

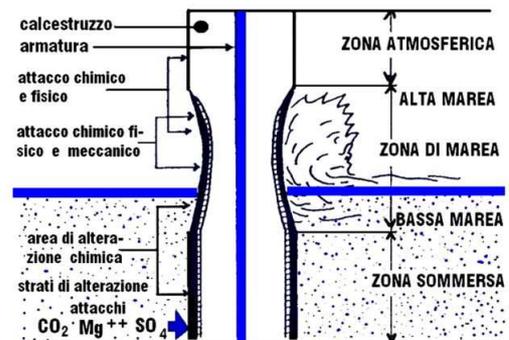
calcestruzzo al mare^{1/2}: ambiente aggressivo

1.A: premessa

L'esposizione in ambiente marino risulta particolarmente critica per le opere in conglomerato cementizio armato per un complesso di meccanismi aggressivi e di conseguenti patologie degenerative riconducibili ad un contesto caratterizzato dall'interazione di azioni aggressive di tipo chimico o elettrochimico (derivanti dalla presenza di solfati, composti di magnesio, cloruri, ecc.), con azioni fisiche, connesse con la dissoluzione dei leganti, con le pressioni osmotiche dei processi di cristallizzazione e ricristallizzazione dei sali igroscopici, nonché con le azioni meccaniche di abrasione, cavitazione, erosione, ecc., indotte dal moto ondoso (P.K. Mehta : A.C.I. SP. 65).

Naturalmente, esistono significative differenze fra le diverse condizioni di servizio ed esposizione, a seconda che le strutture in conglomerato cementizio armato risultino :

- parzialmente e/o alternativamente immerse;
- nell'immediata prossimità della riva;
- completamente e permanentemente immerse;
- a relativa distanza dalla riva.



La severità delle condizioni di esposizione è praticamente decrescente con l'ordine di elencazione. In effetti come è possibile evincere dall'analisi dei fenomeni elettrochimici all'origine della corrosione, nelle strutture completamente immerse la ridotta disponibilità di ossigeno libero comporta velocità estremamente ridotte dei processi corrosivi. Del tutto diversa è la situazione delle strutture parzialmente o alternativamente immerse così come differente è la condizione delle opere prossime alla riva.

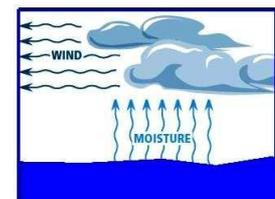
Na ⁺⁺	11,6
K ⁺	0,4
Mg ⁺⁺	1,8
Ca ⁺⁺	0,5
Cl ⁻	21,3
Br ⁻	0,07
SO ₄ ⁻	3,06

Tabella 1: acqua di mare – ioni

- Per le strutture parzialmente immerse è facilmente intuibile la particolare rilevanza delle azioni meccaniche connesse con il moto ondoso, con l'alternarsi della condizione di saturazione ed essiccamento, con i complessi meccanismi di dilavamento con le pressioni osmotiche determinate dalla cristallizzazione dei sali e così via.
- Per le strutture più o meno prossime alla riva, al contrario, i meccanismi degenerativi sono meno immediatamente percepibili.

1.B: azione del vento

L'azione aggressiva del vento, esercitata anche a distanza considerevole dalla riva, è spesso sottovalutata. In realtà, i venti spiranti dal mare, trasportano, con particelle solide, fortemente abrasive, i sali spruzzati nell'aria dalle onde, trasformati in aerosoli. Questi sali che si depositano sulle superfici di calcestruzzo, stabilizzandosi nelle porosità, originano cristalli che si accrescono progressivamente, determinando stati sollecitativi e conseguenze fessurative.



Gli aerosoli, inoltre, contengono in larga misura gli aggressivi presenti nell'acqua di mare, con tutte le complicazioni interattive che ne conseguono.

1.C: l'ambiente marino

È caratterizzato dalla presenza, tanto delle sostanze e delle situazioni aggressive che delle oggettive condizioni di innesco e propagazione dei fenomeni degenerativi. La qualità dei conglomerati con ovvio riferimento alle particolari condizioni di servizio ed esposizione, è spesso "inadeguata". In linea di massima, i fenomeni che causano il degrado delle strutture in conglomerato cementizio armato sono numerosi, di differente natura, spesso coagenti.

PROCESSI CHIMICI: attacco acido; attacco solfatico; azione dei cloruri; eventuale reazione alcali aggregati;

PROCESSI FISICO - MECCANICI: fessurazione; erosione; cicli gelo disgelo;

PROCESSI BIOLOGICI: azione di licheni, alghe, funghi, fouling;

CORROSIONE: i processi aggressivi citati comportano o sono comunque accompagnati, nella grande maggioranza dei casi, dalla corrosione delle armature : "patologia" estremamente significativa, soprattutto, per i riflessi che comporta sulla "sicurezza" delle strutture.

