

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio Di Ingegneria Civile

Corso di laurea in Ingegneria Civile

## Tesi di Laurea Magistrale

Degrado delle opere portuali in C.A & C.A.P

Bacino alti fondali: porto di Manfredonia



**Relatore:**

Prof. Ing. Giuseppe Carlo Marano

**Correlatore:**

Prof. Ing. Francesco Tondolo

**Candidato:**

Giosuele Prò

a.a 2019/2020



## Sommario

1	Introduzione .....	1
2	Il calcestruzzo .....	3
2.1	Composizione del cemento portland .....	3
2.2	Prodotti di idratazione del cemento .....	5
2.3	Porosità della pasta cementizia e fenomeni di trasporto.....	7
2.3.1	Diffusione .....	8
2.3.2	Aspirazione capillare .....	9
2.3.3	Permeazione.....	10
2.3.4	Migrazione .....	11
3	Degrado del calcestruzzo armato .....	13
3.1	Attacco acido .....	14
3.2	Dilavamento dovuto alla CO <sub>2</sub> .....	14
3.3	Attacco solfatico .....	16
3.4	Reazione alcali-aggregati (ASR).....	17
3.5	Attacco da acqua di mare.....	20
3.6	Attacco da cloruri .....	21
4	Corrosione dell'armatura .....	23
4.1	Processo di corrosione .....	25
4.2	Carbonatazione .....	27
4.2.1	Dipendenza dall'umidità.....	30
4.2.2	Combinazione di cloruri e carbonatazione .....	32
4.3	Penetrazione di cloruri.....	33
4.3.1	Modelli di diffusione dei cloruri e misurazione della deposizione di cloruro atmosferico con wet candle .....	35
4.3.2	Corrosione per pitting .....	69
5	Effetti della corrosione sul C.A. e C.A.P.....	74
5.1	Perdita sezione trasversale delle armature.....	75
5.1.1	Armatura ordinaria [13].....	75
5.1.2	Armatura da precompressione [13].....	76
5.2	Velocità di corrosione [32].....	79
5.2.1	Modello di Vu and Stewart (2000) [33].....	79
5.2.2	Modello Dura Crete (2000).....	81



---

5.3	Modelli di danno per la fessurazione.....	84
5.3.1	Modello di A. Bossio et al. (2013) [30].....	84
5.3.2	Modello di El Maaddawy [35].....	90
5.3.3	Modello di Imperatore et al. [35] [36].....	91
5.4	Effetto della corrosione sull'aderenza [36].....	94
5.5	Effetto della corrosione sulla duttilità.....	97
5.6	Effetto sulla corrosione sulla resistenza delle barre d'armatura.....	101
6	Caso studio: porto di Manfredonia.....	104
6.1	Introduzione.....	104
6.2	Descrizione dell'opera.....	106
6.3	Caratteristiche ambientali del sito [40].....	114
6.4	Descrizione della campagna di indagini.....	116
6.5	Breve analisi statistica dei dati.....	120
6.6	Modellazione della penetrazione dei cloruri.....	125
6.6.1	Determinazione di $C_0$ e $D_{app}$ per la legge di penetrazione convenzionale 127	
6.6.2	“m” e “ $D_{riferimento}$ ” per la legge di penetrazione evolutiva nel tempo.	137
6.6.3	Applicazione del modello “B” al caso studio.....	141
6.6.4	Confronto profili e previsione vita utile con tre diversi modelli.....	145
7	Conclusioni.....	153
8	Indice Figure.....	156
9	Indice Tabelle.....	160
10	Bibliografia.....	162



# 1 Introduzione

Sino a poco tempo fa, convinzione era che, il calcestruzzo, materiale perfetto, duro e compatto, desse agli edifici da esso costituiti, una vita utile infinita. Purtroppo, ogni opera realizzata in materiale cementizio, a causa dell'interazione con l'ambiente circostante, è soggetta a fenomeni deteriorativi. Per questo, la durabilità dei manufatti in CA e CAP, è uno dei problemi più suscettibili all'interesse degli specialisti.

Il calcestruzzo, oltre a conferire resistenza meccanica, dota la struttura di una protezione nei confronti della corrosione per l'acciaio d'armatura. Anche il calcestruzzo stesso però è soggetto a degrado.

Molti paesi, compresa l'Italia, possiedono un vasto patrimonio di opere in calcestruzzo (come ponti, viadotti, etc.), che ormai hanno superato la durata di vita utile prevista in fase di progetto. Infatti, tutti i manufatti realizzati verso la metà del secolo, sono ora, tutti soggetti a interventi di manutenzione e restauro.

Per poter intervenire su strutture esistenti o progettarne di nuove, è molto importante, quindi, classificare l'ambiente con il quale le stesse interagiscono.

**Figura 1.1** Classi di esposizione

<b>Classe Di Esposizione</b>	<b>Ambiente</b>
XC	Ambiente con presenza di CO <sub>2</sub>
XS	Ambiente marino
XD	Ambiente con cloruri non di mare
XF	Ambienti che necessitano di Sali disgelanti
XA	Ambienti in presenza di terreni e/o acque aggressive

Uno tra i principali fattori di deterioramento che porta alla corrosione delle armature, è la penetrazione dello ione cloruro. Tale meccanismo di danneggiamento avviene all'interno della matrice cementizia e talvolta non provoca danni superficiali risultando quindi, silenzioso e invisibile. In questo modo, col passare del tempo, si potrebbero verificare delle rotture improvvise e catastrofiche. Da qui nasce l'esigenza di poter studiare,



simulare e prevedere la penetrazione del cloruro negli anni, in modo da poter adottare un'adeguata protezione come ad esempio un sufficiente spessore del copriferro.

Il presente lavoro si articola in diverse fasi partendo dalla descrizione del cemento e del calcestruzzo. Successivamente si introducono i vari tipi di attacchi a cui le opere sono soggette e le conseguenze che la corrosione provoca dal punto di vista meccanico/strutturale.

Con una particolare attenzione alla penetrazione dei cloruri si passerà alla trattazione sperimentale del caso studio.

Lo scopo principale di questa tesi infatti, è quello di studiare il deterioramento del porto di Manfredonia, attraverso delle misurazioni effettuate in situ, per mezzo di diversi saggi estratti, che hanno fornito le concentrazioni dello ione cloruro in diversi punti della struttura.

Fittando i dati in possesso, con la soluzione della legge di Fick per la diffusione, si ricava il contenuto superficiale di cloruri e il coefficiente di diffusione, assumendo entrambe le grandezze costanti nel tempo.

Negli anni, l'assunzione di un coefficiente di diffusione costante nel tempo, ha sottostimato la resistenza del calcestruzzo alla penetrazione dei cloruri. Per correggere tale errore, è stato necessario, introdurre il carattere evolutivo di quest'ultimo nel tempo.

La variazione del coefficiente di diffusione è nota per mezzo di due parametri essenziali che possono essere calcolati o su test a breve termine, oppure con test a lungo termine con la necessità però, di effettuare più misurazioni nel tempo.

I dati relativi al porto di Manfredonia si riferiscono ad un solo istante di tempo e per questo non è possibile individuare i parametri prima citati, in maniera univoca.

Si procede con uno studio quindi, che mette a confronto i profili di vita utile al variare dei parametri e si dimostra che in ogni caso, la resistenza del calcestruzzo nei confronti della penetrazione dello ione cloruro, risulta in linea con quanto previsto dalle norme e comunque maggiore di quella prevista con un modello approssimato a coefficiente di diffusione costante.

# CAPITOLO 2

## 2 Il calcestruzzo

Il calcestruzzo è formato da un mix di aggregati lapidei di dimensioni variabili, tenuti insieme dalla pasta di cemento, che passa dallo stato fluido allo stato solido successivamente alla evaporazione dell'acqua contenuta in essa. Gli aggregati sono anche chiamati inerti in quanto non partecipano al processo di idratazione del cemento.

Esistono vari tipi di cemento in commercio: cemento portland, di alto forno, cemento di miscela, etc.

Si può definire *durabilità* o *durevolezza* del calcestruzzo, la sua capacità di resistere agli attacchi chimici e fisici dell'ambiente circostante

### 2.1 Composizione del cemento portland

Il cemento è un legante idraulico poiché, al termine dei processi di idratazione dei suoi componenti, indurisce anche se immerso in acqua; si presenta in forma di polvere fine e possiede una composizione chimica complessa (Tabella 2.1).

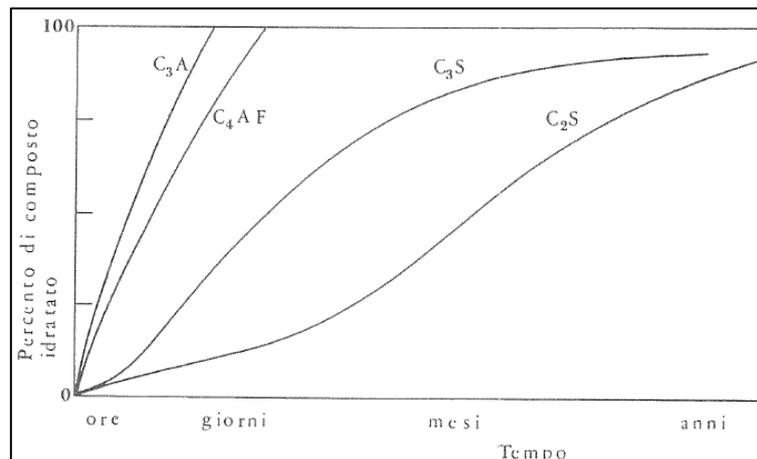
Tabella 2.1 Composizione del cemento portland [1]

Componente	Denominazione Chimica	Denominazione Chimica Del Cemento	% In Massa
Silicato tricalcico	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$	45-60
Silicato di calcio	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$	5-30
Alluminato tricalcico	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$	6-15
Alluminato ferritico tricalcico	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$	6-8
Gesso	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}\bar{\text{S}}$	3-5

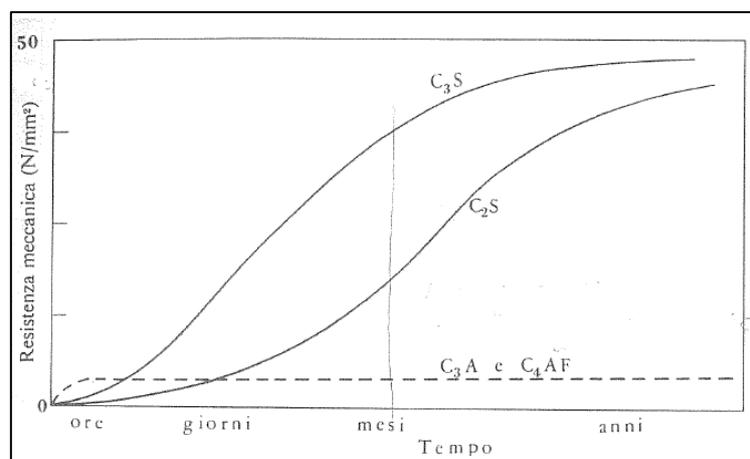
Queste componenti, che si possono inquadrare nei gruppi dei *silicati* e *alluminati*, a contatto con l'acqua subiscono un processo di idratazione e indurimento. Alla fine della fase di idratazione, il prodotto che ne consegue è la pasta di cemento ( la sua densità e lavorabilità dipenderà dal rapporto acqua/cemento). Col passare del tempo e quindi con l'evaporazione dell'acqua, la pasta indurisce e dà vita alla matrice cementizia che sostiene lo scheletro solido degli inerti.

I due gruppi costituenti il cemento, hanno caratteristiche diverse e danno luogo a proprietà diverse, superata la fase di indurimento.

Come si può notare nella Figura 2.1, gli alluminati sono le componenti che si idratano più velocemente sviluppando la presa del cemento mentre, i silicati, che danno vita alla resistenza meccanica della pasta (Figura 2.2), si idratano molto più lentamente.



**Figura 2.1** Velocità di idratazione (da Collepari)



**Figura 2.2** Andamento resistenza meccanica per le diverse componenti del cemento

Come si può osservare infatti nella Figura 2.2, gli alluminati non contribuiscono alla resistenza col passare del tempo. Contrariamente, il contributo che danno i silicati in funzione del tempo è notevole.

Si può notare inoltre che, il  $C_3S$  si idrata più velocemente rispetto al  $C_2S$ , producendo una quantità maggiore di gel (C-S-H) e, almeno nei primi istanti, conferisce una resistenza meccanica maggiore [2]. Dopo alcuni anni dall'avvenuto indurimento, entrambi i composti partecipano alla resistenza meccanica in egual modo.

Il cemento così costituito avrebbe dei tempi di presa molto brevi tali per cui, dopo meno di un'ora, non sarebbe più lavorabile. Per aumentare il tempo disponibile alla lavorazione dunque, durante la macinazione della materia prima, una percentuale di “*gypsum*” (gesso) viene aggiunta per diminuire la velocità di idratazione degli alluminati.

## 2.2 Prodotti di idratazione del cemento

Come già detto nel paragrafo precedente, gli alluminati idratandosi contribuiscono alla presa mentre, i silicati alla resistenza.

**Tabella 2.2** Prodotti di idratazione

Minerale	Prodotti Di Idratazione
$C_3S$	C-S-H + C-H
$C_2S$	C-S-H + C-H
$C_3A$	C-A-H
$C_4AF$	C-A-H + C-F-H

I prodotti di idratazione più importanti sono il C-S-H (silicato idrato di calcio) e il C-H, meglio noto come portlandite (idrossido di calcio  $Ca(OH)_2$ ) [3].

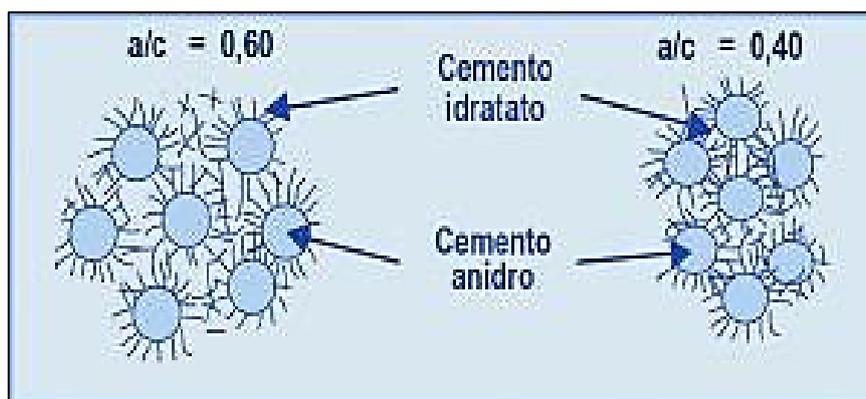
Il silicato idrato di calcio non ha una composizione chimica ben definita. Infatti, i coefficienti stechiometrici della reazione di idratazione del  $C_3S$  dipendono dalla

temperatura, dalla presenza di catalizzatori e dal tempo di reazione. Il C-S-H si presenta come un gel con microstruttura aghiforme e ricopre i granuli di silicato tricalcico. La struttura aghiforme è quella che conferisce resistenza. Infatti, gli aghi che ricoprono un granulo si incastrano con gli aghi di un altro granulo. La qualità di questo concatenamento dipende dal contenuto di acqua nell'impasto: se è presente una grande quantità di acqua i granuli si allontanano tra di loro e quindi l'incastrarsi a vicenda viene a mancare perché la distanza reciproca tra loro aumenta. In base a quanto detto, si evidenzia l'importanza del rapporto acqua/cemento (a/c) nell'impasto.

Il carbonato di calcio che non contribuisce alla resistenza, conferisce una protezione basica per l'armatura. Il PH infatti si attesta intorno ad un valore di 13 (altamente basico) per poi scendere se si innesca la carbonatazione.

