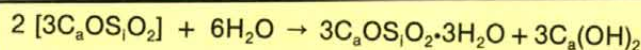


Cap. I - L'ATTACCO DELLE ARMATURE

L'ambiente che circonda i pezzi di armatura ha una funzione determinante sulla conservazione della stessa. È infatti solo quando la protezione del cls. cessa che può darsi l'attacco chimico. È quindi utile comprendere come il cls. realizzi questa protezione «costruendo» un ambiente decisamente alcalino (da Ph 12 a 13,5 a seconda dei cementi) che blocca l'innescarsi dei fenomeni di ossidazione ed idratazione del ferro d'armatura.

Si riportano nel seguito le principali reazioni interessate al fenomeno di formazione della matrice cementizia

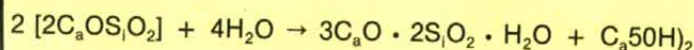


(silicato tricalcico
o "alite")

(silicato
di calcio idrato)

(Portlandite)

e



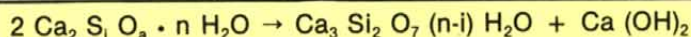
(silicato bicalcico)

Come si vede la matrice è formata da silicati di calcio idrati, materiale poco cristallino che *tende* verso la composizione di un minerale naturale (la Tobermorite,

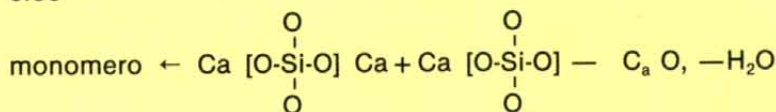


Il rapporto calcio/silicio che si ottiene è sempre meno del minerale anidro e si *incrementa col tempo* a causa della formazione di polimeri di silicato di calcio idrato secondo lo schema riportato

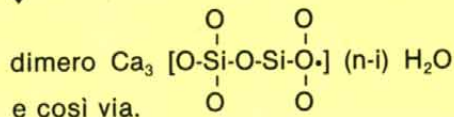
Le reazioni connesse alla idratazione ed alla polimerizzazione dei silicati di calcio generano, come si è visto, grandi quantità di idrato di calcio che cristallizza come il minerale Portlandite. Ovviamente questo semplice schema è complicato nella realtà



cioè



↓



dalla presenza nel cemento delle altre componenti (soprattutto dalle componenti alcaline).

Proprio l'alta solubilità degli idrati alcalini (K(OH) e Na(OH) produce l'alta alcalinità (oltre Ph12!) del liquido

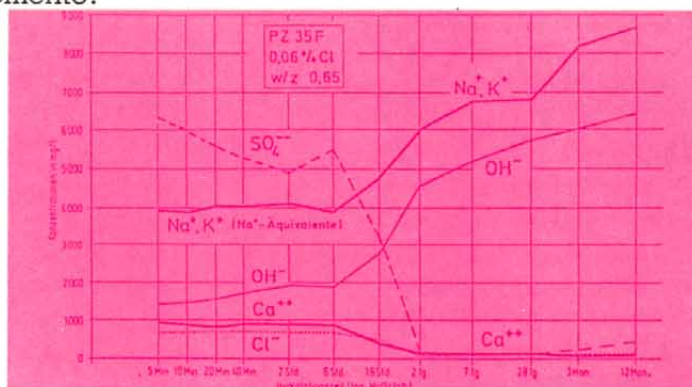
struzzo a valori (sotto il cosiddetto stress corrosion limit) per cui diventa possibile la corrosione dell'acciaio d'armatura (soprattutto se questa lavora a tassi elevati).

Il ferro arrugginisce solo se e *quando* diviene l'anodo di una cella di corrosione in cui il metallo si ossida formando ioni ferrosi.

La corrispondente reazione catodica è normalmente una riduzione che produce ioni (OH) e così i prodotti iniziali della corrosione possono essere considerati degli ossidi idrati di ferro.

