

## L'influenza del cloruro di calcio sull'idratazione in pasta del silicato tricalcico

Nota II (\*)

**Riassunto:** È stata studiata l'idratazione in pasta del  $C_3S$  con e senza  $CaCl_2$  alle stagionature tra 1 e 100 giorni.

Si è esaminato l'effetto dell'aggiunta del sale sulla resistenza meccanica, sul grado di idratazione, sulla superficie specifica del gelo e sulla composizione dell'idrosilicato di calcio.

La resistenza meccanica è massima con il 2% di  $CaCl_2$  in tutto l'intervallo di tempo sperimentato.

Alla stagionatura di 1 giorno, alla massima resistenza meccanica corrisponde il massimo grado d'idratazione e la più elevata area superficiale del gelo. A 7 giorni ed alle stagionature successive, a maggiori resistenze meccaniche corrispondono ancora maggiori superfici specifiche.

Tuttavia mentre le prime aumentano, le seconde diminuiscono con il tempo con una velocità proporzionale al loro valore iniziale; in particolare quelle dei campioni con il 2% ed il 4% di  $CaCl_2$  diventano circa eguali a 70 giorni. È probabile che la struttura microporosa del gelo ereditata dalle prime ore di reazione condizioni l'evoluzione nel tempo delle resistenze meccaniche anche alle lunghe stagionature.

**Résumé:** On a étudié l'hydratation en pâte du silicate tricalcique, avec et sans  $CaCl_2$ , entre 1 et 100 jours, afin de voir l'influence du sel sur la résistance à la compression sur le pourcentage d'hydratation, sur la surface spécifique du gel et sur la composition du silicate de calcium hydraté.

La résistance à la compression est toujours la plus haute pour les échantillons contenant 2% de  $CaCl_2$ , qui, après 24 heures d'hydratation, sont aussi plus hydratés des autres et possèdent la surface spécifique la plus élevée.

Une proportionnalité entre résistance à la compression et surface spécifique peut être encore observée à 7 jours et ensuite. Mais les résistances tendent toujours à croître, tandis que les surfaces spécifiques diminuent avec une vitesse proportionnelle à leur valeur initiale.

Les échantillons avec 2% et 4% de  $CaCl_2$ , en particulier, ont la même surface spécifique à 70 jours d'hydratation.

Il est probable que la microporosité initiale du gel soit le facteur qui contrôle le développement successif de résistance à la compression.

(\*) Memoria presentata dall'Accademico DOMENICO MAROTTA.

Summary: The paste hydration of tricalcium silicate with and without  $\text{CaCl}_2$ , between 1 and 100 days, has been studied.

The effect of variable amounts of  $\text{CaCl}_2$  on the compressive strength, hydration degree, specific surface area and composition of the calcium silicate hydrate has also been investigated.

The highest compressive strength is observed when the calcium chloride content is 2%. After 1 day of hydration, the greater are the strengths the higher are the hydration degrees and the surface areas.

At and after 7 days the strengths are still proportional to the specific surface areas. However one can see that, while the strengths continuously rise in the whole range of time considered, the surface areas gradually drop, this drop being proportional to their initial value. In particular the samples containing 2% and 4% of  $\text{CaCl}_2$  have the same surface area after 70 days of hydration. It is probable that the microporous structure of the gel formed in the first hours strongly influences the development of the compressive strength also in the later stages of hydration.

L'impiego del cloruro di calcio come accelerante dell'indurimento del cemento Portland è generalmente raccomandato sia per l'efficacia dell'azione che per il vantaggio del basso costo. Il sale agisce essenzialmente sulla resistenza meccanica a compressione e l'effetto è massimo quando esso è presente nella proporzione del 2% riferita al cemento. Un analogo comportamento si verifica anche per le paste idratate di silicato tricalceico (1) ed è accertato che l'azione del cloruro di calcio sul cemento Portland è da attribuire all'effetto del sale sul processo d'idratazione di questo silicato (2).

KURCZYK e SCHWIETE (1) hanno studiato l'idratazione del silicato tricalceico sia dal punto di vista della velocità di reazione sia della composizione chimica dell'idrosilicato di calcio. Gli Autori hanno inoltre misurato la resistenza meccanica a compressione di paste stagionate per 28 giorni ed hanno attribuito l'incremento di resistenza dei provini contenenti cloruro di calcio alla maggiore suddivisione del prodotto idratato accertata mediante il microscopio elettronico. Essi sostengono, inoltre, che con il 4% di  $\text{CaCl}_2$  l'idrosilicato non è più di tipo tobermoritico in quanto il suo rapporto molare  $\text{CaO/SiO}_2$  è di circa 2,1 ed avanzano l'ipotesi che la diminuzione di resistenza meccanica rispetto a quella dei provini con il 2% sia da ascrivere alla diversa natura dell'idrosilicato.