Tabella 2: Ambiente marino (coste) fattori di corrosione

- cloruri
- umidità ad elevati livelli
- temperatura elevata e variabile
- qualità del calcestruzzo (se inadeguata)

1.D: calcestruzzo/acqua di mare

Le esperienze dirette, confermate dalle sperimentazioni, confermano che la resistenza del calcestruzzo all'acqua di mare aumenta in misura diretta con il diminuire del tenore di **idrossido di calcio** presente nella massa e, seppure meno significativamente, con il tenore di **alluminato tricalcico** nel cemento. In acqua di mare inoltre, l'idrossido di calcio ed il solfato di calcio, risultano sensibilmente più solubili.

1.E: l'attacco chimico

L'aggressione chimica dell'acqua di mare, nel suo diretto o indiretto contatto con il calcestruzzo, è prevalentemente ascrivibile al solfato di magnesio ($MgSO_4$) che reagisce con l'idrossido di calcio libero del cemento idratato: $Ca(OH)_2$, per formare calcio solfato, precipitando l'idrossido di magnesio.

Tabella 3
ambiente marino: fattori / livelli di aggressività

aggressività	debole	forte	molto forte
Valore pH	6,5 / 5,5	5,5 / 4,5	< 4,5
CO ₂ (*) - (mg/litro)	15 / 30	30 / 60	< 60
Ammonio NH ₄ ⁺ (mg/litro)	15 / 30	30 / 60	< 60
Magnesio Mg ⁺⁺ (mg/litro)	100 / 300	300 / 1500	< 1500
Solfato SO ₄ ⁻ (mg/litro)	200 / 600	600 / 2500	< 2500

(*) = anidride carbonica che scioglie la calce

L'idrossido di magnesio, a sua volta, reagisce con l'alluminato tricalcico idrato, per formare calcio solfoalluminato, espansivo, con effetto disgregatore. L'attacco chimico - elettrochimico, si esplica, anche, attraverso la reazione dell'anidride carbonica : (CO₂) con l'idrossido di calcio (carbonatazione) = CO₂ + H₂O = H₂CO₃;H₂CO₃ + Ca(OH)₂ = CaCO₃ + H₂O, caratterizzata dalla perdita dell'alcalinità protettiva (il pH dell'anidride carbonica, nell'atmosfera è pari a circa 8,2, quello dell'anidride carbonica dell'acqua di mare può essere sensibilmente inferiore, sino a circa 7,5) e formazione di composti progressivamente più solubili e dilavabili (calcio carbonato ... calcio bicarbonato).

1.F: meccanismi di attacco chimico

SOLFATO di MAGNESIO

Aggressione di tipo espansivo

Reagisce con l'idrossido di calcio, liberato dalla reazione di idratazione, formando calcio solfato, precipitando idrossido di magnesio. Quest'ultimo reagisce con l'alluminato tricalcico idrato formando calcio solfo alluminato che ha caratteristiche espansive ed effetti disgregatori.

ANIDRIDE CARBONICA

Dissoluzione e dilavamento

Particolarmente in presenza di porti, estuari, baie, ecc., dove il pH può scendere sino a valori sensibilmente inferiori a 7, la combinazione dell'anidride carbonica con l'idrossido di calcio porta alla formazione di calcio carbonato e quindi di calcio bicarbonato, progressivamente più solubili e dilavabili.

RISALITA CAPILLARE

Zona di bagnasciuga

È causa di fenomeni di cristallizzazione e ricristallizzazione dei Sali e dell'insorgere di fenomeni espansivi di natura tensionale.

CORROSIONE ARMATURE

C.C.A.

Processi di trasformazione dell'acciaio d'armatura in composti di ferro idrati che, in presenza di ioni cloro (Cl⁻) si trasformano in cloruri ferrici, particolarmente espansivi e distruttivi (400/500%).

1.G: attacco fisico / meccanico

Nelle zone immediatamente al di sopra del livello del mare gli attacchi fisico meccanici sono spesso accompagnati dalla perdita di volume dovuta alla lisciviazione dei prodotti di reazione solubili e, nelle zone toccate dall'acqua, dall'azione meccanica di erosione e cavitazione determinata dal movimento dell'acqua stessa.

I cicli di umidificazione ed essiccamento dell'acqua, assorbita per capillarità dai pori del calcestruzzo, causano alternanze di ritiro e rigonfiamento. L'evaporazione dell'acqua deposita nei pori del conglomerato, i sali disciolti che cristallizzano. Il progressivo accrescimento dei cristalli sviluppa forze disgregatrici che, superando la resistenza a trazione del calcestruzzo, ne provocano il progressivo degrado per fessurazione e sgretolamento.