Da questa reazione iniziale si produce tutta una serie

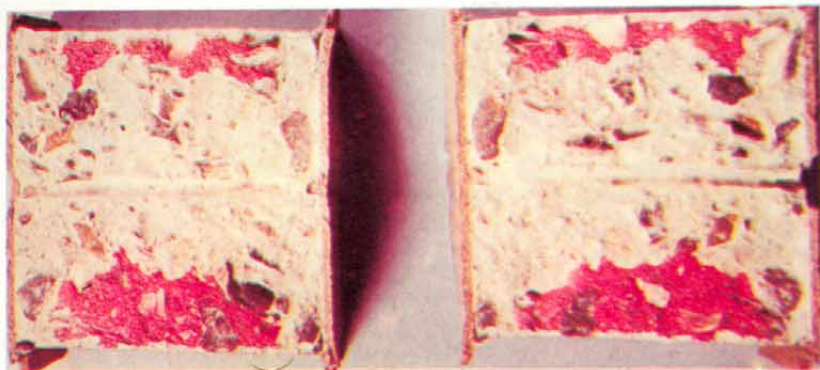
che riempie i pori della pasta di cemento.



Nel tempo però la permeabilità del calcestruzzo asciutto consente al CO₂ ed agli altri inquinamenti presenti nell'atmosfera di venire a contatto con gli idrati presenti nella matrice (pasta di cemento) e di trasformarli in carbonati. La carbonatazione della matrice riduce il pH del calce-

di ossidi di ferro più o meno idrati a seconda delle particolari condizioni di corrosione (specialmente dalle disponibilità di ossigeno ed acqua).

Nelle figure sono riportati rispettivamente il diagramma di Pourbaix (o dei campi di stabilità elettrochimica dei materiali), le reazio-



ni iniziali di corrosione e lo schema di base di formazione della ruggine.

I prodotti della corrosione occuperebbero un vo-

lì circonda dando luogo a crepe e distacchi di frammenti (vedi foto). Bisogna però ricordare che si ha la corrosione del ferro di armatura *solo* quando sono *contemporaneamente* disponibili sia l'acqua che l'ossigeno (l'aria) e questo dipende da dove è disposta la struttura.

Si ricordi al riguardo che c'è assai poco ossigeno sciolto in acque profonde, che in una situazione di «ambiente interno» poco densamento abitato non piove e si hanno umidità relative del 35-45% e che quindi è assai difficile

- Confronto della serie elettrochimica e serie galvanica per acqua di mare.

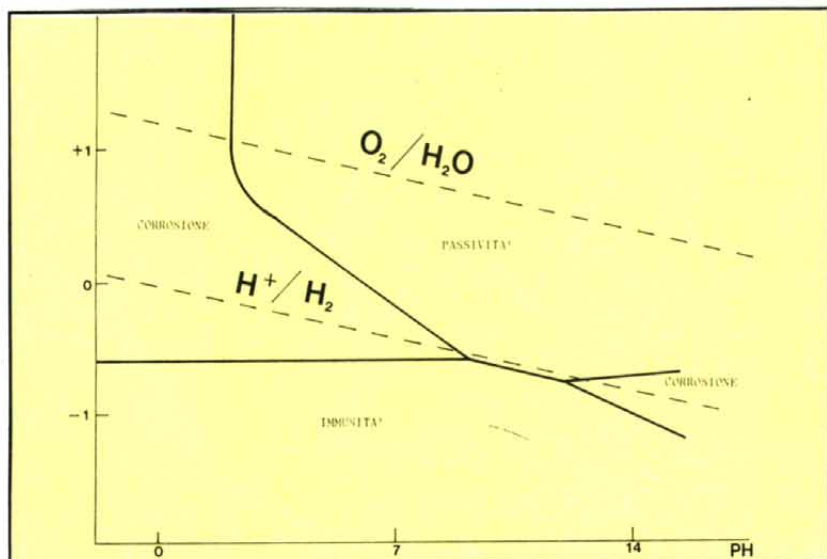
	Serie elettrochimica teorica	Serie galvanica pratica
Metalli più elettronegativi (metalli base)	Alluminio Titanio	Zinco Alluminio Ferro Piombo Nickel Rame Argento
Metalli più elettropositivi (metalli nobili)	Oro	Oro

lume *ben* maggiore del ferro di partenza e, essendo contrastati dal calcestruzzo che av-

Costituente	Valori della costante di reazione (K)	
	da Monomero a Dimero	da Dimero a Tretamero
Silicato tricalcico (alite)	0,47	1,25
Silicato tricalcico più C_3A	1,02	0,34
Silicato bicalcico	0,27	6,74
Silicato bicalcico più C_3A	0,28	8,86

volge il ferro, esercitano delle fortissime sollecitazioni di trazione sul calcestruzzo che

avere acqua in fase liquida anche nei micropori ecc.