In una nota in corso di pubblicazione (2), riguardante l'idratazione del silicato tricalceico nelle prime ore, è stato messo in evidenza che il  $\text{CaCl}_2$ , oltre ad accelerare il processo sia in pasta che in mulino a sfere, provoca un radicale mutamento dell'area superficiale specifica e fa spostare il picco massimo della funzione di distribuzione dei micropori verso valori più piccoli del raggio.

Nel presente lavoro si riportano i dati relativi alla idratazione in pasta del silicato tricalceico in presenza di cloruro di calcio alla stagionatura tra 1 e 100 giorni e si correlano le resistenze meccaniche con il grado di idratazione, la superficie specifica e la composizione dell'idrosilicato.

PARTE SPERIMENTALE.

Il silicato tricalcico utilizzato è preparato secondo le modalità specificate in un precedente lavoro (\*).

Per le prove di resistenza meccanica sono confezionati provini in malta tipo Rilem-Cembureau contenenti 0%, 1%, 2% e 4% di  $\text{CaCl}_2$  rispetto al peso di  $\text{C}_2\text{S}$  (\*).

Le determinazioni del grado d'idratazione, dell'area superficiale e della composizione dell'idrosilicato sono eseguite su paste preparate mescolando 4 g di  $\text{C}_2\text{S}$  con 2 cm<sup>3</sup> di acqua o di soluzioni contenenti 20, 40 e 80 g/l di  $\text{CaCl}_2$ , cosicché la percentuale del sale sia eguale a quella dei provini di malta. Le paste sono idratate alla temperatura di 25°C; alla stagionatura prestabilita, dopo aver bloccato la reazione d'idratazione, su ciascun campione sono determinati il contenuto di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , quello di  $\text{C}_2\text{S}$  anidro, la perdita a fuoco, l'isoterma di adsorbimento di  $\text{N}_2$  ed il volume specifico dei macropori di raggio superiore a 150 Å. Quest'ultimo viene ottenuto mediante l'impiego di un porosimetro a mercurio ed è eguale al volume di Hg penetrato dentro i pori di 1 g di sostanza alla pressione di circa 425 atm. In queste condizioni, secondo l'equazione di RITTER e DRAKE (\*), sono riempiti i pori di raggio superiore o eguale a 150 Å. Si è scelto questo valore minimo del raggio dato che per raggi minori le caratteristiche di microporosità sono ottenute mediante adsorbimento di  $\text{N}_2$ .

Le modalità riguardanti l'idratazione delle paste, l'arresto della reazione, l'esecuzione di tutte le altre misure ed il calcolo dell'area superficiale specifica e della funzione di distribuzione dei pori sono descritte nella nota già citata.

RESULTATI.

Le curve della Fig. 1 mostrano il grado d'idratazione ( $\text{C}_2\text{S}$  idratato/ $\text{C}_2\text{S}$  anidro) in funzione del tempo. Alla stagionatura di 1 giorno la frazione di  $\text{C}_2\text{S}$  idratato nei provini con il 2% di  $\text{CaCl}_2$  è circa del 50% e quella dei campioni privi di sale è circa del 25%, con un grado d'idratazione intermedio per le paste con 1% e 4%. Successivamente la differenza tra le percentuali di  $\text{C}_2\text{S}$  idratato con diversi contenuti di  $\text{CaCl}_2$  va attenuandosi e dopo 100 giorni è di circa del 10% tra i campioni con il 2% e quelli senza il cloruro di calcio.

Alla stagionatura di 7 giorni ed a quelle successive, le curve d'idratazione del  $\text{C}_2\text{S}$  con il 2% ed il 4% del sale coincidono entro l'errore sperimentale della misura: ciò è in disaccordo con quanto è riportato da KURCZYK e SCHWIETE (\*) secondo i quali a 28 giorni il grado d'idratazione, calcolato dalla percentuale di  $\text{C}_2\text{S}$  anidro, è maggiore nelle paste con il 4% che non in quelle con il 2% di  $\text{CaCl}_2$ . Tuttavia questi Autori hanno determinato la percentuale di  $\text{C}_2\text{S}$  anidro mediante l'analisi ai raggi X calcolando l'intensità dei riflessi dalla misura dell'area dei picchi corrispondenti anziché dal conteggio degli impulsi; essi non hanno inoltre usato uno standard

(\*) C =  $\text{CaO}$ ; S =  $\text{SiO}_2$ .

