_2$ e $CaCl_2$ stabilizza l'ettringite cosicché più ettringite si forma e minore sarà la concentrazione di S.

Comparazione tra i risultati previsti dal modello e quelli ottenuti sperimentalmente

In accordo con quanto ottenuto dalle previsioni con il modello GEMS, la composizione della fase solida delle paste cementizie analizzate a contatto con soluzioni contenenti cloruro è data da una quantità fissa di C-S-H, una variabile di CH e le fasi ettringitiche AFm ed il monosolfoalluminato (AFt) che variano sia in quantità che qualità (Fig. 9, Fig. 10 e Fig. 11). In particolare, le fasi AFm previste dal modello GEMS presenti nelle paste cementizie a contatto con acqua distillata sono costituite da monosolfato ed emicarbonato, in accordo con quanto riscontrato dall'analisi SEM-EDS (Fig. 8) e dal doppio picco presente nello spettro XRD (Fig. 5).

Le variazioni sulle fasi AFm e Aft si riscontrano al variare della concentrazione di cloruro nelle soluzioni a contatto con le paste cementizie. Infatti, il monosolfoalluminato e l'emicarbonato si trasformano parzialmente prima in sale di Kuzel e poi in sale di Friedel (Equazione (1) e Equazione (3)). In tal modo, parte dei solfati si lega all'ettringite (Equazione (2)) e parte dei carbonati al monocarbonato (Equazione (4)) ed eventualmente al carbonato di calcio (Equazione (5)), prevedendo la formazione dell'alluminato di calcio idrato, C_2AH_6 (Equazione (6) e Equazione (7)). Quindi, il modello prevede che le fasi AFm e Aft che si formano quando le paste cementizie sono in equilibrio con soluzioni contenenti una concentrazione di cloruro pari a 3M sono formate da ettringite combinata con monocarbonato e alluminato di calcio idrato. La presenza dell'ettringite e della fase Cl-AFm è confermata dall'analisi XRD (Fig. 5). Inoltre, i risultati ottenuti da SEM-EDS indicano che Cl-AFm è una miscela costituita dal sale di Friedel e dal carbonato AFm e/o dall'alluminato di calcio idrato, esattamente come previsto dal modello.



Alla luce dei risultati ottenuti si riporta una breve spiegazione sui diversi meccanismi che si innescano nelle paste cementizie a contatto con soluzioni, NaCl, MgCl₂ and CaCl₂, contenenti cloruri in termini di capacità di legare i cloruri da parte dei prodotti di idratazione.

Innanzitutto, considerando la soluzione CaCl₂, si può osservare una acidificazione del sistema e la formazione di Ca(OH)₂ secondo l'Equazione (8). L'idrossido di calcio precipiterà nonostante il sistema sia già saturo cosicché la riduzione del pH si può tradurre in una maggiore solubilità del calcio. Quindi, la precipitazione del Ca(OH)₂ non sarà equimolare con la quantità di CaCl₂, come si detto in precedenza.



Nel caso si utilizzi come soluzione MgCl₂, quest'ultima reagirà con l'idrossido di calcio Ca(OH)₂ e precipiterà equimolarmente sotto forma di brucite Mg(OH)₂ (Equazione (9) e Fig. 12), mentre il cloruro di calcio reagirà nuovamente in accordo all'Equazione (8). Quindi, le variazioni di pH che si ottengono utilizzando la soluzione con il magnesio saranno molto simili a quelle che avvengono in presenza della soluzione con il calcio.



Infine, per quanto riguarda le paste cementizie a contatto con le soluzioni NaCl, in letteratura [1], [15] si riporta che il cloruro di sodio reagirà con l'idrossido di calcio in eccesso nel sistema e si formeranno NaOH e CaCl₂; quest'ultimo a sua volta potrebbe reagire con il C₃A, per esempio, e formare i Sali di Friedel o di Kuzel, mentre NaOH contribuisce all'aumento del pH della soluzione. Tuttavia, non si registrano aumenti del pH associati alla formazione del sale di Friedel partendo dal monosolfato o dal monocarbonato in quanto avviene esclusivamente uno scambio di ioni tra SO₄²⁻, CO₃²⁻ e 2Cl⁻ e non la produzione di idrossido. L'aumento del pH nella soluzione di NaCl è dovuto solo ed esclusivamente ai cambiamenti nelle fasi AFm e AFt come, per esempio, alla formazione di ettringite dal monosolfato (Equazione (2)) o del sale di Friedel dall'emicarbonato (Equazione (3)) che fornisce ulteriori ioni OH⁻ al sistema. Quindi, non ci sarebbe alcun aumento del pH nella soluzione di NaCl se il sistema non fosse sopra-solfatato pur formandosi il sale di Friedel. Infine, in accordo all'Equazione (2) e a conferma di quanto riportato in Fig. 12, con le soluzioni di cloruro di calcio la trasformazione del monosolfato in ettringite consuma Ca(OH)₂.