Sia il C-S-H che il  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , hanno effetti sia positivi che negativi [4]:

C-S-H	C-H
+ resistenza a compressione	+ Protezione armature
+ impermeabilità	-Solubile in acqua
+ durabilità	- può dar luogo a reazioni legate ad aggressioni da solfati e di tipo base-silice



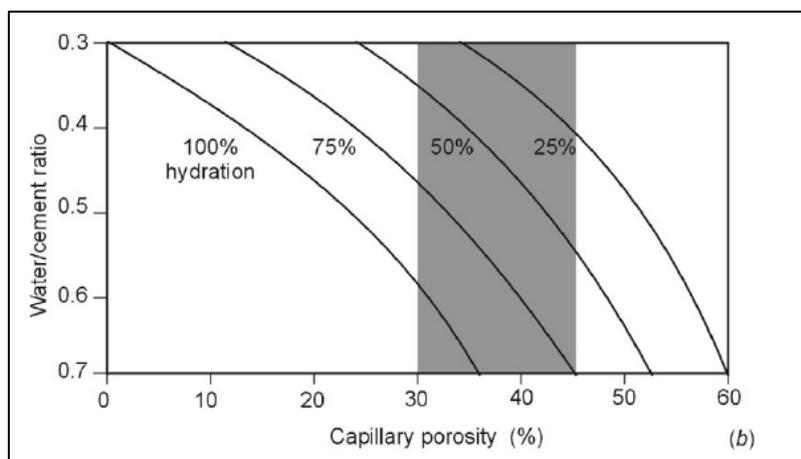
**Figura 2.3** Idratazione del cemento

## 2.3 Porosità della pasta cementizia e fenomeni di trasporto

La pasta di cemento è costituita da un sistema di pori che possono essere di varia natura. I pori interconnessi sono i responsabili del trasporto di sostanze nocive all'interno della pasta. Il cemento indurito si presenta come particelle non idratate ricoperte da C-S-H. Tra una particella e l'altra sono presenti dei vuoti o cavità di dimensioni variabili che possono essere vuoti o pieni di acqua.

Il rapporto  $a/c$  gioca un ruolo molto importante nella porosità della pasta. Infatti, se il contenuto di acqua aumenta, i granuli di cemento anidri sono costretti a distanziarsi tra di loro. Questo provoca una creazione di spazi vuoti sempre maggiori e più grandi. Anche il grado di idratazione  $h$  è molto importante. L'influenza di questi due parametri sulla produzione di pori capillari, si può osservare nella Figura 2.4 che descrive la formula di Powers (1).

$$\text{vuoti capillari} = (a/c - 0.36h) \quad (1)$$



**Figura 2.4** Influenza del contenuto di acqua e del grado di idratazione sulla porosità

I fenomeni di trasporto all'interno del cemento/calcestruzzo sono diversi e verranno dettagliatamente descritti nella sezione di seguito.

### 2.3.1 Diffusione

La diffusione che può essere stazionaria o meno, permette la penetrazione di sostanze aggressive per mezzo di un gradiente di concentrazione degli stessi: le sostanze che sono presenti sulla superficie esterna dell'opera, dove sono depositate, penetrano verso l'interno dove la loro concentrazione è minore. C'è da tenere presente che i gas diffondono molto più facilmente nei pori non riempiti di acqua. Contrariamente, per gli ioni cloruro e solfato, si diffondono più facilmente nelle cavità sature.

Le condizioni di diffusione stazionaria nel calcestruzzo sono improbabili. Nella realtà con molta frequenza sono presenti condizioni non stazionarie dove il flusso è dipendente dal tempo. La diffusione in questo caso è governata dalla seconda legge di Fick [1]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

Per integrare questa equazione bisogna definire le condizioni iniziali e al contorno; si assume che sulla superficie ( $x=0$ ) dell'oggetto studiato e per ogni istante di tempo, la concentrazione degli ioni sia costante e pari a  $C_{\text{superficiale}}$ , che il coefficiente di diffusione  $D$  non vari nel tempo e attraverso il materiale (si ipotizza il calcestruzzo omogeneo), e che all'interno dello stesso, al tempo iniziale, la concentrazione di ioni sia nulla.

La soluzione dell'equazione (2) è :

$$C(x, t) = C_{\text{superficie}} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (3)$$

Dove :

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{z\sqrt{2}} e^{-\frac{t^2}{2}} dt \quad (4)$$

è la funzione di errore che è tabulata.

Negli anni '70, Collepardi propose la legge di Fick per la diffusione dei cloruri nel calcestruzzo. Il modello, fu introdotto anche nei model code, e ha la seguente espressione:

$$C(x) = C_0 + (C_{s,\Delta x} - C_0) \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x - \Delta x}{2\sqrt{D_{\text{app}} \cdot t}} \right) \right] \quad (5)$$

Dove :

- $C_0$  [%peso/cemento] è la concentrazione iniziale di cloruri nel cemento (dipende dalla composizione);
- $C_{s,\Delta x}$  [%peso/cemento] è la concentrazione di cloruri nella zona corticale ;
- $\Delta x$  [mm] è la zona corticale dell'elemento dove non vale la legge di Fick a causa della presenza di altri meccanismi;
- $D_{app}$  [m<sup>2</sup>/s] è il coefficiente di diffusione apparente, ricavato sperimentalmente ed è una proprietà del calcestruzzo;

Se nella (5) si pone  $x=a$ , dove  $a$  è la profondità del copriferro, si ottiene una legge di concentrazione variabile rispetto al tempo che, quando raggiunge il valore critico di concentrazione di cloruri (stabilito dal MC90), indica il momento in cui i cloruri stessi hanno raggiunto l'acciaio d'armatura e abbattuto la difesa di ossido passivante.

### 2.3.2 Aspirazione capillare

Oltre alla diffusione, un altro fenomeno fondamentale è l'assorbimento. Esso rappresenta l'aumento di volume o di massa del materiale in esame, dopo che quest'ultimo è stato immerso nel liquido e reso saturo.

Il calcestruzzo è un materiale più o meno poroso ed entrando in contatto con un liquido, come l'acqua che si deposita sulla sua superficie, l'assorbe per mezzo di forze capillari. La forza capillare dipende ovviamente dal tipo di liquido e dal tipo di matrice del materiale.

L'azione capillare aumenta con il diminuire della dimensione dei pori mentre la velocità di trasporto diminuisce a causa di un aumento di attrito.

Il fenomeno della risalita capillare è governato dalla seguente legge:

$$i = S \cdot \sqrt{t} \quad (6)$$

Dove:

- $i$  [mm<sup>3</sup>/mm<sup>2</sup>] è il volume di liquido che passa attraverso una superficie;
- $t$  è il tempo;

- $S$  [ $\text{mm}/\text{min}^{0.5}$ ] è un parametro caratteristico del calcestruzzo e viene determinato sperimentalmente con l'ausilio della formula (6);

Nella legge (6) possono essere apportate delle variazioni come il valore dell'esponente che diminuisce se il calcestruzzo è molto poroso.

### 2.3.3 Permeazione

A differenza della diffusione, per la quale è necessario un gradiente di concentrazione, la permeazione è un fenomeno che si attiva per mezzo di una differenza di pressione.

Si definisce permeabilità la velocità con cui un liquido avente pressione  $P_1$  attraversa un materiale poroso saturo dello stesso liquido avente pressione  $P_2$ . Questo fenomeno è governato dalla legge di Darcy:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{K \cdot \Delta P \cdot A}{L \cdot \mu} \quad (7)$$

Dove:

- $\frac{dq}{dt}$  [ $\text{m}^3/\text{s}$ ] è il flusso di liquido che attraversa la superficie nell'unità di tempo;
- $\mu$  [ $\text{N s}/\text{m}^2$ ] è la viscosità del liquido;
- $A$  [ $\text{m}^2$ ] è la superficie attraversata;
- $K$  [ $\text{m}^2$ ] è la permeabilità intrinseca del materiale (es. calcestruzzo);
- $\Delta P$  [ $\text{Pa}$ ] è il gradiente di pressione applicato;
- $L$  [ $\text{m}$ ] è lo spessore della superficie attraversata;

Anche in questo caso, il coefficiente di permeabilità  $K$  si ricava sperimentalmente.

Come si può notare nella Figura 2.5, in un materiale asciutto, prima dell'istante  $t_1$ , si verifica l'assorbimento del liquido. Superato quest'istante, la velocità del flusso si assesta su un valore costante che dipende dalla permeabilità del mezzo oramai saturo. Nel materiale saturo (curva 2), non si ha assorbimento. Infatti, sin dal primo istante di tempo, la velocità del flusso è costante e di conseguenza si avverte solo il fenomeno della permeazione.

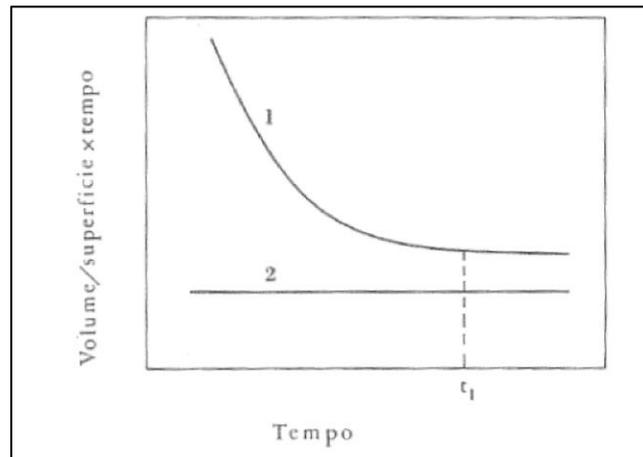


Figura 2.5 Flusso di liquido in materiale asciutto (1) e materiale saturo(2)

### 2.3.4 Migrazione

L'azione di un campo elettrico che può essere indotto dall'esterno o derivante da fenomeni interni al calcestruzzo, causa il movimento di ioni che trasportano, a loro volta, carica elettrica. Ogni ione contribuisce al flusso totale di corrente in base alla sua mobilità e alla sua concentrazione [5].

Gli ioni, muovendosi, causano delle modifiche di concentrazioni. Di conseguenza nascono dei fenomeni diffusivi che ripristinano una distribuzione uniforme. Quindi, oltre a raggiungere un equilibrio elettrico, si raggiunge anche un equilibrio chimico.

La resistenza che il calcestruzzo oppone, si può quantificare come segue:

$$R = \int_0^l \frac{\rho(l)}{S(l)} dl \quad (8)$$

Dove:

- $R$  [ $\Omega$ ] è la resistenza elettrica;
- $\rho(l)$  [ $\Omega m$ ] è la resistività che è funzione del contenuto di acqua, del rapporto a/c, del tipo di cemento utilizzato, dalla presenza di ioni cloruro e dalla presenza eventuale di carbonatazione;
- $S(l)$  [ $m^2$ ] è la sezione del conduttore;
- $l$  [ $m$ ] è la lunghezza del conduttore;

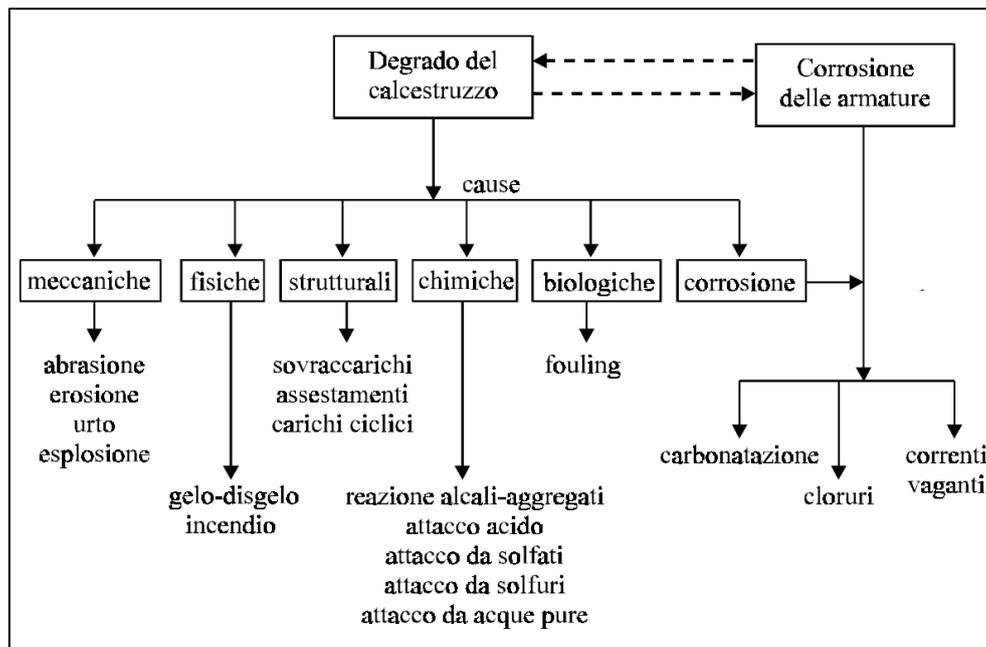


## CAPITOLO 3

### 3 Degradamento del calcestruzzo armato

I processi di deterioramento del calcestruzzo armato sono svariati (Figura 3.1) e generati da cause diverse tra loro. Esse però, possono agire simultaneamente sulla stessa zona e possono interessare sia il calcestruzzo che l'armatura.

I processi deteriorativi del calcestruzzo e dell'armatura sono strettamente correlati. Il degrado del calcestruzzo potrebbe non garantire più un ambiente protetto per le armature. D'altro canto, quando l'armatura si corrode, espandendosi, provoca danni al calcestruzzo. Questo processo è sintomo di una reazione a catena.



**Figura 3.1** Cause del degrado del calcestruzzo armato

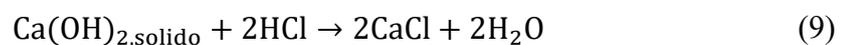
In questo capitolo si porgerà l'attenzione sull'attacco chimico mentre, in quello successivo l'attenzione si focalizzerà sull'attacco corrosivo. Quest'ultimo riguarda il deterioramento delle armature metalliche ed è generato a sua volta da altri fenomeni quali la carbonatazione, la penetrazione di cloruri e da correnti vaganti.

Ogni opera a contatto con acque inquinate, terreni inquinati, scarichi industriali o fognari, con molta probabilità, durante la sua vita di servizio potrà subire questo tipo di attacco.

### 3.1 Attacco acido

Il calcestruzzo, materiale più o meno compatto, costituito principalmente da C-S-H e portlandite, presenta all'interno dei suoi pori una soluzione acquosa caratterizzata da un PH altamente basico, grazie alla presenza di ioni  $\text{OH}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ .

Quando un liquido acido entra in contatto con la pasta di cemento opera un'azione distruttiva che consiste nella dissoluzione delle componenti costitutive del cemento stesso. La dissoluzione è dovuta alla trasformazione dei prodotti di idratazione in sali più solubili. Di seguito si propone un esempio (9) di dissoluzione della portlandite che si trasforma in cloruro di calcio.



Questo tipo di attacco è difficile da arrestare e si innesca in superficie, rigenerandosi quando oramai lo strato corticale è distrutto.

I tipi di acido che potrebbero interagire con la struttura sono ad esempio:

- Acido solforico;
- Acido cloridrico;
- Acido nitrico;
- Acido carbonico contenente anidride carbonica (causa del dilavamento);

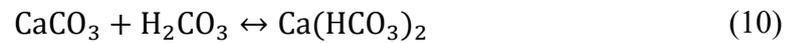
In linea di massima, si dovrà evitare quindi, l'utilizzo di calcestruzzi non rivestiti con materiali antiacido se quest'ultimi saranno in contatto con le sostanze sopra citate e caratterizzate da PH bassi ( $< 5.5 \div 6$ ).

### 3.2 Dilavamento dovuto alla $\text{CO}_2$

Per dilavamento si intende il fenomeno attraverso il quale un solido viene disciolto in un liquido. L'anidride carbonica può essere presente nell'acqua naturale sottoforma di sale carbonatico (bicarbonato di calcio) e si chiama anidride carbonica combinata o sottoforma di acido carbonico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) e viene definita libera.

Nel secondo caso, l'acido carbonico dissociandosi in ioni, conferisce all'acqua un  $\text{PH} < 7$ .

Il carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) presente nella pasta di cemento è poco solubile in acqua, ma a contatto però, con anidride carbonica libera, ovvero con acido carbonico, la sua solubilità aumenta notevolmente a causa della sua trasformazione in bicarbonato di calcio secondo la seguente reazione:

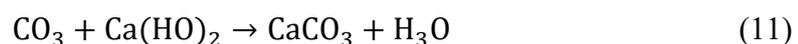


La reazione chimica (10) può stabilire l'equilibrio spostandosi sia verso destra sia verso sinistra.

Se l'acqua con la quale il carbonato di calcio entra in contatto, contiene una grande quantità di anidride carbonica, allora la reazione si sposterà verso destra e si formerà bicarbonato di calcio che si scioglierà in acqua sotto forma di sale. In questo caso l'anidride carbonica viene definita *aggressiva* in quanto capace di far solubilizzare il carbonato di calcio trasformandolo in una specie più solubile.