Fig. 1.

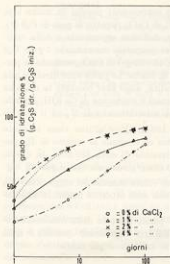


Fig. 2.

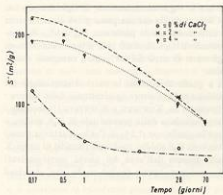
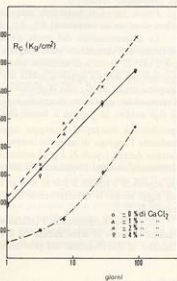


Fig. 3.

Fig. 1. - Andamento del grado d'idratazione del  $C_3S$  in funzione del tempo.

Fig. 2. - Andamento della resistenza meccanica a compressione in funzione del tempo.

Fig. 3. - Andamento dell'area superficiale BET riferita a 1 g di  $C_3S$  idratato in funzione del tempo.

interno per correggere i valori dell'intensità dei riflessi dagli effetti del diverso assorbimento dei raggi X da parte del  $C_2S$  e della matrice del campione. Tenuto conto del metodo d'analisi adottato dagli Autori citati, è opinione degli scriventi che i risultati da essi ottenuti non possono essere considerati sufficientemente attendibili.

Nella Fig. 2 è riportato l'andamento nel tempo delle resistenze meccaniche. Le curve indicano che a tutte le stagionature la resistenza meccanica è massima per i provini contenenti il 2% di  $CaCl_2$ .

Si osserva inoltre che la resistenza meccanica dei provini con 1% e 4% del sale è circa eguale, mentre quella dei campioni privi di cloruro rimane notevolmente più bassa in tutto l'intervallo di tempo qui sperimentato.

Nella Fig. 3 è riportata l'area superficiale specifica della frazione idratata di  $C_2S$  con 0%, 2% e 4% di  $CaCl_2$  in funzione del tempo; per maggiore chiarezza non è mostrata la curva relativa alle paste contenenti 1% di cloruro in quanto essa è pressoché coincidente con quella del silicato tricalcico con il 4%. Per i valori riguardanti l'idratazione del silicato durante le prime 24 ore, sono utilizzati i dati del lavoro precedente. I valori dell'area superficiale specifica diminuiscono con il tempo: nelle prime 24 ore il decremento è molto più evidente nei campioni privi di cloruro di calcio; successivamente, invece, la velocità con la quale il parametro diminuisce è tanto maggiore quanto più elevato è il suo valore iniziale. A parità di stagionatura l'area superficiale specifica presenta un massimo in corrispondenza del 2% di  $CaCl_2$ ; tuttavia con il trascorrere del tempo il massimo diviene sempre meno pronunciato ed alla stagionatura di 70 giorni i campioni contenenti il 2% ed il 4% non presentano alcuna sostanziale differenza nel valore dell'area superficiale specifica.

Nelle Fig. 4, 5 e 6 sono rappresentate le funzioni di distribuzione dimensionale dei pori (\*) nelle paste idratate rispettivamente a 7, 28 e 70 giorni; i risultati delle prove a 1 giorno sono già stati riportati nella precedente nota (2). A tutte le stagionature, l'aggiunta del cloruro fa spostare il picco massimo della curva verso valori più piccoli del raggio. Il volume totale di azoto adsorbito da 1 g di pasta, che è proporzionale all'area sottesa dalla curva, diminuisce con il progredire del tempo, sebbene il grado d'idratazione aumenti; l'effetto è molto più marcato nei campioni contenenti il cloruro di calcio.

Nella tabella 1 sono mostrati i valori del volume specifico dei macropori di raggio superiore a  $150 \text{ \AA}$ : essi sono riferiti sia alla pasta che alla frazione idratata ed i secondi, ottenuti dividendo i primi per il grado d'idratazione, diminuiscono nel tempo indipendentemente dal contenuto di sale.

A parità di stagionatura il volume presenta un minimo, in corrispondenza del 2% di  $CaCl_2$ , che diviene sempre meno evidente con il progredire dell'idratazione.

Nella Tabella 2 sono riportati i risultati dell'analisi chimica per la calce libera e di quella ai raggi X per il silicato tricalcico anidro, espressi rispettivamente in g di  $CaO$  e g di  $C_2S$  per grammo di  $C_2S$  iniziale; da questi dati è poi calcolato il rapporto molare  $CaO/SiO_2$  del gelo idrosilicato.