Si riportano in Fig. 16 e Fig. 17 le composizioni, rispettivamente stimate e misurate del liquido surnatante per le varie tipologie di soluzioni. I valori sono confrontabili nel caso in cui la concentrazione di cloruri sia pari a 3 mol/l oppure si utilizzi acqua distillata. La composizione delle miscele di partenza ovviamente si riflette nel contenuto registrato di Na, Cl e Ca, a parte il fatto che anche nel surnatante di MgCl₂ è aumentato il contenuto di Ca mentre con NaCl si registra un aumento del contenuto di zolfo (S).

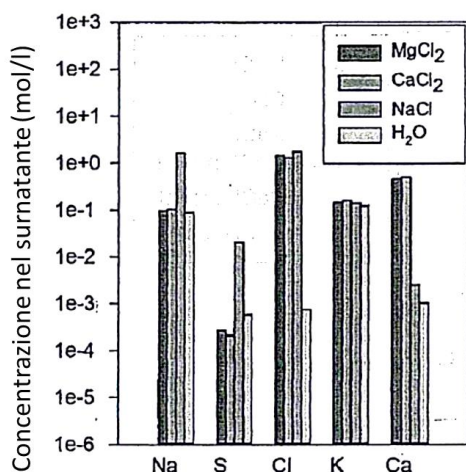


Fig. 16 – Modellazione della concentrazione del contenuto di Na, S, Cl, K e Ca nella soluzione

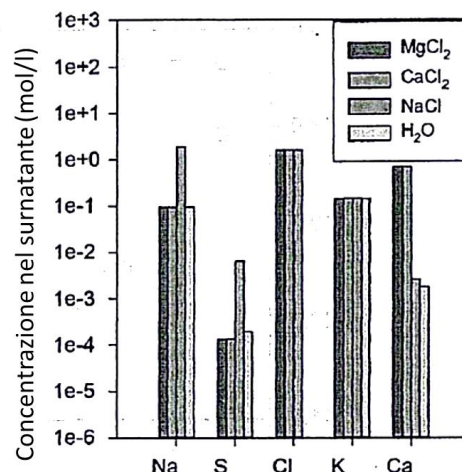


Fig. 17 – Concentrazione del contenuto di Na, S, Cl, K e Ca misurate nella soluzione

La sovrastima del pH ottenuta con il modello rispetto ai valori sperimentali misurati per le soluzioni MgCl₂ e CaCl₂ con concentrazioni di cloruro maggiori di 2 mol/l (Fig. 18) potrebbe essere dovuta al cambiamento nella composizione del C-S-H, variabile che non viene considerata nell'elaborazione del modello. Le misure ottenute dall'analisi SEM-EDS indicano, infatti, un aumento del rapporto Ca/Si nel C-S-H delle paste a contatto con MgCl₂ e CaCl₂ (Fig. 7), che potrebbe causare un maggiore assorbimento degli ioni OH⁻ nel C-S-H e, di conseguenza, una diminuzione del pH.

Per quanto riguarda la quantità di cloruri legati in funzione della concentrazione degli stessi nelle diverse soluzioni, la differenza tra i valori ottenuti con il modello e quelli misurati sperimentalmente diventa significativa soprattutto per le soluzioni di MgCl₂ e CaCl₂ (Fig. 19) in cui sembra che la quantità degli alluminati sia sovrastimata. Tuttavia, la differenza principale nella quantità di cloruri legati tra i valori teorici e sperimentali può essere attribuita al fatto che nel modello non sono conteggiati i cloruri legati al C-S-H, che contribuiscono considerevolmente alla quantità totale strettamente correlata al pH della soluzione (Fig.