Se l'acqua, d'altro canto, contiene piccole quantità di anidride carbonica, allora si definisce *incrostante*. Questo perché la reazione (10) si sposta verso sinistra sino a formare carbonato di calcio solido a spese del bicarbonato di calcio disciolto in acqua. Il prodotto di reazione formatosi, si deposita e forma incrostazioni (calcare).

Il dilavamento può interessare anche l'idrossido di calcio in una fase precedente a quella spiegata sopra, trasformandolo in carbonato di calcio (poco solubile) secondo la seguente reazione:



**Figura 3.2** Effetto del dilavamento su opera in c.a

Una soluzione per diminuire il rischio di dilavamento è di utilizzare cemento d'alto forno e pozzolanico. Infatti, quest'ultimi trasformano l'idrossido di calcio in silicati, che sono decisamente meno solubili.

### 3.3 Attacco solfatico

Spesso, il contatto tra calcestruzzo e acqua (come l'acqua di mare che contiene una grande quantità di solfati provenienti dal  $MgSO_4$ ) o terreni contaminati da sali solfatici, è inevitabile.

Lo ione solfato ( $SO_4^{2-}$ ) è molto pericoloso in quanto, reagendo con i prodotti di idratazione della pasta cementizia, crea dei composti con un volume maggiore che provocano fessurazioni e disgregazione nel calcestruzzo.

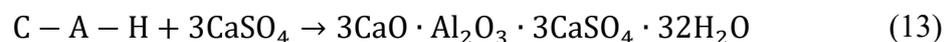
Se il solfato proviene dall'esterno, si definisce l'attacco solfatico esterno. Se invece è presente in grande quantità negli aggregati costituenti il calcestruzzo o nel cemento, si definisce l'attacco solfatico interno.

La penetrazione di ioni solfato all'interno del calcestruzzo, innesca l'attacco solfatico esterno. Le reazioni chimiche che compiono un'azione distruttiva, avvengono per mezzo dell'interazione tra il solfato, l'idrossido di calcio e il gesso idrato.

Nella reazione (12), il solfato proveniente dal solvato di magnesio, presente in acque aggressive, reagisce con l'idrossido di calcio formando gesso.



Inoltre, l'acqua contenente gesso può reagire secondo la reazione (13) con gli allumanti della pasta di cemento formando ettringite, la quale ha un carattere molto espansivo.



L'ettringite, se si produce durante la fase di idratazione del cemento, ha un ruolo positivo e viene definita primaria. Infatti, essa ricopre i granuli non idratati dell'alluminato tricalcico a spese del gesso, aggiunto in fase di macinazione, rallentandone l'idratazione e quindi l'indurimento della pasta di cemento. Questo è il motivo per il quale viene aggiunto il gesso in fase di macinazione delle materie prime del cemento. Infatti, esso funge da regolatore di presa.

Come detto sopra, la formazione di ettringite è accompagnata da un aumento di volume quindi, se avviene nei primi istanti di tempo dalla messa in opera del calcestruzzo, non genera problemi in quanto quest'ultimo risulta deformabile. Se però, la formazione di ettringite si protrae nel tempo, quando oramai la pasta di cemento risulta indurita e poco deformabile, espandendosi provoca danni al calcestruzzo ( Figura 3.3). Quest'ultimo tipo di ettringite viene definita *secondaria* e si produce a seguito delle reazioni chimiche (12) e (13). Inoltre, il degrado derivante dalla formazione dell'ettringite secondaria, nota anche come *DEF (delayed ettringite formation)*, può instaurarsi sia a causa dal solfato proveniente dall'esterno, sia a causa del solfato presente nel cemento. Da qui il nome di attacco esterno e interno rispettivamente.



**Figura 3.3** Degrado di un canale per attacco solfatico

Per concludere con Collepardi, l'ettringite gioca più ruoli nel determinare il comportamento del calcestruzzo. A seconda delle circostanze e delle condizioni la sua formazione può essere benefica o negativa. Un po' come quel famoso personaggio dalla doppia personalità: quella benevola di Mr. Hyde, e quella criminale di Dr. Jekyll [6] [7].

### 3.4 Reazione alcali-aggregati (ASR)

Alcuni tipi di aggregati che costituiscono lo scheletro solido del calcestruzzo, possono reagire con ioni  $K^+$ ,  $Na^+$  e  $OH^-$  contenuti nella soluzione nei pori. Gli aggregati reattivi sono quelli che contengono silice amorfa o scarsamente cristallizzata. Da qui il nome ASR, ovvero *alkali silica reaction* [8].

Il cemento contiene piccole quantità di ossidi di metalli alcalini come  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  che idratandosi si trasformano in idrossidi e aumentano il loro volume. Il contenuto di alcali rispetto alla massa di cemento viene espresso come percentuale di ossido di sodio equivalente come segue:

$$\% \text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = \% \text{Na}_2\text{O} + 0.658 \text{K}_2\text{O} \quad (14)$$

**Tabella 3.1** %di ossido di sodio equivalente nel cemento

$\% \text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$	Livello Di Alcali Nel Cemento
$\% \text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} \leq 0.6\%$	Basso
$\% \text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} > 0.6\%$	Alto

In generale, calcestruzzo che contiene più di  $3 \text{ kg/m}^3$  di alcali può essere considerato ad alto contenuto di alcali.

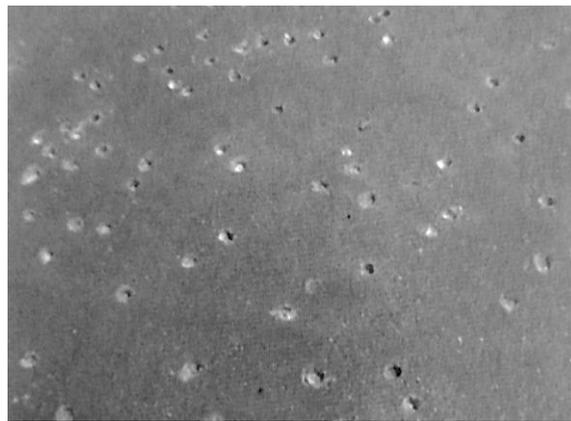
Il PH della soluzione nei pori aumenta con l'aumentare del contenuto di ossido di sodio equivalente dal momento che, il cemento conterrà una maggior quantità di idrossido di potassio e di sodio. Per abbassare il PH è necessario utilizzare cementi misti contenenti pozzolana, ceneri volanti o scorie di altoforno. L'aggiunta di fumi di silice porta all'ulteriore diminuzione del PH.

Urge la necessità di evidenziare che non solo il cemento contiene alcali. Infatti, la maggior parte dei costituenti del calcestruzzo contiene tracce di questi ossidi.

Gli alcali che a questo punto possono reagire con gli aggregati sono solo quelli disciolti nella soluzione acquosa all'interno dei pori. Affinché si instauri una reazione tra gli aggregati e gli ossidi alcalini, è necessaria la presenza di ossidrili, metalli alcalini, ioni calcio e acqua [1].

In maniera semplificata, il meccanismo di reazione può essere così descritto: gli ossidrili rendono reattiva la silice ( $\text{SiO}_2$ ). In queste condizioni, gli alcali reagendo con  $\text{Si}(\text{OH})_4$  formano un gel del tipo  $(\text{Na}, \text{K})\text{-Si-OH}$  ( $\text{N-S-H}$ ,  $\text{K-S-H}$ ). Il gel poroso che ricopre gli aggregati, assorbendo acqua e quindi aumentando il proprio volume, genera vari tipi di deterioramento nel calcestruzzo, tra cui fessurazione e pop-out. Questo perché, quando

il gel di silicato di sodio si forma e si gonfia all'interno di un aggregato siliceo poroso, si espande e occupa la porosità libera. Quando l'aggregato si satura, la pressione all'interno di esso aumenta perché il gel non può essere espulso facilmente, essendo molto viscoso. Questo aumento di volume porta alla rottura dell'aggregato. Quando il silicato di sodio espulso dall'aggregato incontra i grani di portlandite presenti nella pasta cementizia indurita, si verifica uno scambio tra cationi di sodio e calcio e il silicato di calcio idratato (C-S-H) precipita con un rilascio concomitante di NaOH. A sua volta, il NaOH rigenerato può reagire con l'aggregato di silice amorfa portando ad una maggiore produzione di silicato di sodio solubile. Il C-S-H funge da barriera semi permeabile contribuisce ad aumentare la pressione idraulica all'interno dell'aggregato e aggrava il processo di cracking. È l'espansione degli aggregati che danneggia il calcestruzzo nella reazione alcali-silice [9] [10].



**Figura 3.4** Pop-out in un pavimento industriale per reazione ASR



**Figura 3.5** Macro-fessurazione in una banchina per reazione ASR

### 3.5 Attacco da acqua di mare

L'acqua di mare esplica il proprio potere degradativo sul calcestruzzo, in varie forme, come:

- Erosione superficiale dovuta ad onde e maree;
- Gonfiore dovuto alla cristallizzazione dei Sali (CaCl, NaCl);
- Attacco da solfati e solfuri dovuto alla dissoluzione di Sali nell'acqua;

La parte critica delle opere soggette a bagnatura da acqua di mare è quella soggetta a schizzi, acqua nebulizzata e maree. Infatti, la bagnatura ciclica e poi l'aspirazione capillare, che avvengono appena sopra il livello del mare, portano i sali disciolti nel calcestruzzo. La successiva asciugatura fa evaporare l'acqua nei pori facendo cristallizzare i sali. Quest'ultimi cristallizzandosi provocano stress all'interno del conglomerato cementizio e quindi la fessurazione. La zona superficiale deteriorata, a causa di onde e maree, viene rimossa e quindi, una nuova superficie sarà soggetta a degrado. A questo punto si può affermare che, un'immersione permanente dell'opera è meno pericolosa.

Il grado di deterioramento dipende dalla quantità di acqua che il calcestruzzo è capace di assorbire. Quindi dipendono dalla sua permeabilità e dalla sua resistenza, i quali sono dipendenti dal rapporto a/c.

La sensibilità del calcestruzzo a questo tipo di attacco è basata sulla presenza nella pasta di cemento di idrossido di calcio (portlandite) e alluminato di calcio idrato (C-A-H) i quali, sono suscettibili ad attacco solfatico (vedi paragrafo 3.3).

L'opinione moderna è che i cementi più adatti all'acqua di mare sono quelli contenenti scorie di altiforni, ceneri volanti e cemento pozzolanico, poiché nei prodotti di idratazione è presente una quantità molto più bassa di idrossido di calcio e la struttura dei pori più sottili riduce fortemente la velocità di trasporto di entrambi i solfati. In passato cementi con basse quantità di alluminati di calcio sono stati adottati ma, non hanno migliorato le condizioni.



## 3.6 Attacco da cloruri

Particolarmente in passato ma anche oggi, l'uso di sali disgelanti come cloruro di calcio e di sodio era molto comune. Il cloruro di calcio ha una notevole azione aggressiva sul calcestruzzo tanto da danneggiarlo gravemente. Questa azione aggressiva si esplica attraverso la reazione tra il  $\text{CaCl}_2$  che penetra dall'esterno e la portlandite  $\text{Ca(OH)}_2$ , già presente nel calcestruzzo, con la formazione di un ossicloruro di calcio idrato, secondo la reazione (15).



L'ossicloruro di calcio idrato, ovvero il prodotto di reazione, produce la disintegrazione del cemento che avvolge gli aggregati. Questo provoca fessure e delaminazioni (distacco tra gli inerti e la matrice di cemento degradata).

Il cloruro di sodio  $\text{NaCl}$  invece, interagisce con il calcestruzzo generando la cosiddetta reazione alcali aggregati in presenza di inerti costituiti da silice amorfa o scarsamente cristallina.



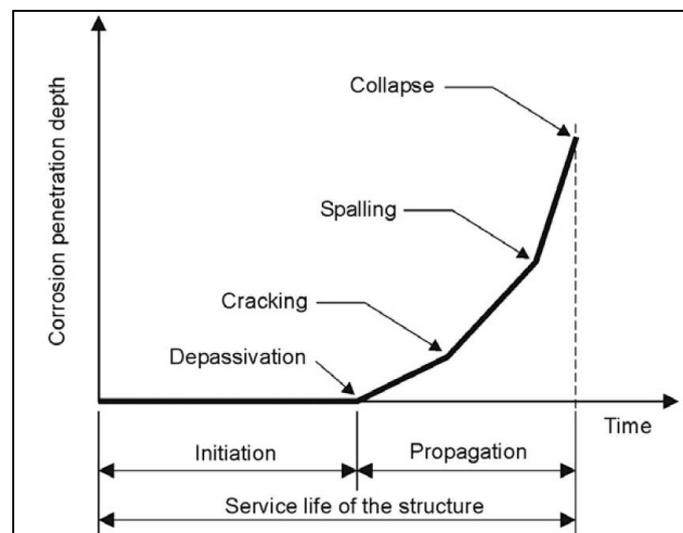
## CAPITOLO 4

### 4 Corrosione dell'armatura

La soluzione acquosa presente nei pori del calcestruzzo è altamente basica, come più volte detto finora. La basicità è originata dagli ossidi di potassio e sodio ( $\text{PH} > 12.6$ ). È proprio grazie a queste condizioni che l'acciaio è avvolto da un sottile strato di ossido di ferro protettivo che si forma in modo spontaneo. Questo strato protettivo è immune da ogni danno meccanico che l'armatura subisce ma, può danneggiarsi per mezzo di penetrazione di cloruri o a causa della carbonatazione in quanto, si verifica un abbassamento del PH.

Innesco e propagazione della corrosione sono due fasi che caratterizzano la vita di qualsiasi opera in calcestruzzo armato.

Con la fase di innesco si avviano i fenomeni di carbonatazione o penetrazione di cloruri, etc. , quando l'armatura è ancora passivata. Invece, la fase in cui inizia il processo di corrosione è chiamata fase di propagazione (Figura 4.1).

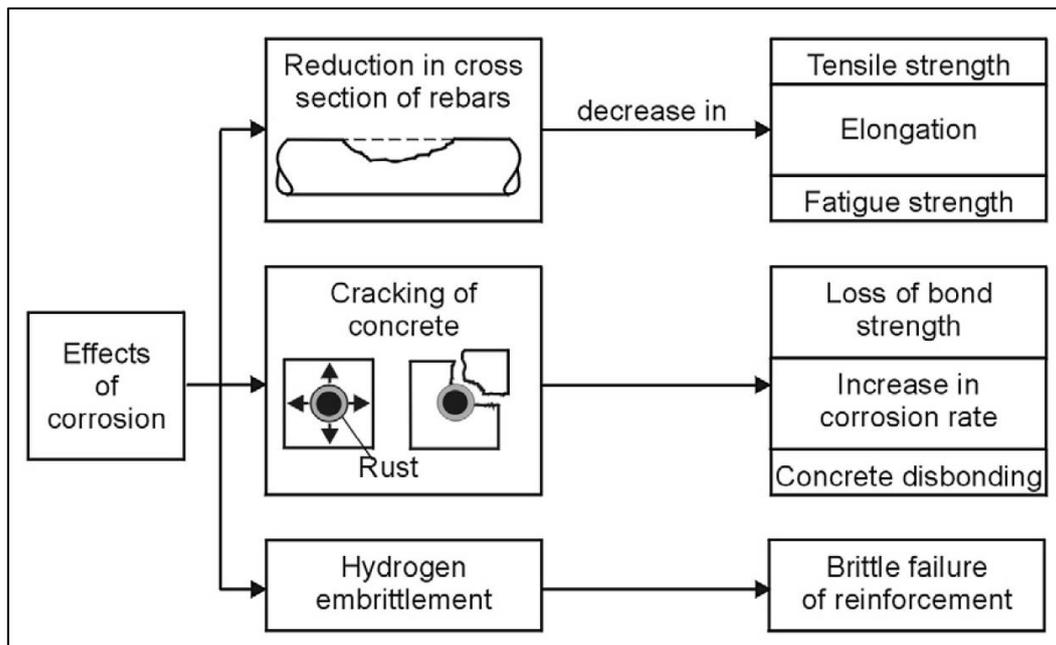


**Figura 4.1** Periodo di innesco e periodo di propagazione della corrosione in una struttura in calcestruzzo

La durata della fase di innesco dipende principalmente dalle caratteristiche del calcestruzzo e dal copriferro il quale, viene definito in fase di progetto.