(\*) Gli Autori desiderano ringraziare la dr. G. BELLU che si è occupata personalmente dell'impostazione del programma e dell'esecuzione dei calcoli presso il Centro di Calcolo della Facoltà d'Ingegneria dell'Università di Cagliari.

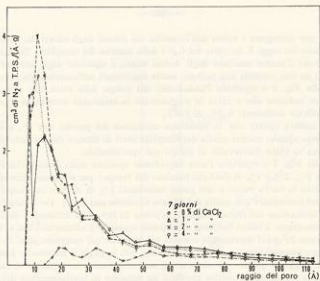


Fig. 4. - Funzione di distribuzione dimensionale dei pori della pasta stagionata a 7 giorni.

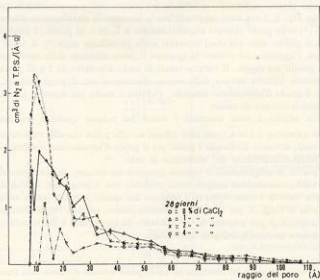


Fig. 5. - Funzione di distribuzione dimensionale dei pori della pasta stagionata a 28 giorni.

TABELLA 1.

CARATTERISTICHE DI POROSITÀ DELLE PASTE IDRATATE DI  $C_2S$ .

Tempo (giorni)	% $CaCl_2$ sul $C_2S$	$V$ $\frac{cm^3}{g \text{ pasta}}$	$V'$ $\frac{cm^3/g \text{ di}}{g C_2S}$ idratato
1	0	0,56	2,23
1	1	0,55	1,59
1	2	0,44	0,87
1	4	0,47	1,06
7	0	0,49	1,17
7	1	0,40	0,64
7	2	0,45	0,58
7	4	0,47	0,62
28	0	0,47	0,75
28	1	0,55	0,73
28	2	0,49	0,58
28	4	0,59	0,60

TABELLA 2.

COMPOSIZIONE CHIMICA DELLE PASTE IDRATATE DI  $C_2S$

Tempo (giorni)	% $CaCl_2$ sul $C_2S$ iniz.	$g CaO$ $\frac{g C_2S \text{ iniz.}}$	$g C_2S$ anidro $\frac{g C_2S \text{ iniz.}}$	$CaO/SiO_2$ nell'idrosilicato
1	0	7,0	72,0	1,8
1	1	10,1	65,5	1,8
1	2	14,0	50,0	1,9
1	4	11,0	56,0	2,0
7	0	12,0	37,8	1,8
7	1	18,1	37,5	1,8
7	2	21,3	23,3	1,9
7	4	17,7	23,3	2,0
28	0	18,2	37,0	1,8
28	1	21,2	25,2	1,8
28	2	23,7	15,0	1,9
28	4	19,8	14,0	2,0
70	0	—	24,0	—
70	1	—	17,0	—
70	2	—	10,0	—
70	4	—	10,0	—
100	0	24,6	21,0	1,7
100	1	25,3	14,7	1,8
100	2	26,2	8,5	1,8
100	4	21,7	9,0	2,0

A parità di stagionatura, i valori del rapporto hanno un andamento crescente con il contenuto di cloruro di calcio in tutto l'intervallo di tempo qui sperimentato.

Tuttavia, negli spettri ai raggi X, eseguiti sui campioni idratati fino a scomparsa del  $C_2S$ , sono presenti gli stessi riflessi indipendentemente dal rapporto molare

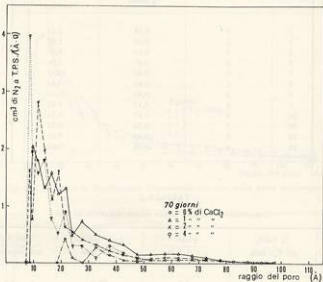


Fig. 6. - Funzione di distribuzione dimensionale dei pori della pasta stagionata a 70 giorni.

$CaO/SiO_2$ . Appare poco plausibile l'interpretazione di KURCZYK e SCHWIETE secondo i quali l'aumento del rapporto, che si verifica quando si passa dal 2% al 4% di  $CaCl_2$ , sia in relazione con una variazione della natura dell'idrosilicato da uno di tipo tobermoritico in un altro con più alto contenuto in  $CaO$ . È opinione degli scriventi che allo stato attuale non siano stati ottenuti dati sperimentali sufficienti a confermare una tale relazione. È probabile che l'aumento del rapporto molare  $CaO/SiO_2$  sia in relazione non con una variazione della natura dell'idrosilicato, ma piuttosto con una modificazione della struttura microporosa. Ciò sembra in accordo con l'ipotesi suggerita da GARD HOWISON e TAYLOR (7) secondo i quali la calce in eccesso potrebbe fungere da legante tra i diversi cristalliti dell'idrosilicato e spiegherebbe, inoltre, il minor sviluppo superficiale dei campioni con il 4% rispetto a quelli con il 2% di cloruro di calcio.