3). C'è quindi la necessità di sviluppare un modello termodinamico per stimare la quantità di cloruri legati scindendo il valore sperimentale da quello relativo ai cloruri legati nel C-S-H cercando di meglio comprenderne i meccanismi.

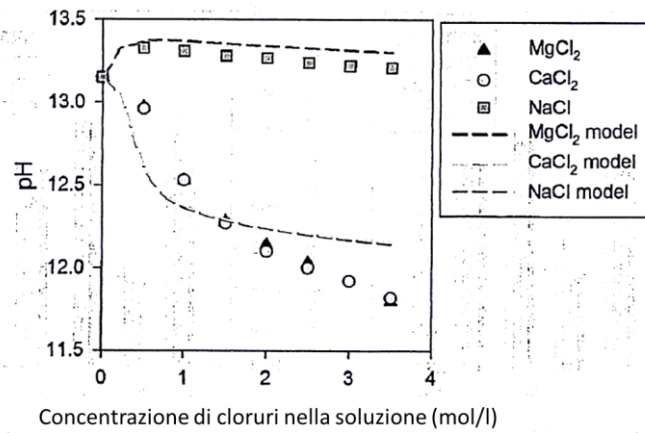


Fig. 18 – Confronto tra i valori del pH modellati e misurati in funzione della concentrazione di cloruri nelle soluzioni utilizzate

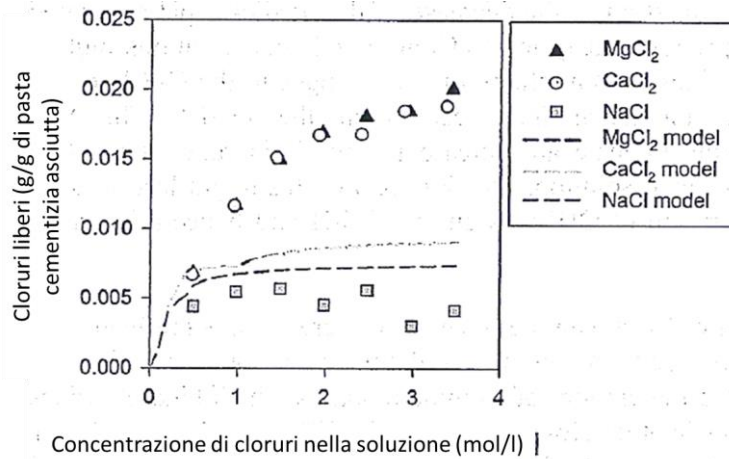


Fig. 19 – Confronto tra la quantità di cloruri liberi modellata e misurata in funzione della concentrazione di cloruri nelle soluzioni utilizzate

A livello pratico, i risultati ottenuti con la presente ricerca sono stati utilizzati per valutare la capacità di legare i cloruri da parte del calcestruzzo. Le prove di ponding eseguite con la soluzione NaCl evidenziano come il sodio penetri nella matrice cementizia solo per i primi 50 μ m, mentre i cloruri possono penetrare per alcuni centimetri. Quindi, il legame tra i cloruri ed i prodotti di idratazione nel calcestruzzo avviene anche in assenza del Na, mentre invece si verifica uno scambio ionico tra Cl⁻ e OH⁻. Quindi, le isoterme relative alla capacità di legare i cloruri da parte dei prodotti di idratazione possono essere valutate utilizzando una soluzione NaCl [16,17], che sembra fornire una stima conservativa. Inoltre, i risultati indicano come ci sia un potenziale aumento della capacità di legare i cloruri nelle paste confezionate con cementi a ridotto contenuto di clinker, che generalmente hanno un pH minore oltre che un elevato contenuto di allumina.

CONCLUSIONI

L'effetto del catione associato al cloruro sul pH della soluzione contenuta nei pori è uno degli aspetti chiave per poter comprendere il ruolo che riveste in termini di *binding capacity* la matrice cementizia. Nella

presente ricerca sono stati studiati i meccanismi che determinano le variazioni di pH sia attraverso delle prove sperimentali che mediante una modellazione termodinamica.