Quando oramai lo strato protettivo è stato distrutto, per fa sì che il processo di corrosione abbia inizio, acqua e ossigeno devono essere presenti. Il film protettivo inoltre, si danneggia in modo diverso in funzione del tipo di attacco. Infatti, se è presente una condizione di carbonatazione, lo strato protettivo viene completamente distrutto mentre, se a penetrare sono i cloruri, si ha un danno puntuale che porta ad una corrosione localizzata detta di pitting. Però, se il tasso di cloruri è alto, può verificarsi anche in questo caso una corrosione diffusa.

La corrosione comporta varie conseguenze dal punto di vista strutturale, estetico, di sicurezza e interessa anche le condizioni di esercizio dell'opera, come mostrato in Figura 4.2.



**Figura 4.2** Conseguenze strutturali nel calcestruzzo armato

La corrosione si manifesta sottoforma di macchie di ruggine o di fessurazioni del copriferro. Infatti, il copriferro si fessura a causa di un aumento di volume dei prodotti di corrosione rispetto al metallo di base: il ferro si trasforma in ossido di ferro idrato espandendosi in base al suo grado di idratazione.

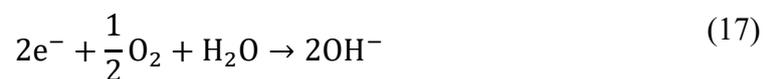
## 4.1 Processo di corrosione

La corrosione è un fenomeno elettrochimico che si instaura quando, ossigeno e umidità sussistono contemporaneamente. Essa ha inizio quando lo stato passivante che protegge il metallo di interesse si rompe a causa della carbonatazione o penetrazione di cloruri (questi due fenomeni verranno meglio trattati nei prossimi paragrafi).

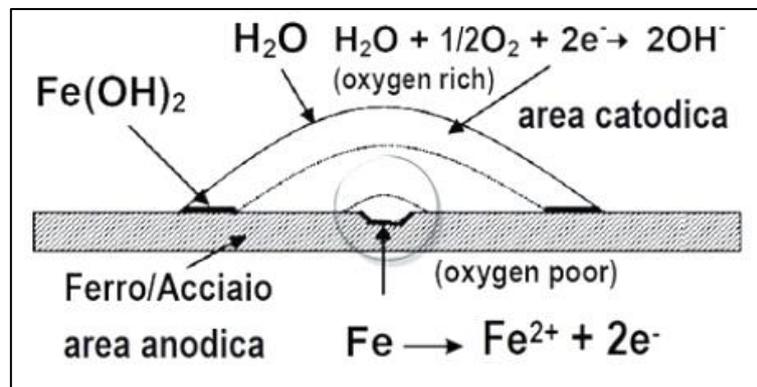
Quando l'acciaio viene a contatto con la soluzione acquosa contenuta nei pori, si dissolve in superficie e rilascia elettroni secondo la reazione anodica (16).



Allo stesso tempo, avviene una reazione catodica (17) di riduzione dell'ossigeno che consuma gli elettroni rilasciati dal ferro per ristabilire l'equilibrio.



La reazione (17) produce ioni ossidrili che aumentando la basicità migliorando la protezione nella parte catodica.

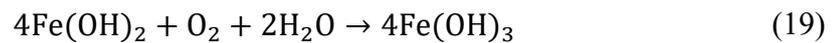


**Figura 4.3** Reazione anodica e catodica

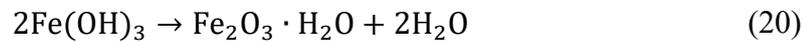
Le condizioni affinché si abbia la rottura del copriferro non sono ancora presenti. Infatti, arrivati a questo punto, la zona anodica che è carica positivamente, reagisce con gli ioni ossidrili secondo la reazione (18) formando idrossido di ferro.



L'idrossido di ferro reagisce con l'ossigeno e l'acqua e forma l'idrossido ferrico secondo la reazione (19).



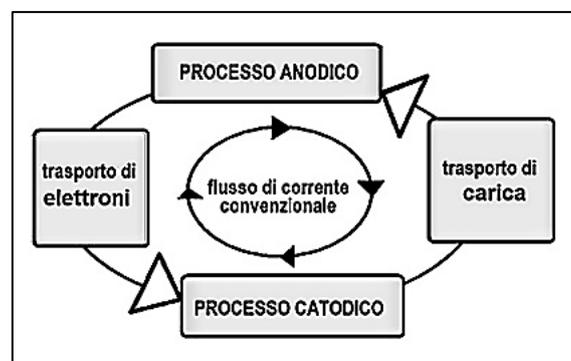
A questo punto, è quest'ultimo prodotto di reazione che, precipita sul metallo sotto forma di ossido di ferro idrato (ruggine) secondo la reazione (20).



Alla fine delle suddette reazioni, oltre alla produzione della ruggine caratterizzata da un'elevata porosità, la parte anodica viene consumata. Quest'ultimo fenomeno è molto pericoloso in quanto genera una diminuzione della sezione resistente delle armature.

L'ossidazione dei metalli è un fenomeno elettrochimico nel quale sono contemporaneamente presenti due differenti processi come mostrato nella Figura 4.4: nel processo anodico si verifica l'ossidazione del metallo con rilascio di elettroni, nel processo catodico si verifica la riduzione dell'ossigeno e l'assorbimento elettrone/ossigeno. Il trasporto di elettroni avviene nel metallo, quello della carica si verifica nell'elettrolita (il calcestruzzo umido) poiché gli elettroni vengono trasportati all'interno del metallo dalle regioni anodiche, dove vengono resi disponibili, a quelle catodiche, dove sono consumati (poiché gli elettroni sono carichi di segno negativo, questo produce una circolazione di corrente convenzionale in senso opposto) [11].

I processi delineati sono complementari, cioè devono prodursi con la stessa velocità. Ne consegue che la velocità di corrosione è determinata dal più lento dei quattro processi parziali. La resistenza elettrica dell'armatura è sempre trascurabile rispetto a quella del calcestruzzo [11].



**Figura 4.4** Processo di corrosione

La corrosione può manifestarsi sia in maniera diffusa che alveolare (localizzata). Verranno ora illustrati con un maggior grado di dettaglio, i processi di degrado del calcestruzzo che generano queste due forme corrosive [12] [13] [8].

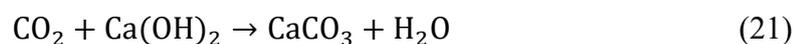
## 4.2 Carbonatazione

La carbonatazione è la reazione che si instaura tra l'anidrite carbonica, proveniente dall'esterno e i costituenti alcalini del calcestruzzo. Le componenti reattive possono essere presenti sia nel cemento dopo l'idratazione come idrossido di calcio e C-S-H oppure, nella soluzione acquosa nei pori come ossido di sodio e potassio.

L'anidride carbonica però, non è l'unico gas presente nell'atmosfera che, combinandosi con i costituenti del cemento può abbassarne l'alcalinità; anche il diossido di zolfo possiede lo stesso potere anche se in minor misura, e interessa solo lo strato corticale dell'opera.

Una conseguenza che apre le porte alla propagazione della corrosione è la diminuzione del PH della pasta di cemento, da un valore di circa 13 ad un valore prossimo alla neutralità. In queste condizioni l'acciaio è come se fosse a diretto contatto con l'acqua quindi, totalmente vulnerabile ai fenomeni corrosivi. Questo succede perché, lo strato protettivo di  $Fe_2O_3$  non è più stabile in condizioni di bassa alcalinità.

In ambiente umido, l'anidride carbonica si combina con l'acqua per formare acido carbonico che può penetrare nel calcestruzzo attraverso il copriferro. Fra tutte, la reazione che avviene più velocemente, è quella che coinvolge la portlandite e che viene descritta di seguito:



Come si constata leggendo la reazione (21), la fonte primaria di alcalinità, man mano viene trasformata in carbonato di calcio.

Il fronte di carbonatazione parte dalla superficie e penetra all'interno del materiale per mezzo del sistema poroso caratteristico della matrice cementizia. Col tempo però,

l'anidride carbonica ha difficoltà a penetrare gli strati più esterni già saturi di gas. La legge che descrive l'avanzamento del fronte di carbonatazione è la seguente:

$$d(t) = K \cdot t^{1/n} \quad (22)$$

Dove:

- $d[\text{mm}]$  è lo spessore dello strato carbonatato;
- $t[\text{anni}]$  è il tempo necessario affinché lo strato  $d$  sia degradato dalla carbonatazione;
- $K[\text{mm/anni}^{0.5}]$  è un coefficiente di carbonatazione che tiene conto del coefficiente di diffusione, dalla concentrazione di  $\text{CO}_2$  e dalla concentrazione di alcali. Queste quantità si assumono costanti nel tempo. Il coefficiente  $K$  può assumere i valori riportati in Tabella 4.1;
- $n [-]$  è un coefficiente che descrive la velocità di avanzamento della carbonatazione e dipende principalmente dalla porosità del cemento. Questo coefficiente nella maggior parte dei calcestruzzi è uguale a due ma tende a crescere quanto più compatto è il conglomerato;

Concetto importante è che l'avanzamento del fronte di carbonatazione non è omogeneo su tutta l'opera in calcestruzzo. Infatti, una più marcata penetrazione si può osservare nelle zone circostanti le fessure. A tal proposito un modello che descrive al meglio la propagazione dell'attacco in queste condizioni è il seguente (Vesikari,1988) [13]:

$$d(t) = 50 \cdot \sqrt{w} \cdot \sqrt[4]{t} \quad (23)$$

Dove, questa volta:

- $w[\text{mm}]$  è la larghezza della fessura;

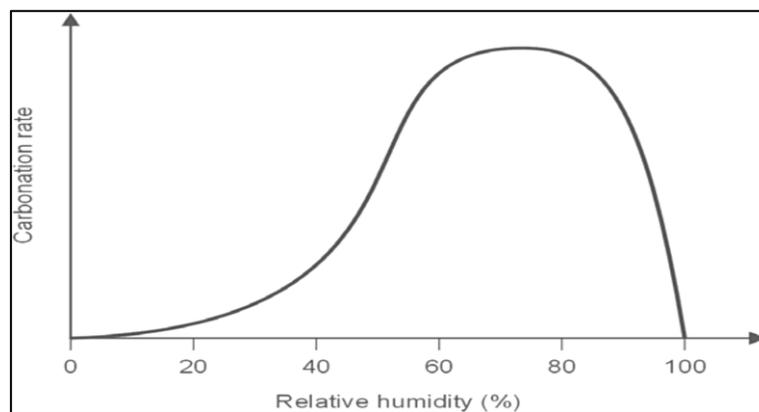
Quindi, si può affermare che per condurre uno studio dettagliato sulla carbonatazione non si può prescindere dal comportamento meccanico della struttura e quindi dal suo quadro fessurativo.

**Tabella 4.1** Valori di K in funzione della compattezza del calcestruzzo

<b>K[mm/anni<sup>0.5</sup>]</b>	<b>Compattezza Del Calcestruzzo</b>
$2 < K < 5$	Poco compatto
$5 < K < 8$	Mediamente compatto
$K > 8$	Altamente compatta

### 4.2.1 Dipendenza dall'umidità

Come visto nel paragrafo 2.3.1, l'anidrite carbonica diffonde molto più lentamente in un mezzo saturo quindi, il tasso di diffusione nel calcestruzzo diminuisce con l'aumento della sua umidità. Questo significa che, quando il calcestruzzo satura i propri pori, la  $CO_2$  non penetra al suo interno. Se le condizioni di umidità dell'opera soggetta ad attacco sono in equilibrio con l'umidità relativa dell'ambiente circostante, esiste una correlazione tra loro come mostrato in Figura 4.5.

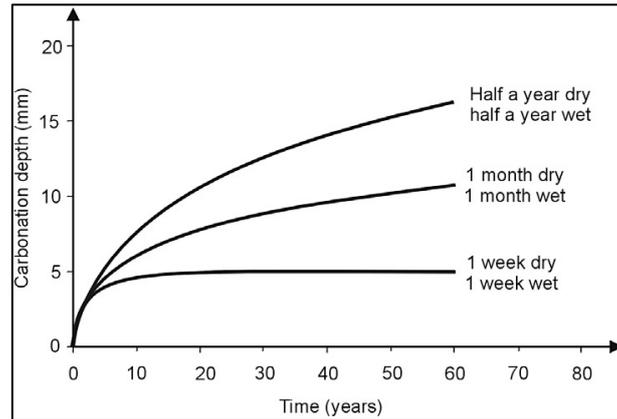


**Figura 4.5** Tasso di carbonatazione in funzione dell'umidità

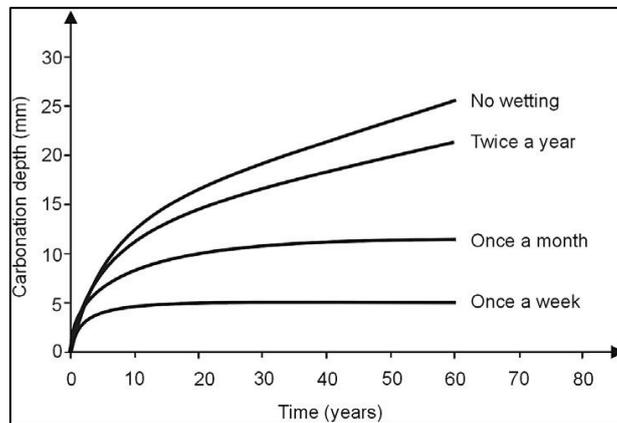
Altro parametro importante è la frequenza con la quale l'opera si asciuga e si bagna. Quando la struttura è bagnata, la concentrazione di anidrite carbonica sulla superficie aumenta così che, in condizioni asciutte penetra molto facilmente. L'avanzamento del fronte di carbonatazione in funzione del tempo e della frequenza asciutto/bagnato viene mostrato nei grafici riportati nelle prossime figure [1].

La velocità della corrosione dipende fortemente dalla resistività del calcestruzzo e quindi dal contenuto di acqua.

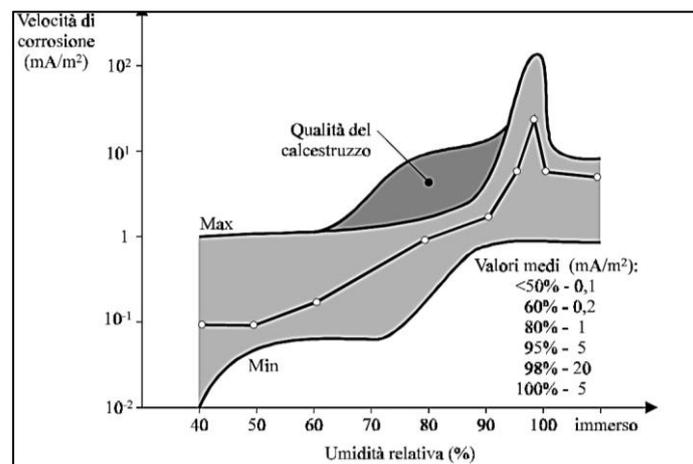
Per esprimere la penetrazione dell'attacco ( $p$ ) nel tempo ( $t$ ), si definisce "tempo di bagnato" ovvero la frazione di tempo in cui l'umidità relativa è superiore al 80% (con  $RH > 80\%$  i processi di corrosione diventano rilevanti come viene mostrato nella Figura 4.8). Si assume quindi che, la corrosione propaghi solo durante il tempo di bagnato. Inoltre, il tasso di corrosione diminuisce nel tempo in quanto, come detto all'inizio di questo capitolo, i prodotti che si formano a causa del processo corrosivo benché non in grado di passivare le armature, ne rallentano la velocità.



**Figura 4.6** Influenza della durata dei periodi umidi e asciutti sulla velocità di carbonatazione di un cemento portland cemento con rapporto a/c di 0,6 e durante il ciclo a secco esposto al 65% di umidità relativa.



**Figura 4.7** Influenza della durata dei periodi umidi e asciutti sulla velocità di carbonatazione di un cemento portland cemento con rapporto a/c di 0,6 e durante il ciclo a secco esposto al 65% di umidità relativa.