1.H: attacco biologico / fouling

È un tipo di attacco che interessa, soprattutto, le zone direttamente bagnate dal mare, determinato dal ricoprimento delle strutture da parte di depositi formati da organismi animali e vegetali, denominati, nel loro insieme "fouling": il fenomeno ha valori quantitativi elevati: nell'Adriatico, per esempio, i depositi possono variare fra gli 80 ed i 90 kg/anno/metro quadro.

L'azione aggressiva, estremamente complessa, è connessa con la produzione di acidi organici, attraverso il metabolismo di alcuni macro e microrganismi componenti il "fouling", che neutralizzano l'alcalinità del conglomerato, depassano le armature e provocano la precipitazione dei sali nelle porosità capillare.

1.I: osservazioni

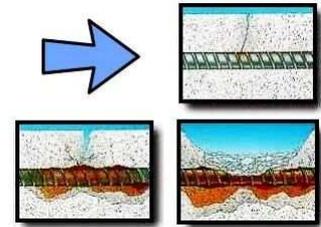
Dalla descrizione dei fenomeni degenerativi esaminati è possibile evincere che la resistenza all'aggressione dell'atmosfera marina, da parte di una struttura in conglomerato cementizio armato, a parità delle altre condizioni, aumenta con il diminuire della quantità di **idrossido di calcio** liberato per idrolisi dal processo di idratazione del cemento, nonché con il diminuire della **impermeabilità**, sia intrinseca che strutturale del conglomerato.

I fenomeni di degrado più significativi inoltre, sono connessi o correlabili con la **perdita di alcalinità** del conglomerato e con i processi di **corrosione** a carico delle armature.

Il complesso fenomeno definito con il termine "**fouling**" presenta implicazioni sia di tipo aggressivo, nei confronti del conglomerato cementizio armato come tale, che di tipo antiadesivo, nei confronti della corretta aderenza dei materiali di appalto, negli interventi di ripristino e ricostruzione: in linea di massima è necessario osservare che l'applicazione dei materiali di appalto ricostruttivo deve assolutamente avvenire in rapida successione rispetto alle operazioni di pulizia e preparazione dei supporti (sabbatura, bocciardatura, ecc.) nell'ambito di un intervallo utile di circa 8 – 10 ore.

1.J: corrosione

Nelle porosità del calcestruzzo giovane, è contenuta una soluzione alcalina (generalmente di idrossido di calcio e, in misura minore, di idrossido di potassio) caratterizzata da un valore del pH compreso, generalmente fra 13 e 14. Questa alcalinità, all'interfaccia ferro calcestruzzo, è in grado di formare, sulla superficie delle armature, in assenza di cloruri, un film di ossido di ferro stabile e tale da generare una condizione di "passività" rappresentata da una velocità di corrosione praticamente nulla.



Nel tempo, però, il conglomerato può perdere queste caratteristiche protettive fondamentali attraverso differenti fenomeni che, nel caso delle strutture in atmosfera marina, sono spesso interagenti :

- ❑ Il processo di carbonatazione che porta il pH del calcestruzzo da >12 , 5 a <9 .
- ❑ L'azione dei cloruri, che inibisce l'efficacia del film di ossido di ferro stabile, passivante.

Il processo di corrosione delle armature è determinato da un meccanismo elettrochimico basato su quattro condizioni essenziali :

- ❑ una reazione anodica di ossidazione del ferro che rende disponibili elettroni nella fase metallica e dà origine alla formazione di ossidi o idrossidi vari e di acidità sull'area anodica; L'azione dei cloruri, che inibisce l'efficacia del film di ossido di ferro stabile, passivante.
- ❑ una reazione catodica di riduzione di ossigeno con consumo di elettroni e produzione di alcalinità sull'area catodica;
- ❑ il trasporto degli elettroni all'interno del metallo dalle regioni anodiche, dove vengono resi disponibili, alle regioni catodiche dove vengono consumati (il fenomeno è riconducibile alla circolazione di una corrente convenzionale che passa dalle aree catodiche a quelle anodiche);
- ❑ l'indispensabile circolazione di corrente all'interno del calcestruzzo, trasportata dagli ioni, dalle aree anodiche a quelle catodiche : in presenza d'acqua il calcestruzzo è un elettrolita.

ATTENZIONE

L'acqua di mare è una soluzione caratterizzata da una conducibilità elettrica di $40.000/50.000 \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$. Pari a circa 200 volte rispetto all'acqua di fiume e la corrosione è un processo elettrochimico !!