- Reazioni iniziali di corrosione per il ferro

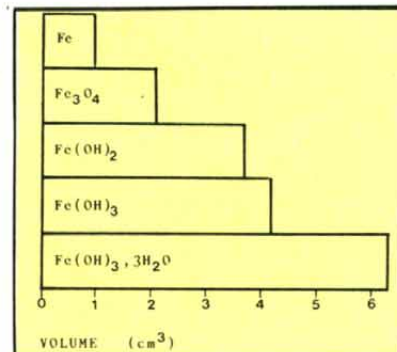
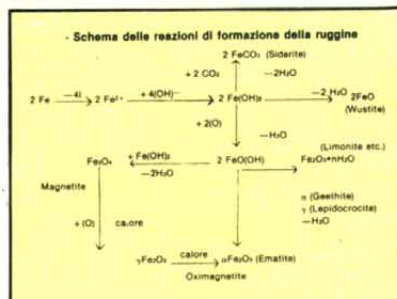
a) reazione anodica

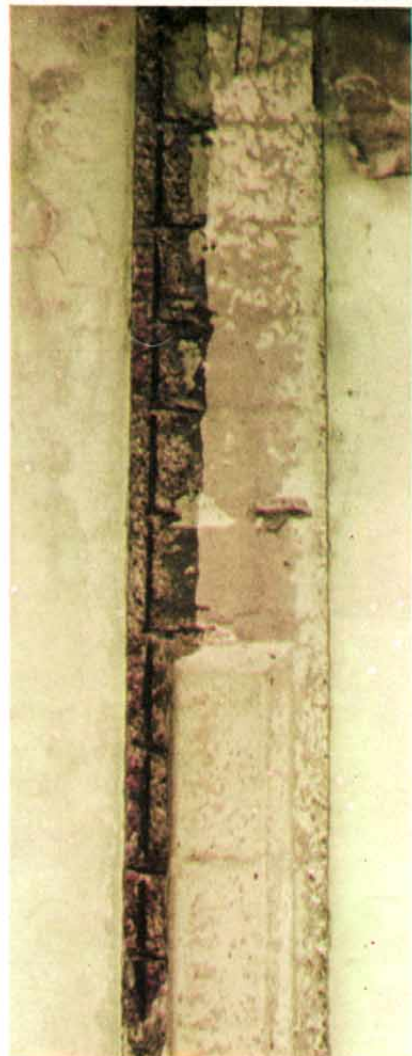
$$2 \text{ Fe} \rightarrow 2 \text{ Fe}^{2+} + 4 \text{ e}^-$$

b) reazione catodica

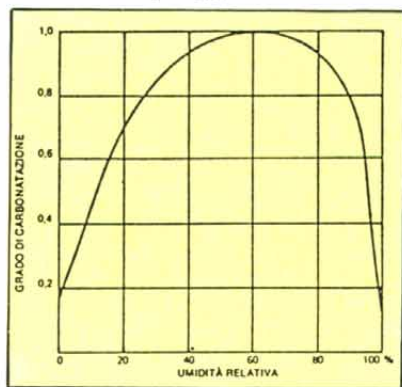
$$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4 \text{ e}^- \rightarrow 4 \text{ OH}^-$$

c) reazione complessiva

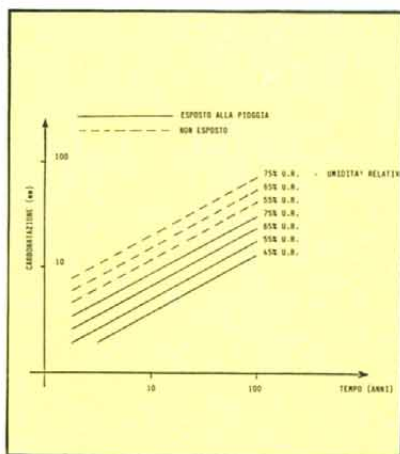
$$2 \text{ Fe}^{2+} + 4 \text{ OH}^- \rightarrow 2 \text{ Fe}(\text{OH})_2$$




Sono nel seguito riportati alcuni diagrammi qualitativi che possono essere utili per dare un'idea dell'influsso dell'umidità dell'aria sul problema carbonatazione dei cls, e dell'influsso dell'esposizione alla pioggia.