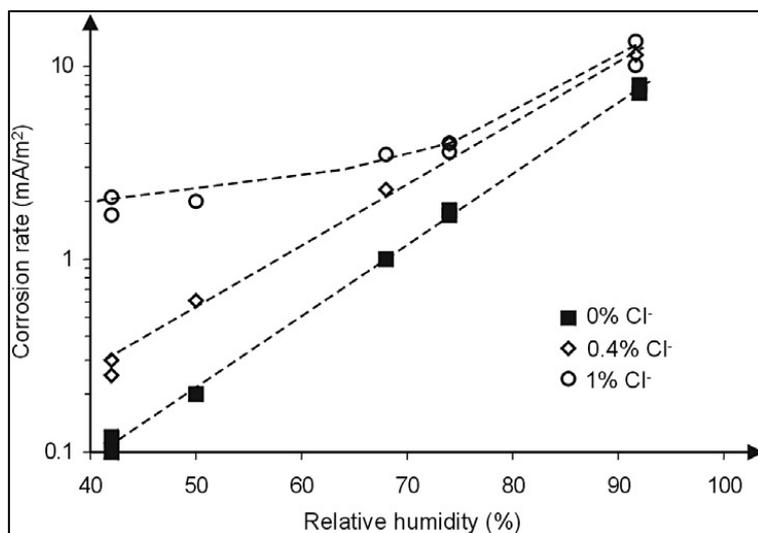


**Figura 4.8** Valori massimi, minimi e medi della velocità di corrosione in calcestruzzo carbonatato al variare

## 4.2.2 Combinazione di cloruri e carbonatazione

La combinazione di carbonatazione con un tenore non molto alto di cloruri è una condizione molto pericolosa e il livello di attenzione che merita è più alto rispetto alla condizione della sola carbonatazione.

La presenza di una piccola quantità di cloruri nel calcestruzzo può essere dovuta all'uso di materie prime (acqua, aggregati) contenenti questi ioni o alla penetrazione di cloruri dall'ambiente esterno (acqua di mare, sali di sbrinamento) [14]. La carbonatazione ha come effetto secondario quello di liberare i cloruri combinati e questo rende la soluzione presente nei pori molto più aggressiva. Come si può notare dalla Figura 4.9 la presenza di cloruri da origine ad un'alta velocità di corrosione anche in ambienti asciutti.



**Figura 4.9** Relazione tra umidità relativa e tasso di corrosione nel calcestruzzo sia senza cloruro sia in presenza di cloruri

## 4.3 Penetrazione di cloruri

La presenza di ioni cloruro nel calcestruzzo è un'altra causa che induce la corrosione dell'armatura metallica. Quindi la quantità di questi ioni, che può essere presente nel materiale, deve essere bassa ed è dettata dagli standard Europei (EN 206) che prescrivono un massimo di  $0.2 \div 0.4\%$  sulla massa di cemento per opere con armatura lenta mentre, per opere con armatura precompressa suggeriscono un limite di  $0.1 \div 0.2\%$ . I cloruri però, che possono ritenersi pericolosi sono quelli liberi nel calcestruzzo. Infatti, il  $\text{Cl}^-$  si presenta combinato con gli elementi base del cemento oppure come cloruro libero.

In passato sovente si utilizzavano additivi o altre sostanze che introducevano nel calcestruzzo un tenore di cloruri che andava dal  $0.5\%$  sulla massa di cemento fin sopra il  $2\%$ . Col passare degli anni, queste strutture hanno subito danni sia dopo l'avvenuta carbonatazione con armature completamente de-passivate ma, anche in ambiente totalmente alcalino [1] [14].

La penetrazione di cloruri, a differenza della carbonatazione, genera una corrosione per *pitting*, detta anche corrosione localizzata. Superata infatti, la concentrazione critica di cloruri che è funzione del PH (concentrazione di  $\text{OH}^-$ ), la barriera passivante di ossido di ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) si distrugge localmente [12] [15] [16]. A questo punto, le aree non passivate fungono da anodo. Le restanti parti invece, quelle ancora passivate, fungono da catodo ed è lì che avviene la reazione catodica di riduzione dell'ossigeno.

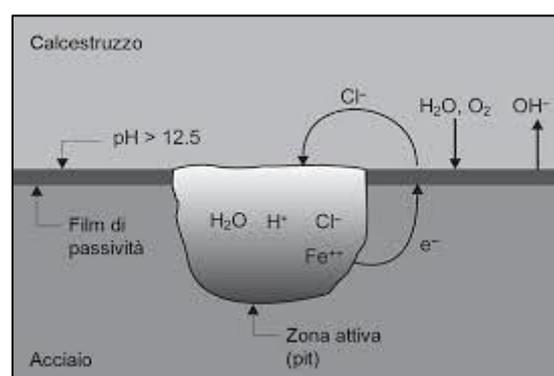


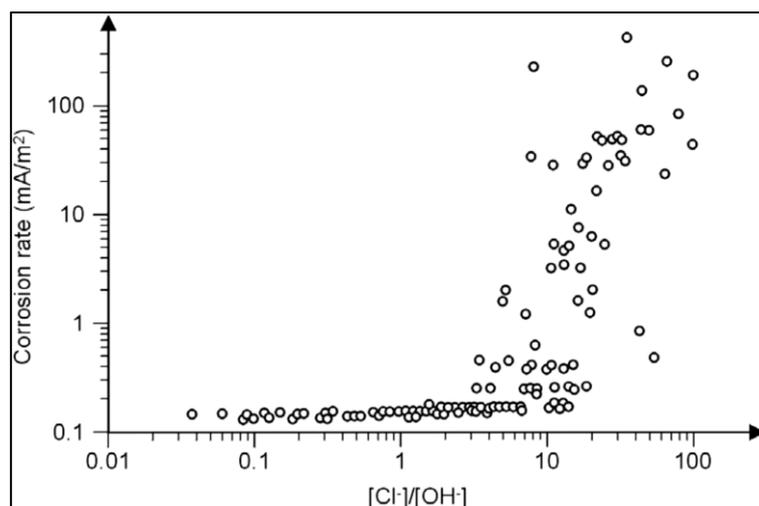
Figura 4.10 Schema corrosione per pitting [1]

La differenza di potenziale tra le aree passivate e quelle ormai scoperte, genera un flusso di corrente dall'anodo al catodo. Questo processo porta ad allontanare gli ioni cloro dal catodo, rafforzandolo aumentando la sua alcalinità, e a trasferirli nella zona anodica

rendendola ancora più aggressiva come mostrato nella Figura 4.10 (nel pit in genere si registra un  $\text{PH} < 5$ ) [1].

Il tasso di corrosione può raggiungere valori ben superiori a 1 mm/anno e provoca una riduzione marcata della sezione dell'armatura interessata e senza manifestazioni di fessure nel calcestruzzo; questo rende difficile l'individuazione visiva delle aree intaccate dal degrado.

Il valore critico di cloruri è risultato dipendente da tanti parametri come: il PH della soluzione nei pori, il potenziale elettrochimico delle barre di armatura e la presenza di vuoti all'interfaccia calcestruzzo/armatura [17]. Il valore critico del contenuto di cloruri sulla massa di cemento, per molti autori, varia dal 0.4% al 1%. Il contenuto critico sulla massa di calcestruzzo varia, invece, tra 0.05% e 0.15%. Nella Figura 4.11 si mostra come varia il tasso di corrosione col variare della concentrazione di cloro.



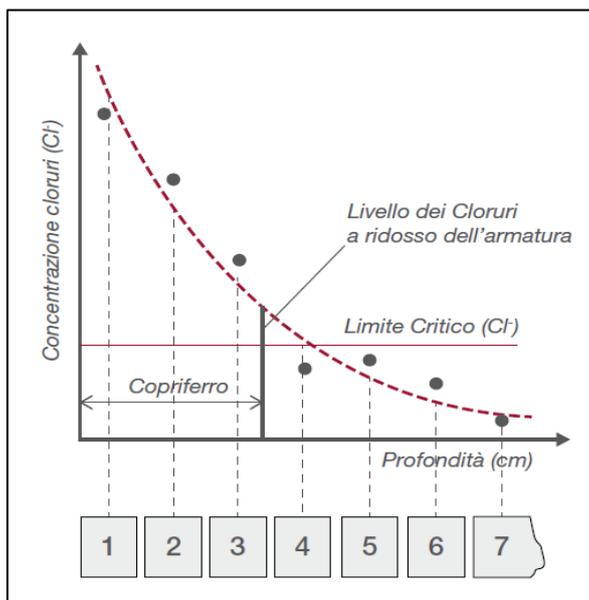
**Figura 4.11** Relazione tra  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  e tasso di corrosione

L'aumento della concentrazione dei cloruri, fa sì che gli ioni ossidrili vengano consumati in maggior misura. Questo comporta un abbassamento del PH e quindi un ambiente sempre più aggressivo. Però il vero valore soglia del contenuto di cloruri non può che essere ricavato su base probabilistica in quanto, esso varia fortemente col variare dei molti parametri dei quali è dipendente.

### 4.3.1 Modelli di diffusione dei cloruri e misurazione della deposizione di cloruro atmosferico con wet candle

Arrivati a questo punto della trattazione, non si può prescindere dallo studio del fenomeno di trasporto responsabile della penetrazione dei cloruri. Il fenomeno della diffusione è il principale attore durante il trasporto degli ioni cloruro.

Utilizzando la seconda legge di Fick, vista nel paragrafo 2.3.1, si possono ricavare i profili di concentrazione (si ricordi che nello strato corticale la legge di Fick non descrive al meglio le condizioni). I profili di concentrazione, in via del tutto generica, mostrano un picco di cloruri sulla zona superficiale che tende a diminuire con la profondità. Nella Figura 4.12 tratta dal documento di General Admixtures [18], si mostra un profilo di penetrazione con segnalato il contenuto critico di cloruri su una carota di calcestruzzo.



**Figura 4.12** Determinazione del profilo dello ione cloruro in una carota di calcestruzzo

A volte, non solo la diffusione si verifica come fenomeno di trasporto. Ad esempio, in una struttura soggetta a cicli di bagnatura da acqua di mare, nei primi istanti si verifica l'aspirazione capillare del cloro.

In ogni caso, l'equazione (24) approssima al meglio la penetrazione dei cloruri.

$$C(x, t) = C_{\text{superficie}} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{\text{app}} \cdot t}} \right) \right] \quad (24)$$

Una puntualizzazione deve essere fatta sul coefficiente di diffusione  $D$ : esso è un coefficiente di diffusione apparente che tiene conto del fatto che la diffusione non è l'unico fenomeno di trasporto che si attiva nel tempo. Sempre nella formula (24) il coefficiente di diffusione si assume costante nonostante esso tende a diminuire col tempo e quindi con l'idratazione del cemento che, tende a diminuire la sua porosità [19] [20].

Tante sono le leggi di diffusione dei cloruri che sono state proposte da diversi autori e di seguito ne verranno esaminate alcune.

#### 4.3.1.1 Descrizione della wet candle [21]

Il metodo Wet candle è standardizzato secondo la ISO 9225,2012 viene utilizzato per determinare il contenuto dei cloruri in atmosfera. La wet candle consiste in una garza avvolta a forma di cilindro per intrappolare l'aerosol atmosferico contenente i cloruri e in un serbatoio di acqua che assicura l'umidificazione continua della garza (Figura 4.13).

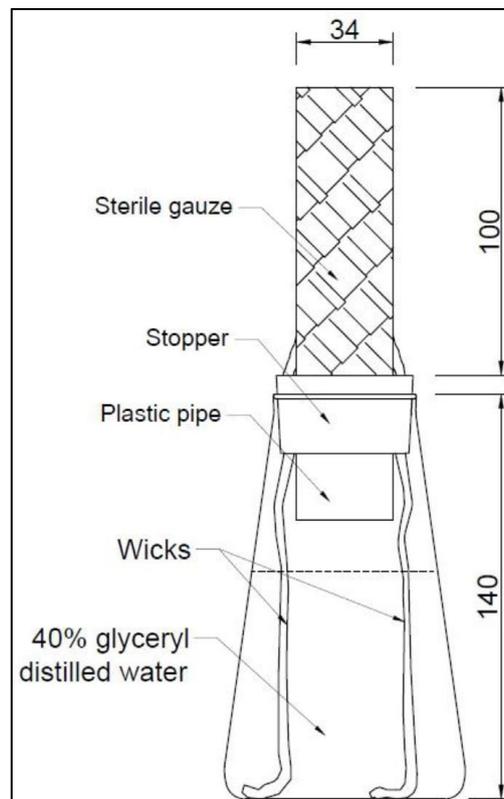


Figura 4.13 Wet candle device

L'uso di questo dispositivo permette di catturare il cloruro proveniente da qualsiasi direzione e di ridurre gli spazi di ingombro rispetto ad altri metodi.

La parte superiore del dispositivo è costituita da un tubo di plastica avvolto da due strati di garze sterili. La parte inferiore invece, presenta una beuta da 500 ml contenente acqua distillata e il 40% di glicerile per limitare l'evaporazione. La superficie di garza atta a catturare i cloruri è di circa 100 cm<sup>2</sup>. Inoltre, gli stoppini di garza sono immersi nel liquido e toccano il fondo della beuta.

Per analizzare il contenuto di cloruri, le garze e il liquido con acqua e glicerile vengono inseriti insieme in un beaker di 600ml regolando il contenuto a circa 500ml e coprendolo con una membrana di plastica per 24 ore. Dopo di che, le garze vengono strizzate per drenare l'acqua nel beaker. Il contenuto finale a questo punto, viene diviso in parti di 25ml ognuna per analizzarne la composizione e ricavarne il contenuto di cloruri. Quest'ultimo passo può essere svolto con l'ausilio della spettroscopia di assorbimento aggiungendo un reagente chimico per far precipitare il cloruro.

#### **4.3.1.2 Modello DuMaCon come variazione del modello Dura Crete [22]**

Il *DuMaCon* (2005) (Durability of Marine Concrete structures) è un modello probabilistico atto a studiare la penetrazione di cloruri in presenza di cementi contenenti scorie di altro forno. Esso nasce come revisione del classico modello Dura Crete, per uno studio dettagliato su sei strutture esistenti situate sulla costa nord dei Paesi Bassi. Infatti, il modello Dura Crete dipende dal coefficiente di diffusione iniziale (usualmente riferito a 28 giorni) difficile da conoscere per un calcestruzzo risalente a molti anni fa, come nel caso delle opere oggetto di studio.

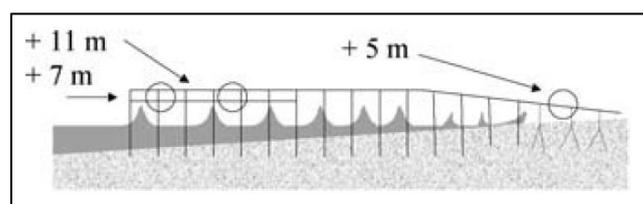
Le sei strutture esaminate (**Tabella 4.2**), sono state scelte sulla base di diversi criteri come l'età, la tipologia di cemento e il processo di produzione (elementi prefabbricati o gettati in situ) in modo tale da essere rappresentative.

Il livello di conoscenza delle strutture non è elevato. Infatti, tutte le caratteristiche sul cemento non sono documentate.

**Tabella 4.2** Caratteristiche delle strutture investigate

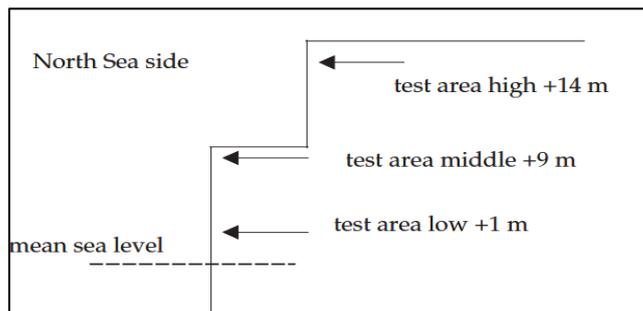
Struttura	Anno di costruzione	Tipo di cemento	produzione
Pontile di Scheveningen	1960	Cemento Portland e d'altoforno	Prefabbricato
Scarico fluviale di Haringvliet	1960	Cemento d'altoforno	Gettato in opera
Muro del molo di Calandkanaal	1968	Cemento d'altoforno	Gettato in opera
Muro del molo di Hartelhaven	1973	Cemento d'altoforno	Gettato in opera
Muro del molo di Europahaven	1982	Cemento d'altoforno	Gettato in opera
Barriera anti inondazione di Eastern Scheldt	1980-84	Cemento d'altoforno	Gettato in opera/ Prefabbricato

Il pontile di Scheveningen (Figura 4.14) è una struttura a ponte soggetta a moto ondoso con una altezza sul livello del mare che varia tra 5 e 11 m.