Le variazioni della capacità di legare il cloruro in funzione del catione associato non possono dipendere solo dai cambiamenti che avvengono nelle fase AFt e AFm. Infatti, il C-S-H sembra ricoprire un ruolo fondamentale per la *binding capacity* delle paste cementizie, ma soprattutto la capacità di legare il cloruro da parte dello stesso C-S-H è strettamente dipendente dal pH della soluzione presente nelle porosità capillari.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano COIN, the COcrete INnovation center (www.coinweb.no), per aver permesso lo sviluppo di questa ricerca; Julian Tolchard per la parte relative alle prove SEM-EDS e Syverin Lierhagen (NTNU Faculty of Science and Technology Department Chemistry) per la parte relativa alle analisi ICP-MS. Un ringraziamento speciale a Barbara Lothenbach per la formazione e l'assistenza durante lo sviluppo del modello GEMS.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Ben-Yair, "The effect of chlorides on concrete in hot and arid regions", *Cement and Concrete Res*, n.4 (1974) 405-416;
- [2] J. Tritthart, "Chloride binding in cement II. The influence of the hydroxide concentration in the pore solution of hardened cement paste on chloride binding", *Cement Concrete Res.*, n.19 (1989) 683-691;
- [3] C. Arya, N.R. Buenfeld, J.B. Newman, "Factors influencing chloride- binding in concrete", *Cement Concrete Res*, 20 (1990) 291-300;
- [4] O. Wowra, M.J. Setzer, "Sorptions of chlorides on hydrates cement and C₃S pastes", in: M.J. Setzer, R. Aueberg (Eds.) *Frost resistance of concrete*, E & FN Spon, London, 1997, pp. 147-153;
- [5] H. Justnes, M.R. Geiker, "A critical view on service life predictions based on chloride induced corrosion", in: 2nd International Conference on Micro Durability in "Microstructure related durability of cementitious composites", Amsterdam 2012;
- [6] K. De Weerd, M.R. Geiker, H. Justnes, "10 year old concrete wall in tidal zone examined by SEM-EDS" submitted in: U. Hjorth Jakobsen (Ed.) 14th Euroseminar on microscopy applied to building materials, Helsingor, Denmark, 2013;
- [7] D. Kulik, GEMS 2 software, <http://gems.web.psi.ch> in, PSI, Villigen, Switzerland, 2010;
- [8] T. Thoenen, D. Kulik, Nagra/PSI chemical thermodynamic database 01/01 for GEMS-selektor (V.2-PSI) geochemical modeling code, <http://gems.web.psi.ch/doc/pdf/TM-44-03-04-web.pdf>. in, PSI, Villigen, 2003;
- [9] W. Hummel, U. Berner, E. Curti, F.J. Pearson, T. Thoenen, Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 01/01, in, Universal Publishers/uPUBLISH.com, USA also published as Nagra Technical Report NTB 02-16, Wettingen, Switzerland, 2002;
- [10] B. Lothenbach, F. Winnefeld, "Thermodynamic modeling of the hydration of Portland cement", *Cement Concrete Res*, 36 (2006) 209-226;
- [11] T. Matschei, B. Lothenbach; F.P. Glasser, "Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaSO₄-CaCO₃-H₂O", *Cement Concrete Res*, 37 (2007) 1379-1410;
- [12] B., Lothenbach, T. Matschei, G. Moschner, F.P. Glasser, "Thermodynamic modeling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement", *Cement Concrete Res*, 38 (2008) 1-18;
- [13] M. Balonis, B. Lothenbach, G. Le Saout, F.P. Glasser, "Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems", *Cement Concrete Res*, 40 (2010) 1009-1022;

- [14] B.Z. Dilnesa, B. Lothenbach, G. Le Saout, G. Renaudin, A. Mesbah, Y. Filinchuk, A. Wichser, E. Wieland, "Iron in carbonate containing AFm phases", *Cement Concrete Res*, 41 (2011) 311-323;
- [15] Q. Zhu, L. Jiang, Y. Chen, J. Xu, L. Mo, "Effect of chloride salt type on chloride binding behavior of concrete", *Construction and Building Materials*, 37 (2012) 512-517;
- [16] H. Zibara, "Binding of external chlorides by cement paste", in: Department of Civil Engineering, University of Toronto, National Library of Canada, 2001;
- [17] C. Larsen, "Chloride binding in concrete. Effect of surrounding environment and concrete composition", in PhD Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 1998.