Si riporta ancora una serie di schizzi (fatti dall'autore e quindi... esteticamente assai discutibili) che evidenziano il fenomeno base del degrado

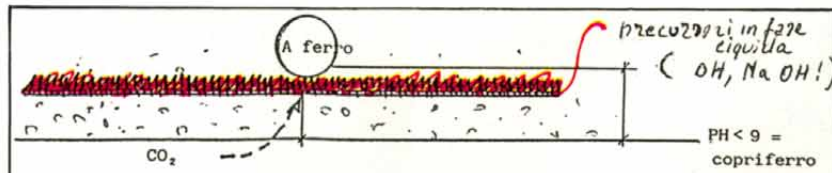


strutturale che è anche schematicamente indicato nella fig.

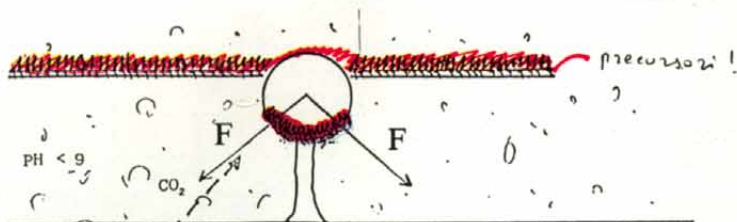
In fig. è riportato l'andamento delle permeabilità del cls. in funzione del classico rapporto acqua/cemento ed infine si riporta l'andamento della correlazione tempo - profondità di carbonatazione - classe del cls.. Bisogna sempre tener con-

to della genericità dei dati e del fatto che fanno riferimento a condizioni Nord Europee ed agli anni '70.

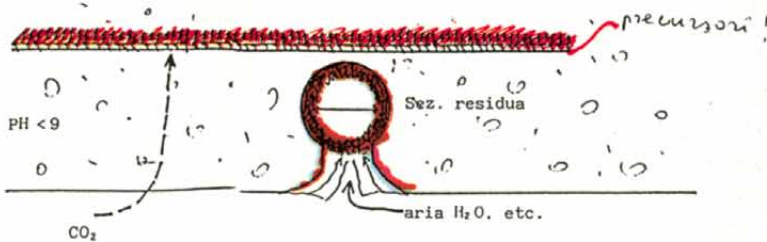
Quanto sopra è riportato perché è necessario avere chiaro *a monte del calcolo* un modello fisico efficace del fenomeno che consenta di prevedere quando il metodo di calcolo è applicabile e **quando no**. In effetti si deve sempre ricordare che un calcolo strutturale che tenga conto dei fenomeni sopra esposti è sì possibile ma che necessita di grande discernimento in fase applicativa data l'aleatorietà delle molte variabili in gioco cui necessariamente, in prima fase devono attribuirsi valori «di buon senso» senza pretendere una sperimentazione preliminare troppo onerosa. Per quanto attiene ai dati sperimentali cui fare



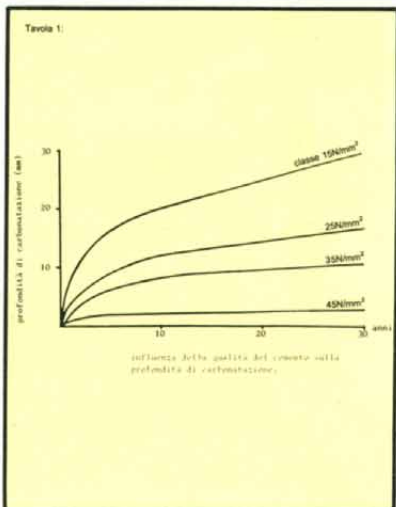
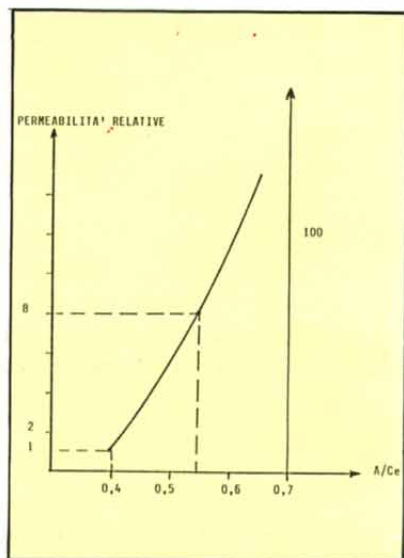
Il fronte di carbonatazione, partito dalla "pelle esterna", avanza a x mm/anno e non ha ancora interessato le zone dell'armatura. (PERIODO DI INNESCO!)