**Figura 4.14** Schematizzazione e localizzazione delle aree di prova sul pontile di Scheveningen

Lo scarico fluviale di Haringvliet (Figura 4.15) è una struttura composta da elementi prefabbricati. In quest'ultimo caso i test sono stati condotti a varie altezze sul livello del mare.



**Figura 4.15** Schematizzazione e localizzazione delle aree di prova sullo scarico fluviale di Haringvliet

Le prove sono state effettuate in vari punti sulle diverse strutture e hanno fornito dati interessanti per quanto concerne la penetrazione di cloruri. Informazioni precise sulla localizzazione dei test di prova non sono state fornite.

Tabella 4.3 Ampiezza copriferro per le aree investigate

Struttura	Area investigata	q.s.l.m [m]	Copriferro [mm]	
			Media	Deviazione st.
Scheveningen	Soletta precompressa	7	26	9
Scheveningen	Trave	5	42.4	5.0
Scheveningen	Trave	5	36.5	1.7
Haringvliet	Molo 11	1	71.1	4.9
Haringvliet	Molo 11	9	79.5	4.1
Haringvliet	Molo 11	14	90.1	5.1
Calandkanaal	Parete del molo	1	42.2	4.0
Hartelhaven	Parete del molo	1	54.6	6.6
Europahaven	Parete del molo	1	56.2	3.9
Eastern Scheldt	Molo di Hamman 8	1	57.5	4.0
Eastern Scheldt	Trave superiore	4	69.1	2.5
Eastern Scheldt	Elemento del ponte	9	41.1	1.4

Altri dati forniti sono mostrati nella Tabella 4.4 dove il rapporto acqua/cemento viene suggerito da documentazioni storiche.

**Tabella 4.4** Contenuto iniziale di cloruri e rapporto a/c

Struttura	Contenuto iniziale di cloruri [%]	a/c
Scarico fluviale di Haringvliet	0.1	0.55
Altre strutture restanti	0.01	0.55

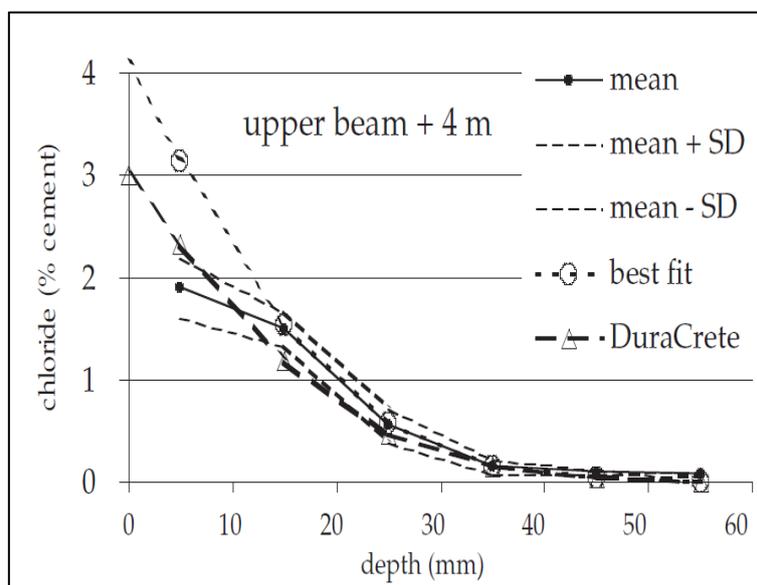
Solo per la trave superiore della barriera anti inondazione di Eastern Scheldt è stato ricavato il profilo di concentrazione dei cloruri con il modello DuraCrete (formula 25) e confrontato con il profilo misurato in laboratorio.

$$C(x, t) = C_s - (C_s - C_i) \cdot \operatorname{erf} \left\{ \frac{x}{2 \sqrt{k_c \cdot k_e \cdot D_0 \cdot t \cdot \left(\frac{t_0}{t}\right)^{n_{Cl}}}} \right\} \quad (25)$$

**Tabella 4.5** Parametri input modello Dura Crete

Parametro	Risorsa	Valore
Zona		Splash zone
Tipo cemento	Ispezione	Cemento d'alto forno
a/c	Ispezione	0.45
Indurimento	Assunzione	1 giorno
Kc (coefficiente di stagionatura)	[DuraCrete R17, 2000]	2.40
Ke (coefficiente ambientale)	[DuraCrete R9, 2000]	0.77
D <sub>0,RCM</sub>	TNO	$4.5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$
Età al giorno dell'investigazione	Ispezione	16 anni
n <sub>cl</sub>	[DuraCrete R17, 2000]	0.60

I profili sono riportati nella seguente figura. Come si può notare sulla zona corticale i profili si discostano di molto. Superati i 10 mm di copriferro, entrambe gli andamenti tendono a coincidere.



**Figura 4.16** Profilo di concentrazione previsto e misurato

Nella figura successiva sono riportati i valori di concentrazione superficiale di cloruri e del coefficiente di diffusione effettivo.

Structure	Test area	Surface content (% chloride by mass of cement)		Diffusion coefficient ( $10^{-12}$ m <sup>2</sup> /s)	
		$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$
Pier Scheveningen	Precast slab (+ 7 m)	3.5	1.3	0.14	0.03
Pier Scheveningen	Cross beam (+5 m)	2.6	1.0	0.28	0.14
Pier Scheveningen	In situ (+ 5 m)	3.2	1.3	0.33	0.14
Haringvliet	Pier 11, low (+ 1 m)	2.8	2.0	0.12	0.04
Haringvliet	Pier 11, middle (+9m)	0.4	0.0	0.14	0.05
Haringvliet	Pier 11, high (+14m)	0.7	0.2	0.10	0.02
Calandkanaal	Quay wall (+1 m)	3.9	1.9	0.19	0.02
Hartelhaven	Quay wall (+1 m)	2.9	0.3	0.12	0.01
Europahaven	Quay wall (+1 m)	3.9	1.3	0.12	0.01
SVKO	Pier Hammen 8 (+1m)	2.2	0.6	0.24	0.07
SVKO	Upper beam (+4m)	4.1	0.3	0.27	0.06
SVKO	Bridge element (+9m)	5.3	1.5	0.28	0.12
Noordland	Quay wall (+1 m), 8 years	1.8	0.3	0.84	0.1
Noordland	Quay wall (+1 m), 18 years	2.2	0.1	0.36	0.0

**Figura 4.17** Contenuto superficiale di cloruri e coefficiente di diffusione efficace

I coefficienti di diffusione effettivi nella Figura 4.17 possono essere confrontati con quelli ottenuti mediante adattamento del profilo da campioni immersi nel Mare del Nord a 5m o 100 m di profondità per 16 anni [Polder & Larbi 1995]. Dal confronto si può notare che, per il cemento Portland delle strutture investigate soggette alla splash zone, il coefficiente di diffusione è molto più basso dei campioni sommersi nel Mare del Nord. Mentre, per i cementi d'alto forno, i risultati sono paragonabili.

### ***VARIAZIONE DEL DURACRETE***

Le variazioni che si sono apportate al modello Dura Crete riguardano il coefficiente ambientale e la dipendenza dal tempo del coefficiente di diffusione.

Gehlen propone l'equazione (26) per il calcolo del coefficiente ambientale tenendo conto un gradiente di temperatura e considerando il fatto che, per strutture esposte a cicli di bagno asciuga, il periodo di stagionatura è poco influente dal momento che il cemento, a causa dell'esposizione naturale all'acqua, rimarrebbe sempre umido.

$$K_G = \exp \left[ b_e \left( \frac{1}{T_{\text{rif}}} - \frac{1}{T_e} \right) \right] \quad (26)$$

Dove:

- $b_e$  è un parametro di regressione che vale circa 4800[K]
- $T_{\text{ref}}$  è la temperatura di riferimento e vale 293 [K]
- $T_e$  è la media annuale della temperatura dell'aria

Quindi il coefficiente di diffusione si può scrivere come segue:

$$D(t) = K_g \cdot D_0 \left( \frac{t_0}{t} \right)^m \quad (27)$$

Questa formula semplificativa non è valida per strutture non sommerse (atmospheric zone) e la tipologia di cemento viene presa in conto nel coefficiente di invecchiamento “m”.

### 4.3.1.3 Modello di Costa e Appleton [20] [19]

Costa e Appleton (1999) [20], propongono nel loro articolo delle formulazioni per definire il coefficiente di diffusione apparente e il contenuto superficiale di cloruri in ambiente marino a lungo termine. Il loro studio è basato su tre miscele diverse di calcestruzzo contenenti lo stesso tipo di cemento come mostrato nelle seguenti figure.

Chemical composition	%
Silicon dioxide (SiO <sub>2</sub> )	19.58
Aluminium trioxide (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5.04
Ferric trioxid (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3.10
Calcium oxide (CaO)	60.53
Magnesium oxide (MgO)	3.06
Sulfur trioxide (SO <sub>3</sub> )	1.89
Free lime (CaO)	1.76
Mineral composition	%
C <sub>3</sub> S	53.86
C <sub>2</sub> S	15.58
C <sub>3</sub> A	8.12
C <sub>4</sub> AF	9.42
Physical properties	
Specific surface (blaine)	3170 cm <sup>2</sup> /g
Specific density	3.14 g/cm <sup>3</sup>

**Figura 4.18** Composizione chimica e mineralogica del cemento

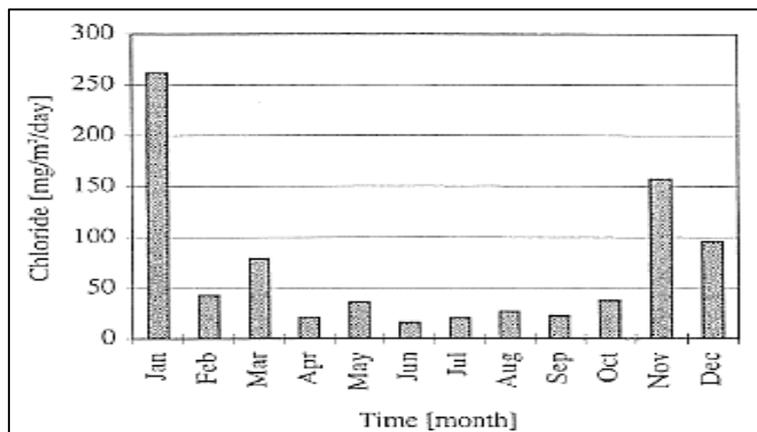
Mix type	C1	C2	C3
Cement, kg/m <sup>3</sup>	300	425	500
Sand, kg/m <sup>3</sup>	822	677	
Aggregate I, kg/m <sup>3</sup>	500	481	
Aggregate II, kg/m <sup>3</sup>	631	750	
Aggregate III, kg/m <sup>3</sup>			1704
Microsilica, kg/m <sup>3</sup>			21.5
Superplasticiser, kg/m <sup>3</sup>		10.2	
W/C ratio	0.5	0.3	0.35*
Slump, mm	70	170	
Dry density, kg/dm <sup>3</sup>	2.33	2.41	2.32
Compressive strength, MPa	34	54	66

**Figura 4.19** Composizione e proprietà delle miscele

I campioni furono esposti nel complesso navale di Setenave situato sul fiume Sado a Setubal sull'Oceano Atlantico. Di seguito si riportano le caratteristiche ambientali del sito nel periodo 1974-1990.

**Tabella 4.6** Dati ambientali

<b>Dati Ambientali</b>						
<b>Temperatura dell'aria</b>						
Media annuale	+16.8 °C					
Media giornaliera	+11.1 °C (gennaio)			+22.7 °C (luglio)		
<b>Umidità relativa</b>						
Media annuale	78% (9h)			64% (15h)		
Media mensile	89% (9h) (gennaio)			73% (15h)		
	68% (9h) (luglio)			54% (15h)		
<b>Precipitazioni</b>						
Media annua totale	538.6 mm					
Media mensile totale	72.4 mm (gennaio)			5.4 mm (luglio)		
<b>Evaporazione</b>						
Media annua totale	1505.4 mm					
Media mensile totale	66.6 mm (gennaio)			203.2 mm (luglio)		
<b>Vento</b>						
Media annuale	Direzione	N	S	SW	W	NW
	Freq.(%)	30	15.1	15.6	11.1	10.4



**Figura 4.20** Contenuto atmosferico di cloruri misurato con la wet candle

**Tabella 4.7** Caratteristiche chimiche dell'acqua di immersione dei campioni

<b>Caratteristiche Del Fiume Sado</b>	
Cl <sup>-</sup>	16-21[g/l]
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2100-2900 [mg/l]
Mg <sup>++</sup>	1100-1600[mg/l]
PH	7.8-8

I dati presenti in

Tabella 4.7 sono molto variabili e dipendono dal flusso del fiume.

Secondo gli autori il coefficiente di diffusione  $D_{\text{apparente}}$  può essere calcolato con la seguente formulazione:

$$D_{\text{app}}(t) = D_1 \cdot t^{-m} \quad (28)$$

Dove:

- $D_{\text{app}}(t)$  è il coefficiente di diffusione al tempo  $t$  espresso in anni;
- $D_1$  è il coefficiente di diffusione a 1 anno;
- $m$  è un coefficiente empirico;

I parametri  $D_1$  e  $m$ , sono stati ricavati interpolando i dati sperimentali utilizzando la soluzione della legge di Fick. Nella Figura 4.21 si possono leggere i parametri in funzione delle condizioni di esposizione per tre differenti calcestruzzi. I seguenti valori sono indicativi.

Exposure condition	Concrete mix	$D_1$ [x 10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /s]	$m$
Spray zone	C1	3.12	0.51
	C2	1.60	0.43
	C3	1.38	0.45
Tidal zone	C1	5.32	0.60
Atmospheric zone	C1	1.21	0.42
	C2	0.77	0.36
	C3	0.67	0.40
Dockyard 20	C1	3.04	0.44
	C2	1.31	0.41
	C3	0.90	0.38
Dockyard 21	C3	3.11	0.59

**Figura 4.21**  $D_1$  e  $m$  in funzione delle condizioni di esposizione e del tipo di calcestruzzo

Anche il contenuto superficiale assume una legge dipendente dal tempo e dalla qualità del calcestruzzo.

$$C_s(t) = C_1 \cdot t^n \quad (29)$$

Dove:

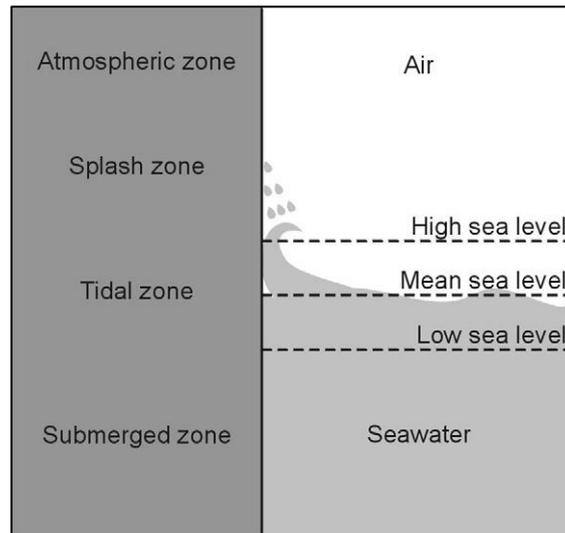
- $C_1$  è il contenuto di cloruri dopo un anno di esposizione;
- $n$  è un parametro empirico;

Anche per il coefficiente  $C_s$  sono riportati alcuni valori indicativi nella Figura 4.22 e come si può notare sia in via sperimentale ma anche dalla formula (26), il contenuto superficiale di cloruri aumenta col passare del tempo.