#### CONCLUSIONI.

Alla stagionatura di 1 giorno, il confronto dei diagrammi riportati nelle Fig. 1, 2 e 3 indica chiaramente che i provini contenenti il 2% di  $\text{CaCl}_2$ , che posseggono la massima resistenza a compressione, mostrano anche il massimo grado d'idratazione e la più elevata area superficiale specifica. Tuttavia, alla stagionatura di 7 giorni ed a quelle successive non esiste più una corrispondenza di valore tra resistenza meccanica e grado d'idratazione del  $\text{C}_3\text{S}$ . Infatti i provini contenenti il 4% del cloruro presentano una resistenza meccanica minore di quelli con il 2%, sebbene i gradi d'idratazione siano coincidenti.

Per quanto riguarda invece la relazione tra resistenza meccanica e superficie specifica, si mantiene, almeno per i primi due mesi d'idratazione, la situazione osservata a 1 giorno: a resistenza meccanica maggiore corrisponde una maggiore area superficiale specifica. Occorre notare, però, che mentre i provini con il 2% presentano, a tutte le stagionature qui sperimentate, una resistenza meccanica superiore a quella dei campioni con il 4% di  $\text{CaCl}_2$ , i relativi valori di area superficiale specifica diminuiscono nel tempo e sono pressoché coincidenti alla stagionatura di 70 giorni. D'altra parte, anche i valori del volume dei macropori misurato per intrusione forzata di mercurio e quelli del volume di azoto adsorbito da 1 g di  $\text{C}_3\text{S}$  idratato tendono a diminuire e ad uniformarsi con il procedere del tempo. Il decremento di superficie durante il primo giorno è molto più marcato per l'idrosilicato privo di sale e questo fenomeno è stato messo in relazione (\*) con la trasformazione morfologica del gelo: le particelle idratate passano da una struttura laminare ad una in cui i foglietti sono arrotolati a forma di fibre nelle cui convoluzioni l'azoto potrebbe non entrare, probabilmente a causa delle dimensioni delle sue molecole, con conseguente brusca diminuzione di area superficiale specifica durante le prime 24 ore.

Dopo 1 giorno d'idratazione, invece, il decremento nel tempo dell'area superficiale specifica è massimo per i campioni con il 2% di  $\text{CaCl}_2$  e minimo per quelli privi del sale, con un comportamento intermedio per i provini con 1% e 4%. Questo fenomeno, riscontrato anche nelle paste di cemento (\*) (\*), può essere attribuito all'invecchiamento del gelo che procede tanto più rapidamente quanto più elevato è il grado di suddivisione del prodotto idratato durante le prime 24 ore.

È probabile che la struttura porosa del gelo idrosilicatico formatosi inizialmente, condizioni l'evoluzione nel tempo delle proprietà meccaniche dei provini anche alle lunghe stagionature.

Per quanto concerne i valori del rapporto molare  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  del gelo idrosilicatosi essi non sembrano essere correlabili con quelli della resistenza meccanica a compressione, in quanto, a parità di stagionatura, il rapporto aumenta con il contenuto di sale, mentre la resistenza meccanica a compressione è massima con il 2% di cloruro di calcio.

BIBLIOGRAFIA

- (<sup>1</sup>) H. G. KURCZYK e H. E. SCHWIEBE, *Tonind. Zeit.*, 84, 585 (1960).
- (<sup>2</sup>) A. CELANI, M. COLLEPARDI e A. RIO, *Ind. Ital. Cemento*, 7, 669 (1966).
- (<sup>3</sup>) M. COLLEPARDI, G. ROSSI e G. USAL, «L'influenza del cloruro di calcio sull'idratazione in pasta ed in malta a sfere del silicato trialcico» (in corso di pubblicazione su «Ind. Ital. Cemento»).
- (<sup>4</sup>) L. C. RITTER e R. L. DRAKE, *Ind. Eng. Chem.*, 17, 782 (1945).
- (<sup>5</sup>) C. M. HUNT, L. A. TOMES e R. L. BLAINE, *J. Res. Nat. Bur. Standard*, 64 A, 163 (1960).
- (<sup>6</sup>) T. C. POWERS, «Proceedings of the Fourth International Symposium», 599, Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington (1960).
- (<sup>7</sup>) J. A. GAED, J. W. HOWISON e H. F. W. TAYLOR, *Mag. Concr. Res.*, 11, 151 (1959).