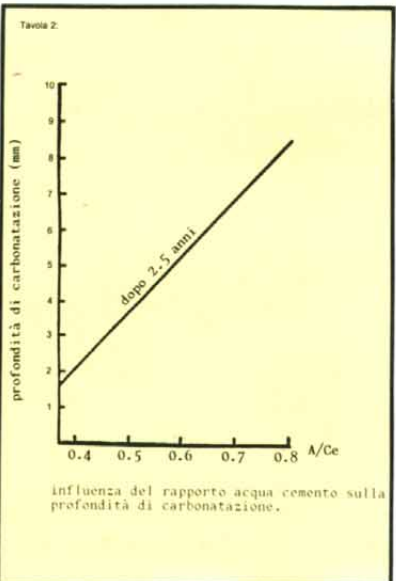
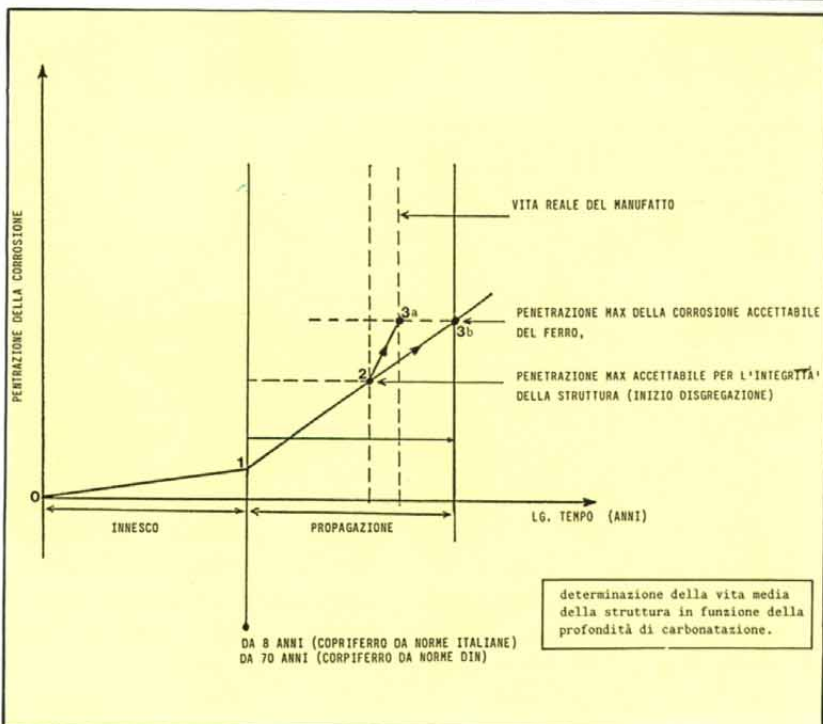
Almeno una parte dell'armatura è in zona carbonatata ed è interessata dall'attacco di O , Cl , H_2O . La ruggine formata ha un ordine di grandezza maggiore dei prodotti di partenza, genera pertanto fortissime azioni di trazione nel cls. che non è in grado di resistere, si fessura e si disgrega (il manufatto praticamente esplose).



Avengono distacchi di "porzioni" e il ferro conseguentemente esposto direttamente all'atmosfera si ossida ad altissima velocità.



influenza della qualità del cemento sulla profondità di carbonatazione.



influenza del rapporto acqua cemento sulla profondità di carbonatazione.

riferimento si deve ricordare che mentre esistono dati quasi attendibili per la situazione Scandinava, Tedesca, Francese ed Inglese, è solo da pochi mesi che dati analoghi vengo-

no raccolti nel nostro paese per zone per cui non sia importante l'attacco da cloro (in pratica ci sono dati solo per le zone interessate al vento di mare e per le autostrade (miscele, anti-

ghiaccio di diverso tipo). Si deve ricordare infine che l'attacco da cloro e quello da CO_2 si assommano e si esasperano vicendevolmente nelle zone industriali prossime al mare e sulle autostrade urbane.

Nel seguito verranno riportati i dati indicativi disponibili per la velocità di corrosione del ferro d'armatura e si cercherà d'impostare un vero e proprio calcolo di vita delle varie strutture.