Exposure condition	Concrete mix	$C_1$ [% wt. of concrete]	$n$
Spray zone	C1	0.24	0.47
	C2	0.20	0.51
	C3	0.22	0.48
Tidal zone	C1	0.38	0.37
Atmospheric zone	C1	0.12	0.54
	C2	0.09	0.69
	C3	0.10	0.59
Dockyard 20	C1	0.21	0.47
	C2	0.14	0.54
	C3	0.12	0.59
Dockyard 21	C3	0.31	0.33

**Figura 4.22**  $C_s$  e  $n$  in funzione delle condizioni di esposizione e del tipo di calcestruzzo

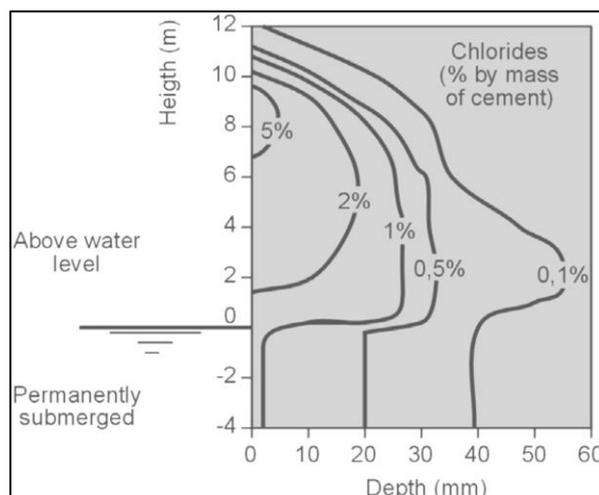
In ambiente marino, come già affermato, si possono distinguere diverse zone della struttura dove per ognuna si può identificare una differente condizione di esposizione e quindi, un diverso fenomeno di trasporto come mostrato nella Figura 4.23 [1].



**Figura 4.23** Diverse zone di una struttura marina, in relazione alla penetrazione del cloruro e alla corrosione delle armature

Inoltre, a causa dei cicli di asciutto/bagnato, sulla superficie si depositano cloruri che verranno eliminati con le piogge che però, favoriscono la carbonatazione che rilascerà il cloruro legato.

Come si può notare, osservando la Figura 4.24, la quantità di cloruri aumenta con l'altezza. Questo perché le zone alte della struttura sono soggette ai cicli di asciutto/bagnato. Ad una altezza leggermente inferiore, la penetrazione di cloruri si spinge verso l'interno perché, essendo queste, zone più umide, il trasporto è più favorito.



**Figura 4.24** Esempio di contorni di penetrazione del cloruro in una struttura marina in funzione dell'altezza sopra l'acqua di mare (cemento Portland,  $a/c = 0.5$ ,  $C_3A = 10\%$ ) [1]

Sempre Costa e Appleton [20], utilizzando la formula (27), utilizzando un contenuto critico di cloruri pari allo 0.4% sul peso di cemento (limite Europeo), hanno ricavato per i tre tipi di calcestruzzo, il copriferro minimo per una vita di servizio dell'opera di 50 anni.

$$x_{cr} = 2\sqrt{D_1 t^{1-m}} \cdot \operatorname{erf}^{-1} \left( 1 - \frac{C_{cr}}{C_1 t^n} \right) \quad (30)$$

La seguente formula, è del tutto generale e può essere applicata sempre.

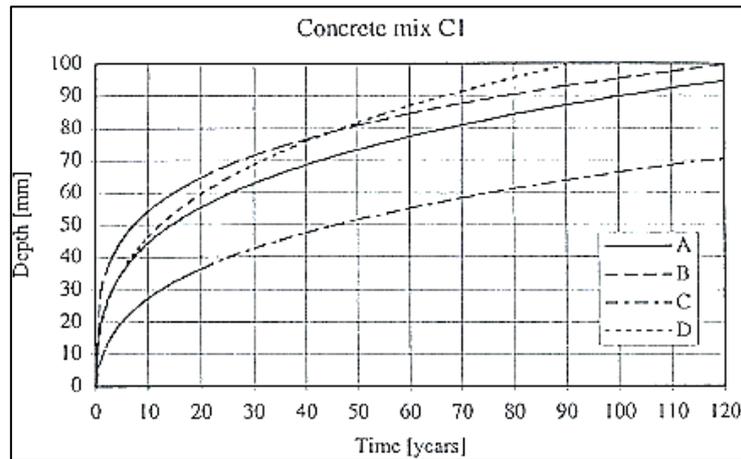
In conclusione, fissata la tipologia di calcestruzzo dell'opera e tutti i parametri ad essa annessi (es.  $C_{cr}$ ), si può esprimere la profondità critica (profondità che al tempo  $t$ , è contaminata con un contenuto critico di cloruri) in funzione del tempo con una legge esponenziale.

$$x_{cr} = K \cdot \sqrt{t} \quad (31)$$

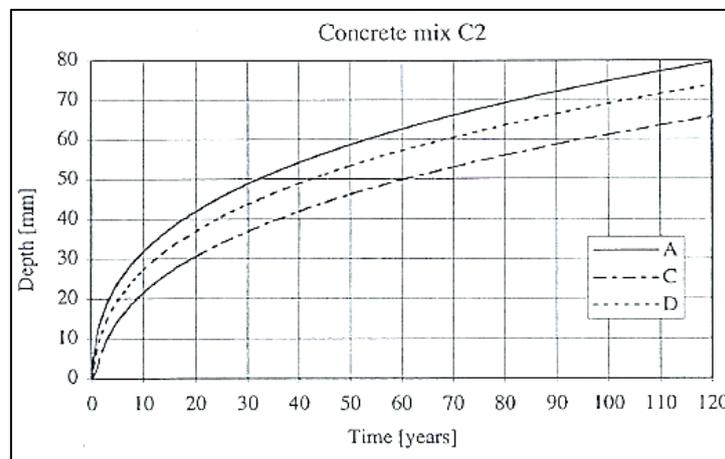
In questo modo, con l'equazione (28) si possono ottenere degli andamenti come mostrato in Figura 4.25, ognuno per condizione di esposizione.

Nei grafici seguenti, le lettere indicano l'ambiente di esposizione:

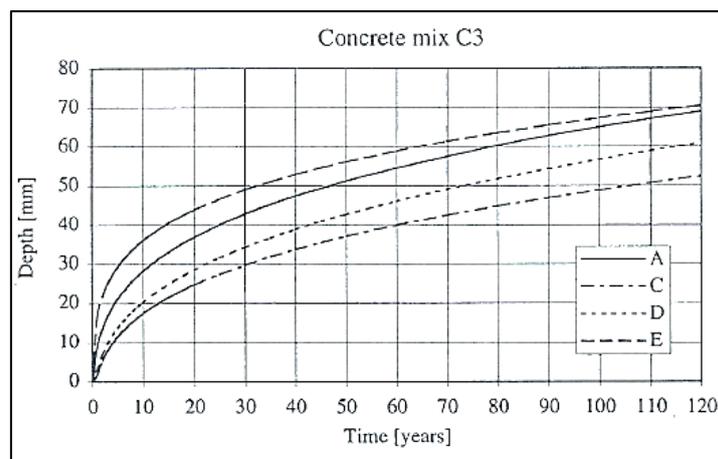
- A: spray zone: zona di transizione tra splash zone e atmospheric zone;
- B: tidal zone;
- C: atmospheric zone;
- D: zona riempimento ciclico con acqua di fiume. 22 cicli per 4 anni;
- E : zona riempimento ciclico con acqua di fiume. 120 cicli per 5 anni;



**Figura 4.25** Evoluzione nel tempo del contenuto critico di cloruri in funzione del tempo, profondità per la miscela C1 [20]



**Figura 4.26** Evoluzione nel tempo del contenuto critico di cloruri in funzione del tempo, profondità per la miscela C1 [20]



**Figura 4.27** Evoluzione nel tempo del contenuto critico di cloruri in funzione del tempo, profondità per la miscela C1 [20]

Exposure condition	Concrete mix	Minimum cover [mm]
Spray zone	C1	73
	C2	59
	C3	51
Tidal zone	C1	81
Atmospheric zone	C1	52
	C2	46
	C3	37
Dockyard 20	C1	82
	C2	53
	C3	46
Dockyard 21	C3	56

**Figura 4.28** Evoluzione nel tempo del contenuto critico di cloruri in funzione del tempo, profondità per la miscela C1 [20]

Utilizzando quindi l'andamento riportato nella figura soprastante e fissando la vita utile della struttura, si può determinare il copriferro minimo ovvero la profondità che all'istante scelto, contiene la quantità critica di cloruri [19] [20] [1] [23].

#### 4.3.1.4 Modello alle differenze finite [24] [25]

Lo studio condotto dagli autori (2007), prevede l'esposizione di provini di cemento all'aerosol marino. Il contenuto di cloro atmosferico è stato ricavato sperimentalmente con la wet candle, posizionando quest'ultima a diverse distanza dalla costa ed effettuando delle misure mensili.

I campioni investigati, dopo un periodo di stagionatura in ambiente umido, vengono sottoposti all'ambiente atmosferico posizionandoli sulle stesse stazioni dei misuratori (escludendo la stazione a 1100m) per poi ricavare per ognuno i profili di penetrazione.

Di seguito si riportano alcuni parametri ambientali del sito (

Tabella 4.8).

**Tabella 4.8** Parametri ambientali

<b>Dati Ambientali</b>	
<b>Vento</b>	
Direzione prevalente	Velocità media giornaliera [m/s]
S-SE-E	$1 < v < 4$
<b>Umidità Relativa [%]</b>	
$60 < \varphi < 80$	
<b>Temperatura [°C]</b>	
max	30
min	20

. Di seguito si riportano le condizioni di prova e le caratteristiche di tre campioni in questione.

**Tabella 4.9** Dimensioni provini, tempo stagionatura e tempi di esposizione

<b>Caratteristiche Campioni</b>				
<b>Dimensione [metri x metri x metri]</b>				
Campione 1 (C1)	0.15 x 0.15 x 1.40			
Campione 2 (C2)	0.15 x 0.15 x 1.40			
Campione 3 (C3)	0.15 x 0.15 x 1.40			
<b>Tempo stagionatura in camera umida [giorni]</b>				
Per tutti i campioni	7			
<b>Tempi esposizione [mesi]</b>				
6	10	14	18	46

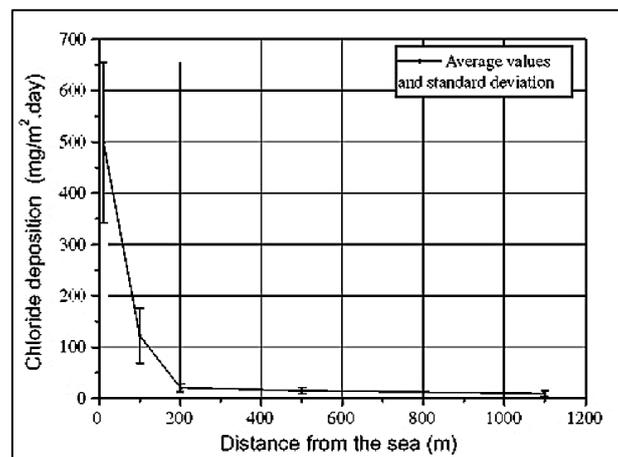
Composition/property	Filler-modified Portland cement
SO <sub>3</sub> (%)	3.21
SiO <sub>2</sub> (%)	18.11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	4.31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	2.27
CaO (%)	59.87
MgO (%)	3.61
Na <sub>2</sub> O (%)	0.21
K <sub>2</sub> O (%)	1.51
Insoluble residue - IR (%)	1.45
Loss on ignition - Li (%)	5.50
C <sub>3</sub> A content (%)	6.80
Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	3650
Specific density (g/cm <sup>3</sup> )	3.06

**Figura 4.29** Caratteristiche del cemento utilizzato

Concrete	C1	C2	C3
Cement (kg/m <sup>3</sup> )	406	356	320
Sand (kg/m <sup>3</sup> )	769	812	840
Aggregate (kg/m <sup>3</sup> )	947	947	947
Plasticiser (kg/m <sup>3</sup> )	1.22	1.06	-
w/c ratio	0.50	0.57	0.65
Slump (mm)	8 ± 1	8 ± 1	8 ± 1
Compressive strength (MPa) - 28 days	31.0	27.0	20.3
Total porosity (mercury intrusion porosimetry - 180 days) - (vol.%)	13.0	13.7	15.7

**Figura 4.30** Caratteristiche delle tre miscele

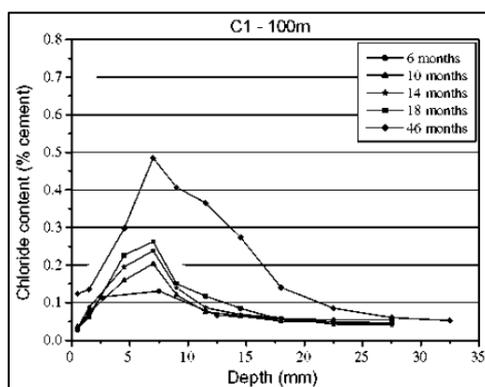
La deposizione di cloro sulle wet candle è riportata nella Figura 4.31 come media mensile.



**Figura 4.31** Cloro depositato sulla wet candle a 10,100,200,500 e 1100 m dalla costa

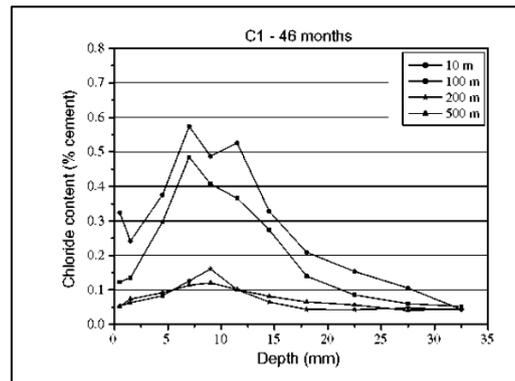
Alla conclusione della sperimentazione sono stati ottenuti 12 profili di concentrazione ma non sono disponibili. Di seguito si riporta solo la raccolta delle misurazioni rese disponibili.

Dai profili riportati nella Figura 4.32, riferiti alla miscela migliore col più basso rapporto a/c, si può notare che ad una distanza di 100 m dalla costa, col passare del tempo, la concentrazione di cloro tende ad aumentare. Questo accade perché chiaramente il tempo di esposizione all'ambiente aggressivo aumenta.



**Figura 4.32** Profili di concentrazione per il campione C1 per ogni tempo di esposizione

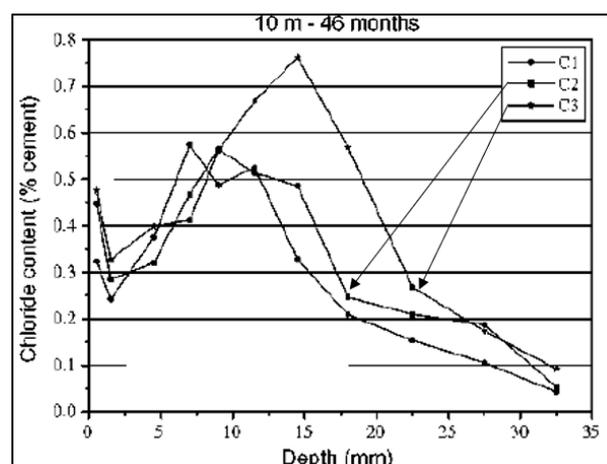
Dai profili riportati nella Figura 4.33, riferiti ancora una volta al campione C1, dopo 46 mesi di esposizione ad ambiente aggressivo, si può osservare una chiara diminuzione della concentrazione di cloro superata una distanza di 200 m dalla costa rispetto alle concentrazioni che vengono misurate sullo stesso campione ma ad una distanza inferiore. Questo risultato è riscontrabile osservando il profilo di concentrazione di cloro nell'atmosfera riportato nella Figura 4.31.



**Figura 4.33** Profili di concentrazione per il campione C1 dopo 46 mesi al variare della sua distanza dalla costa

Nei profili riportati nella Figura 4.34 invece, si può osservare che, dopo un tempo prolungato di esposizione (46 mesi) in un ambiente molto aggressivo (10 m dalla costa con una quantità di cloro depositato di circa  $500 \text{ mg/m}^2$  giorno) il campione con il più alto grado di concentrazione è quello più scadente (C3). I campioni C2 e C1 invece, presentano degli andamenti simili ma con concentrazioni molto più basse rispetto a quelle che presenta il campione C3.

Questi profili sono la base per uno studio approfondito sul comportamento a lungo termine dove, un'esposizione di 50 anni (in media è la vita utile di una costruzione in calcestruzzo armato) è simulata.