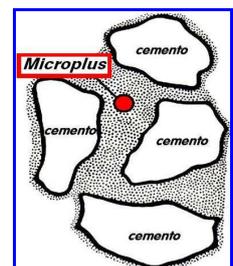


Per il necessario equilibrio, il numero di elettroni resi disponibili dalla reazione anodica, nell'unità di tempo, il numero di elettroni che nello stesso tempo sono consumati dalla reazione catodica ed il numero degli elettroni che passano all'interno del metallo dalla regione anodica a quella catodica, debbono essere uguali.

La cinetica del processo di corrosione viene quindi determinata dalla più lenta fra le due reazioni : anodica e catodica o, nel caso di una apprezzabile resistività del calcestruzzo, dal valore di questa caratteristica.

La velocità di corrosione è particolarmente ridotta quando si verifica una delle condizioni di seguito indicate che rappresentano, peraltro, precise indicazioni di terotecnologia :

- ❑ ridotta velocità del processo anodico: in condizione di passivazione delle armature;
- ❑ ridotta velocità del processo catodico : in condizione di ridotta alimentazione di ossigeno : nel caso di calcestruzzi immersi o particolarmente protetti;
- ❑ ridotta velocità di circolazione della corrente nel calcestruzzo: per la elevata resistività del calcestruzzo stesso, nel caso di condizione asciutta o di conglomerati particolari, a base di reattivi superpozzolanici (microsilicati selezionati, Microplus, ecc.).



Il processo corrosivo porta alla formazione di composti : ossidi di ferro idrati, caratterizzati da un volume nettamente superiore a quello dei composti originari: espansioni variabili dal 200 al 600 %.

Le tensioni, indotte dai processi espansivi, generano, nel calcestruzzo, sollecitazioni superiori alla sua resistenza a trazione ed alla sua capacità di deformazione.

Ne consegue l'insorgere, di fessure in corrispondenza delle armature : sono la prima manifestazione del degrado, quindi il distacco del copriferro, la sua "espulsione" ed il propagarsi della degenerazione, con tutte le sue manifestazioni e complicazioni interattive, a strati, sempre più interni, del tessuto strutturale.

Le fessure determinate dai processi espansivi connessi con la corrosione sono spesso definite "cricche", mentre il distacco e la distruzione del copriferro è definito, a seconda della sua morfologia, con i termini "spalling" e "delaminazione".

1.K: conseguenze ed effetti della corrosione

- riduzione della sezione resistente delle armature;
- riduzione della resistenza a rottura delle armature;
- abbassamento conseguente del carico portante;
- alterazione delle caratteristiche di allungamento delle armature;
- riduzione della resistenza a fatica;
- riduzione della resistenza complessiva del conglomerato;
- collasso strutturale dell'opera in conglomerato cementizio armato.

1.L: processi degenerativi in sintesi

- 1.L.1 Il degrado delle opere in conglomerato cementizio armato, in atmosfera marina, è soprattutto ascrivibile a meccanismi, connessi con la permeabilità del conglomerato che consentono agli agenti aggressivi di determinare profonde modificazioni nella struttura fisico chimica del conglomerato e, in particolare, nella delicata interfaccia ferro-calcestruzzo.
- 1.L.2 La corrosione delle armature assume, nel contesto esaminato, una particolare rilevanza per tutte le conseguenze in termini degenerativi e di perdita di sicurezza delle strutture. Nel contesto esaminato gli aggressivi più noti e pericolosi sono di seguito elencati.
- 1.L.3 L'ACQUA di MARE per il contenuto salino, l'efficacia "solvente" e la sua specificità "elettrolitica" (40.000-50.000 $\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$).
- 1.L.4 I CLORURI che neutralizzano la "passivazione" dell'armatura consentendo ed accelerando i processi corrosivi.
- 1.L.5 I SOLFATI che reagiscono con l'idrossido di calcio formando composti espansivi.
- 1.L.6 L'ANIDRIDE CARBONICA che neutralizza l'alcalinità del conglomerato innescando i processi corrosivi delle armature.
- 1.L.7 L'OSSIGENO che alimenta i processi di corrosione delle armature.
- 1.L.8 La "CORROSIONE DELLE ARMATURE", assume velocità e rilevanza trascurabili in assenza di umidità, di alimentazione di ossigeno, nonché in presenza di passivazione delle armature e/o di una elevata resistività elettrica del calcestruzzo, al contrario, assume velocità e rilevanza significative in presenza di umidità, di elevata conducibilità elettrica da parte del calcestruzzo ed in assenza di passivazione delle armature.

I possibili provvedimenti di miglioramento qualitativo dei calcestruzzi in atmosfera marina costituiscono l'argomento del documento. Calcestruzzo al mare: Parte 2 di 2.

TECNOB-Srl - Via Cadorna, 6 - 21046 MALNATE (VA)

Tel. 0332.429830 - Fax 0332.429716 - www.tecnob-srl.it - info@tecnob-srl.it