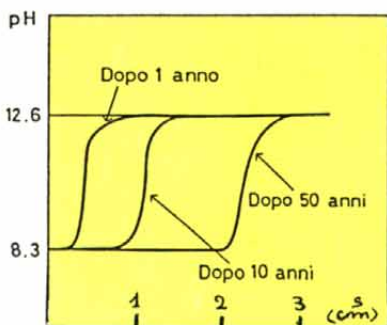
Una delle difficoltà da tenere presente quando si voglia dare un giudizio sul lento sviluppo della conoscenza nel settore è che, fino alla realizzazione delle attuali «macchine» per accelerare la carbonatazione e gli altri fenomeni connessi (si vede ad esempio la macchina messa a punto dall'Ing. Cantoni presso l'Icrite) la ricerca di fenomeni che necessitano di diversi anni (anche oltre i 10!) per essere ragionevolmente misurati in modo sicuro rendere molto dubbia la «convenienza» umana di questo tipo d'indagine ed è solo l'evidente attuale necessità di intervenire sul fenomeno del degrado che ha raggiunto oggi almeno nelle zone urbane, delle proporzioni spaventose e velocità (apparenti, come si vedrà più avanti) altissime, cose che hanno reso «di moda» questo tipo di studi dato anche lo «sfortunato» tipo di strutture prodotte negli ultimi 20 anni.

Si è già analizzato

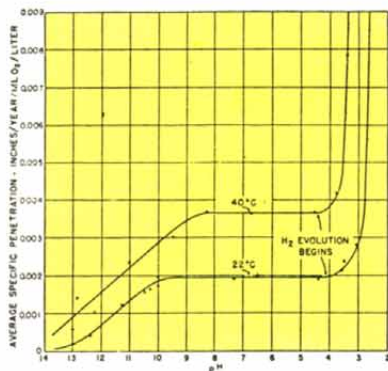
l'influsso dell'umidità atmosferica sul fenomeno e, implicitamente, l'influsso dell'esposizione

Si vuole ora, oltre a riportare in appendice i *metodi* di misura della profondità di carbonatazione, accennare alla tipica discontinuità del fenomeno sotto l'aspetto chimico e dare qualche dato numerico sulle velocità di corrosione delle armature esposte all'atmosfera (dopo cioè che sia avvenuto il fenomeno di «esplosione» mostrato nello schizzo) e sull'influsso della temperatura ambiente sul fenomeno.

Si riporta quindi dapprima il diagramma (ma al riguar-



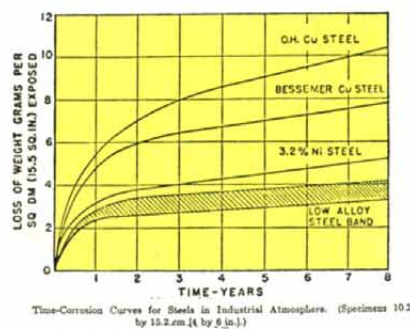
do si vede anche il bel libro di Pietro Pedferri «Corrosione e Protezione di Strutture Metalliche e in Cemento Armato negli ambienti naturali» Clup Editore - Milano) dell'andamento del pH nel cls. nel tempo da cui si può notare che, come già detto ci si trova di fronte ad una brusca discontinuità anche dopo tempi molto lunghi e che quindi la precisione di tarature delle miscele indicatrici è, tutto sommato inessenziale. Che l'incremento di temperatura acceleri tutte le reazioni chimiche che, come quelle qui considerate abbisognano di energia, è ben noto;



in figura è riportato l'influsso della variazione del pH su un ferro dolce a 2 diverse temperature «medie» (40°C e 22°C facciata interna). Infine è riportata la perdita in peso (così di solito si valuta la corrosione) di diversi tipi di acciaio in atmosfera di tipo «Milano».

Per dare qualche indicazione «brutale» ma utile all'ingegnere strutturista si può dire che prima dell'«esplosione» si perdono dai 10 ai 50 micron/anno nelle zone già carbonatate passando da atmosfere «teo-

riche» (anni 1930 in campagna) alle atmosfere «Milano 1975» e dopo l'esplosione si



perdono dai 50 ai 200 micron/anno con valori anche più alti per i ponti (presenza contemporanea di cloro) o in vicinanza di industrie inquinanti.

MISURA DELLA PROFONDITÀ DI CARBONATAZIONE DEL CALCESTRUZZO INDURITO

SOMMARIO

- 1) Finalità
- 2) Definizioni
- 3) Materiali di prova
- 4) Prove di laboratorio
- 4.1 Provette, tipo, fabbricazione, maturazione e conservazione
- 4.2 Prove
- 4.3 Risultati e rapporti di prova
- 5) Prove su strutture in opera
- 5.1 Provette
- 5.2 Saggi
- 5.3 Risultati e rapporti di prova.

1. Finalità

Il metodo di prova consiste nel determinare per mezzo di un indicatore la profondità dello strato carbonatato rispetto alla superficie del calcestruzzo indurito.

Questo metodo può essere eseguito utilizzando provette fatte in laboratorio o prelevate da strutture in opera (provette di cantiere). Nel caso di prove che utilizzano provette di cantiere, le precisioni richieste sono in genere meno severe che per le provette di laboratorio.

Salvo indicazione contraria nelle pagine seguenti i suggerimenti dati per le prove di laboratorio devono essere interpretati in conseguenza per le prove di cantiere.

2. Definizioni

Il biossido di carbonio che penetra attraverso la superficie del cls, può reagire con i costituenti alcalini contenuti nella pasta di cemento, soprattutto con Ca(OH)_2 . Questo processo (carbonatazione) porta ad una riduzione del valore del pH della soluzione nei pori a circa 8. Lo spessore dello strato di carbonatazione è chiamato «profondità di carbonatazione» d_k . La riduzione del pH può essere resa visibile tramite il cambiamento del colore di un adeguato indicatore (1).

3. Materiali di prova

Una soluzione di fenofaleina all'1% in 70% d'alcool Etilico è usata per la determinazione della profondità di carbonatazione. La fenofaleina vira al rosso al contatto con materiale il cui pH sia superiore a 9,2 e rimane incolore per valori minori di pH.

Altri indicatori che possono cambiare colore in domini moderatamente alcalini sono ad es. la thymofaleina e l'elizerina gialla R.

4. Prove di laboratorio

4.1 Provette, tipo, fabbricazione, maturazione e conservazione

Occorrono prismi in cls. di sezione mi-

nima 100×100 mm che possano essere tagliati ogni 50 mm circa per ogni data di prova. Sono raccomandati prismi da $40 \times 40 \times 160$ mm per le malte con tagli ogni 200 mm per ogni data di prova. Durante la preparazione delle provette è importante evitare alla superficie del cls. tutti quegli effetti che possono influire sulle misure. Si dovranno quindi, per esempio, ridurre al minimo i disarmani. Si potranno normalmente utilizzare i metodi di fabbricazione e maturazione dei provini date dalle Raccomandazioni Rilem Cpc-3. Il tipo di maturazione scelto, (durata della conservazione sott'acqua, durata dell'asciugamento in conservazione in aria, maturazione accelerata ecc.) deve essere definito e indicato con precisione nel corso delle prove.

Le condizioni climatiche di conservazione (umidità relativa, livello di concentrazione di CO_2 etc.) devono essere definite con precisione.

Normalmente la conservazione deve essere realizzata nelle seguenti condizioni:

- concentrazione di CO_2 circa 0,03% in volume,
- temperatura 20°C e umidità relativa 65%.

Può convenire, rispetto alla conservazione normale in laboratorio, lo stoccaggio all'esterno al coperto o allo scoperto. Non sono generalmente raccomandate prove con concentrazioni di CO_2 più alte. L'aria deve circolare liberamente sulla superficie dei campioni.

Per questa ragione deve esservi uno spazio libero di almeno 20 mm attorno alle provette.

4.2 Prove

Sono raccomandate le seguenti cadenze:

7, 28, 90, 180 giorni; 1, 1,5, 2,3 anni dopo l'inizio dell'esposizione al CO_2 . Possono essere necessarie cadenze supplementari per ricerche più specializzate.

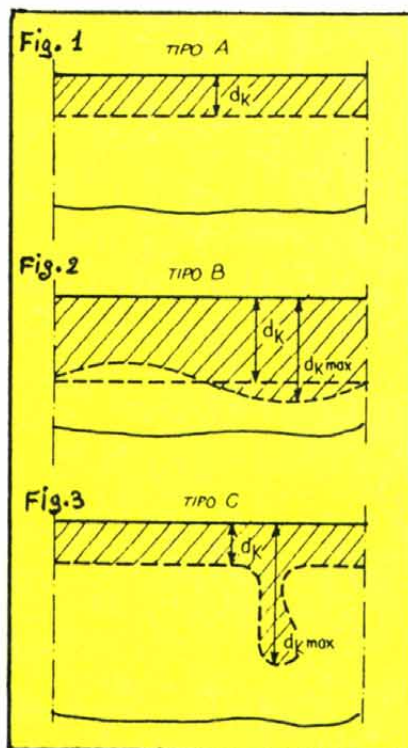
Per misurare la profondità di carbonatazione delle provette di laboratorio, viene staccato un pezzo ad ogni prova. Il pezzo deve essere di spessore tale da evitare ogni rischio di penetrazione del biossido di carbonio delle superficie terminale tale da turbare le misure fatte a partire dalle superfici laterali. La profondità di carbonatazione è misurata sulla superficie appena rotta.

La superficie rotta è immediatamente liberata da polveri e frammenti ed in seguito è trattata con l'indicatore. Se appare solo una debole colorazione o nulla del tutto è permesso ripetere il trattamento con l'indicatore prima di asciugare la superficie. Devono evitarsi canaletti di scolo sulla superficie del campione. Per stabilizzare temporaneamente la colorazione si può spruzzare una resina dopo l'asciugamento.

La profondità di carbonatazione è mi-

surata 24 ore dopo la spruzzatura della soluzione indicata. La precisione di misura deve essere di 0,2 mm se la profondità di carbonatazione è inferiore ai 3 mm e di 0,5 mm per profondità altri 3 mm. La profondità di carbonatazione inferiori a 0,5 mm non sono rilevate.

Se il fronte di carbonatazione non corre parallelamente alla superficie (fig. 1) la profondità di carbonatazione deve essere determinata nella maniera seguente: — Se il fronte di carbonatazione ha l'aspetto della figura 2 devono essere registrate la media grafica ed il massimo.



— Se il fronte di carbonatazione corre parallelo alla superficie salvo zone carbonatate più in profondità come nella figura 3, la profondità massima di carbonatazione deve essere data insieme alla profondità normale. In tal caso non si deve calcolare il valor medio.

Non si devono considerare le profondità maggiori nelle zone d'angolo delle provette di laboratorio o dove il biossido è penetrato da due lati.

Per cls ad inerte di grande dimensione si deve misurare solo la carbonatazione della pasta di cemento indurita.

4.3 Risultati e rapporto di prove

La profondità media di carbonatazione è data per ogni provetta. Per le provet-

te di laboratorio la profondità media include i valori sui 4 lati.

Se la profondità su una superficie è sensibilmente differente da quella sulle altre superfici bisogna notare il dato. Le zone di transizione che hanno perduto la loro colorazione dopo 24 ore devono essere giudicate come carbonatate.

Il rapporto deve contenere:

(a) Dati generali

- composizione del cls,
- maturazione (tipo, durata),
- condizioni climatiche (umidità relativa, temperatura, velocità del vento, orientamento durante lo stoccaggio all'aperto, concentrazione di CO₂).

(b) Dati di prova

- età del cls,
- forma e dimensione del cls provato,
- indicatore,
- apparecchio di misura,
- profondità media di carbonatazione a 0,5 mm secondo le figure,
- in caso di scarto tra le facce: profondità di carbonatazione sulle varie superfici.
- precisione delle misure e/o tolleranze.

5. Prove di strutture in opera

5.1 Provette

La determinazione della profondità di carbonatazione si effettua più comodamente utilizzando carote prelevate dalla struttura in opera. Il diametro delle carote deve essere al minimo di 50 mm. Per prove di stima approssimative delle profondità medie di carbonatazione nelle differenti direzioni delle provette possono essere prelevate dalla superficie con uno scalpello e la profondità si misura sui frammenti o sulle spaccature.

5.2 Prove

La determinazione della profondità di carbonatazione sulle carote deve essere effettuata immediatamente dopo il prelevamento. Se per ragioni particolari non si può evitare uno stoccaggio più lungo le provette devono essere stoccate in contenitori a tenuta di CO₂.

Conviene misurare le profondità di carbonatazione su superfici staccato ad angolo retto rispetto all'elemento delle strutture. Le misure effettuate sulla superficie esterna delle carote sono meno affidabili.

5.3 Risultati e rapporto di prove

La profondità di carbonatazione deve essere specificata con la precisione di 1 mm.

Il rapporto deve, oltre ai punti già menzionati in 4.3, contenere i seguenti dettagli:

- identificazione delle strutture,
- luogo di carotaggio ed orientamento della superficie esposta al CO₂ nelle costruzioni (verticale od orizzontale),
- data di prelievo del campione,
- valutazione generale del cls (strutture del cls, aggregati).

(1) Questo metodo con l'indicatore non permette di determinare le quote-parte della riduzione del PH dovuta all'assorbimento di altri gas acidi come SO₂ ed HCl.