**Figura 4.34** Profili di concentrazione per le tre miscele esposte per 46 mesi ad una distanza di 10 m dalla costa

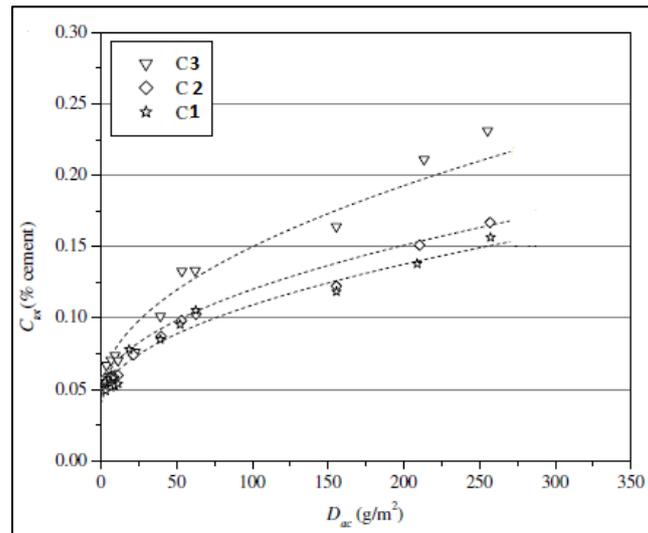


Figura 4.35 Relazione tra  $C_t$  e  $D_{ac}$

Per il calcolo del contenuto totale di cloruri penetrati nei primi 30 mm del provino di calcestruzzo in relazione con la quantità degli stessi in atmosfera, viene utilizzata l'equazione (31) ricavata fittando i dati in figura

$$C_{TOT} = C_0 + K_d \cdot \sqrt{D_{ac}} \quad (32)$$

Dove:

- $C_0$  contenuto di cloruri iniziale nel calcestruzzo;
- $K_d$  è un coefficiente che tiene conto del tipo di cemento e dell'ambiente;
- $D_{ac}$  è la deposizione cumulata di cloro sulla wet candle (quindi è la somma mese per mese);

La relazione (32) analoga alla (31) è utilizzata per stimare il contenuto massimo di cloro nel calcestruzzo al variare della profondità.

$$C_{max} = C_0 + K_{dmax} \cdot \sqrt{D_{ac}} \quad (33)$$

I parametri  $K$  e  $D_{ac}$  di quest'ultima relazione sono gli stessi di quella precedente e per entrambe le formulazioni sono stati ricavati fittando i dati dell'intero periodo di 46 mesi come mostrato in Figura 4.35.

Analizzando le due formule, si può osservare come  $C_{TOT}$  ma anche  $C_{max}$  aumentano nel tempo attenuandosi sempre più (la dipendenza dal tempo è intrinseca nel parametro  $D_{ac}$ ).

A questo punto, fissato un contenuto soglia di cloruri pari allo 0.4% sulla massa di cemento, utilizzando la legge di diffusione nella sua forma alle differenze finite e fittando i dati a disposizione sono stati ricavati i parametri fondamentali per il modello di diffusione  $D_0$  ed  $m$ .

L'equazione di diffusione di Fick (33) può essere risolta con le differenze finite. La soluzione così ottenuta (34) permette di fittare i dati sperimentali e di trovare il coefficiente di diffusione apparente.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (34)$$

$$C_{i,j+1} = \frac{(C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j})}{\Delta x^2} \cdot \Delta t \cdot D_{app} + C_{i,j} \quad (35)$$

$$D_{app} = D(T) \cdot D(t) \cdot D(SD) = D_0 \cdot \left(\frac{t_0}{t}\right)^m \cdot e^{4.6(SD-1)} \quad (36)$$

Dove:

- La dipendenza dalla temperatura è stata trascurata ( $D(T)=1$ ).
- $i$ = profondità  $j$ =istante di tempo;
- $\Delta x$  è la variazione di profondità;
- $\Delta t$  è la variazione di tempo;
- $D_0$  è il coefficiente di diffusione di riferimento;
- $SD$  è il grado di saturazione del campione;
- $t_0$  è il tempo di riferimento pari a 1[s];
- $m$  è un coefficiente dipendente dal tempo;

SD si ricava con la formulazione (35) che si basa sui dati sperimentali di saturazione del provino.

$$SD = \frac{SD_{MAX} + SD_{MIN}}{2} + \frac{SD_{MAX} - SD_{MIN}}{2} \cdot \sin\left(2\pi * \frac{(t - t_0)}{365}\right) \quad (37)$$

Dove:

- SDmax è il massimo grado di saturazione del calcestruzzo osservato in situ;
- SDmin è il minimo grado di saturazione osservato in situ;

Di seguito si riportano i parametri di calibrazione ottenuti (Figura 4.36) in funzione del tipo di miscela e della distanza dalla costa. Questi dati verranno poi utilizzati per fare una previsione a 50 anni della penetrazione di cloruri per poi ricavare il copriferro minimo.

Concrete	Distance from the sea (m)	$D_0$ ( $\times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ )	$m$	SD functions	$r^2$
C1	10	6.28	0.31	$SD = 70.54 + 2.61 \sin(\alpha)$	0.60
	100	7.40	0.34	$SD = 71.31 + 3.41 \sin(\alpha)$	0.63
	200	7.27	0.34	$SD = 70.80 + 5.25 \sin(\alpha)$	0.61
	500	5.03	0.29	$SD = 68.71 + 7.09 \sin(\alpha)$	0.82
C2	10	10.73	0.33	$SD = 67.76 + 3.91 \sin(\alpha)$	0.58
	100	8.69	0.33	$SD = 64.93 + 4.35 \sin(\alpha)$	0.71
	200	7.83	0.29	$SD = 64.58 + 5.55 \sin(\alpha)$	0.75
	500	5.74	0.29	$SD = 68.11 + 8.07 \sin(\alpha)$	0.76
C3	10	12.64	0.32	$SD = 63.54 + 3.27 \sin(\alpha)$	0.57
	100	11.91	0.29	$SD = 64.14 + 7.49 \sin(\alpha)$	0.63
	200	11.64	0.33	$SD = 62.34 + 8.26 \sin(\alpha)$	0.60
	500	8.05	0.27	$SD = 65.28 + 8.68 \sin(\alpha)$	0.71

**Figura 4.36**  $D_0$  ed  $m$  ottenuti dall'interpolazione numerica e la funzione di saturazione

Arrivati a questo punto, simulando i profili di concentrazione fino a 50 anni di esposizione, sono state ricavate delle curve che descrivono l'avanzamento del contenuto critico di cloruri (stimato essere 0.4%) in funzione del tasso di cloruro depositato sulla wet candle, del tempo e del copriferro (Figura 4.38).

Attraverso queste ultime curve, è stato ricavato il copriferro minimo che la struttura deve possedere per svolgere al meglio il suo compito per una durata di almeno 50 anni.

Chloride deposition level (mg/m <sup>2</sup> day)	Concrete	w/c	Minimum concrete cover depth (mm)
500	C1	0.50	38
	C2	0.57	46
	C3	0.65	47
120	C1	0.50	27.5
	C2	0.57	29
	C3	0.65	39
15	C1	0.50	-
	C2	0.57	9
	C3	0.65	13.5

**Figura 4.37** Copriferro minimo per una vita di servizio di 50 anni, per diversi calcestruzzi e per diversi condizioni ambientali

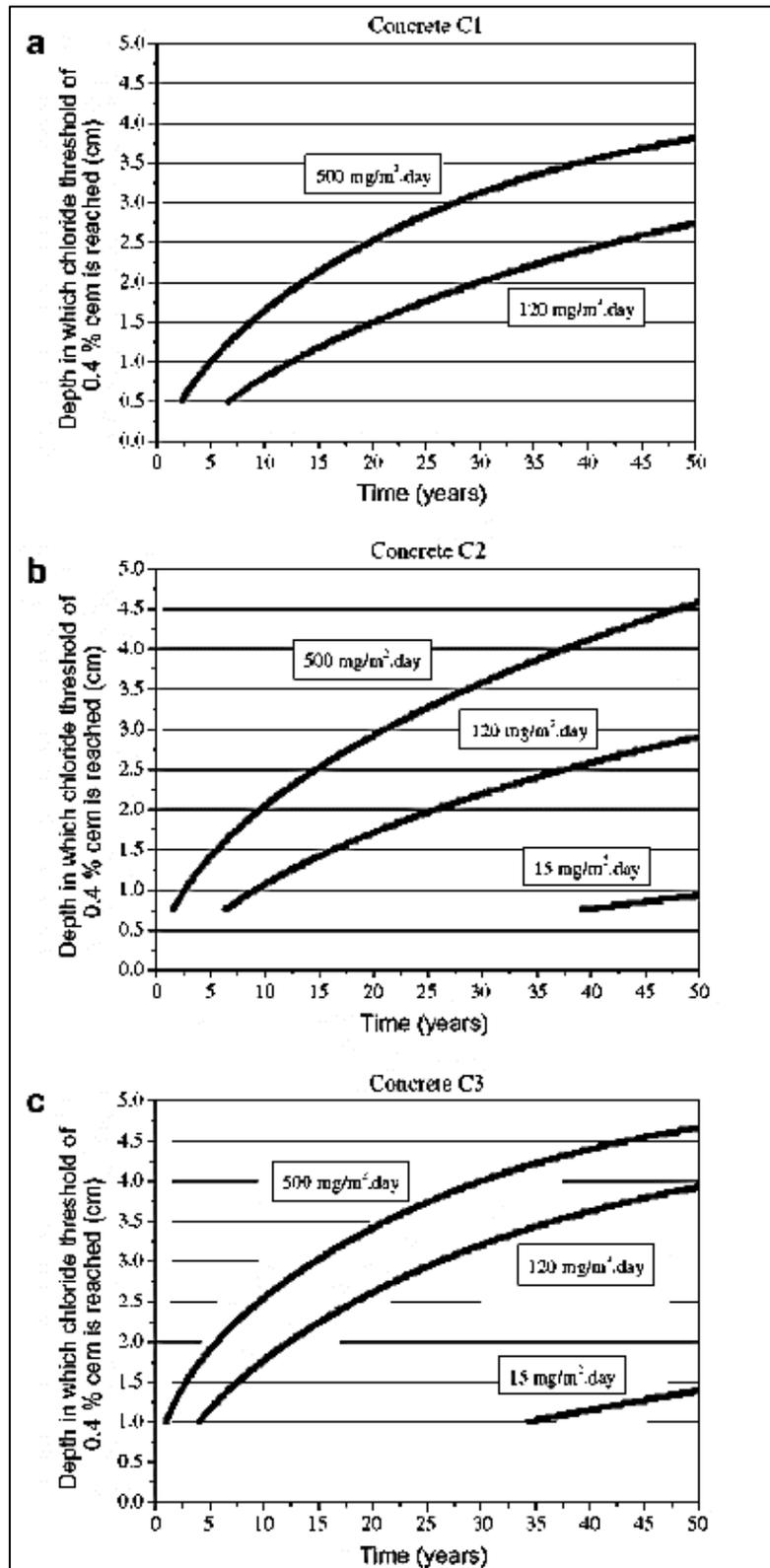


Figura 4.38 Simulazione dell'avanzamento del contenuto critico di cloruri in funzione di diversi livelli di cloruro depositato

#### 4.3.1.5 Modello di diffusione modificato [26]

Gli autori dell'articolo [26] (2019) propongono uno studio per ottimizzare i parametri della generale legge di diffusione, modificandola prendendo in considerazione la temperatura, l'umidità relativa, lo stato tensionale e l'età della struttura.

La sperimentazione è basata su 323 test eseguiti su 42 ponti in calcestruzzo armato sulla costa nord-est della Cina. Le strutture scelte hanno caratteristiche ben diverse tra loro in modo tale da rendere rappresentativo il volume dei dati e sono tutte soggette ad ambiente marino aggressivo.

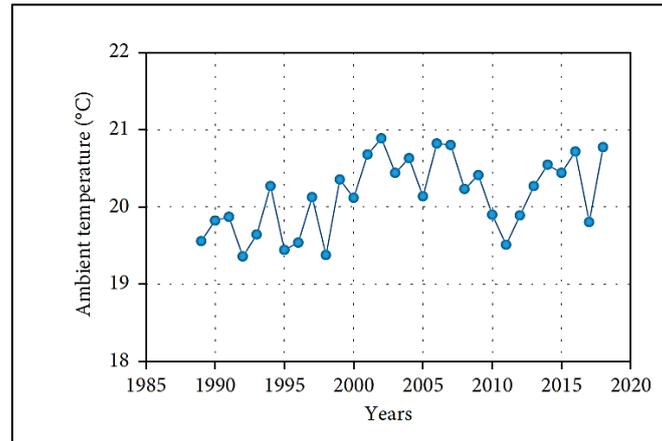
Di seguito si riportano i dati che caratterizzano le strutture e successivamente alcuni parametri ambientali.

**Tabella 4.10** Distribuzione delle strutture investigate

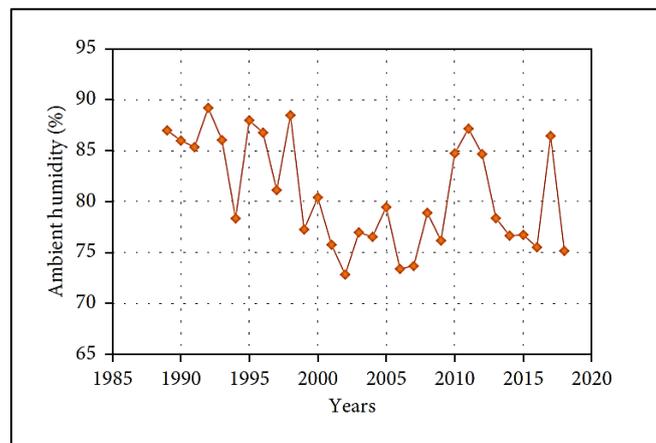
% delle strutture	Età delle strutture [anni]
20.5	5-10
34.1	11-20
29.6	21-30
9.1	41-50
6.8	>50

**Tabella 4.11** Caratteristiche medie delle strutture investigate

Tipo cemento	a/c	Minerali nella miscela	Condizioni esposizione
Portland ordinario	0.42÷0.46	Non definiti	atmosferiche



**Figura 4.39** Temperature medie annuali



**Figura 4.40** Medie annuali dell'umidità relativa

Una volta estratti i campioni, sono stati ricavati i profili di concentrazione (in questo articolo [26] non vengono però riportati) misurando la concentrazione di cloruro con la cromatografia ionica.

Sulla base dei dati misurati, è stata proposta una legge di diffusione modificata. La novità compare nel coefficiente di diffusione (38) il quale si esprime in funzione sia del tempo che di altri parametri ambientali.

$$D(t, \mu) = D(t) \cdot f(\mu) \quad (38)$$

$$D(t) = D_0 \left( \frac{t_0}{t} \right)^m \quad (39)$$

$$f(\mu) = q_e \cdot q_s \cdot q_k \cdot q_c \cdot q_{RH}(RH) \cdot q_T(T) \quad (40)$$

Dove:

- $q_e$  è il coefficiente di cloruro legato ( è il cloruro efficace per il degrado);
- $q_s$  è il coefficiente che tiene conto dello stato tensionale e si assume pari a  $0.8 \div 0.9$  per stati di compressione e  $1.0 \div 1.1$  per stati di tensione;
- $q_k$  è il coefficiente di degrado e tiene conto dell'aggressività dell'ambiente di esposizione;
- $q_c$  è il coefficiente che tiene conto dell'attacco da anidride carbonica e si calcola con la seguente relazione :

$$q_c = \left( \frac{C}{C_1} \right)^\alpha \quad (41)$$

con  $C_1$ = concentrazione standard di  $CO_2$  (i.e. 0.0476%) e  $C$ =concentrazione misurata di  $CO_2$ .

- $q_T(T)$  è un coefficiente che tiene conto della temperatura e si calcola con la relazione di Arrhenius:

$$q_T(T) = \exp \left[ \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (42)$$

con  $U$ =energia di attivazione della diffusione di cloruri (35000 J/mol),  $R$ = costante dei gas reali (8.314 J/mol · K).  $T$  e  $T_0$ (296K) sono la temperatura corrente e di riferimento rispettivamente;

- $q_{RH}(RH)$  è il coefficiente che tiene conto dell'umidità relativa e si calcola con la relazione proposta da Saetta et al. :

$$q_{RH}(RH) = \left[ 1 + \left( \frac{1 - RH}{1 - RH_c} \right)^4 \right]^{-1} \quad (43)$$

dove  $RH$  e  $RH_c$  sono l'umidità relativa misurata e l'umidità critica per un cemento portland stimata pari a 75%;

inserendo ora tutti i parametri e l'equazione (37) nella legge generale di Fick, facendo l'ipotesi che il contenuto iniziale di cloruri  $C_0$  nel calcestruzzo sia nullo e che il contenuto

superficiale di cloruri sia comune a tutte le strutture investigate e pari a 0.0986%, si può ricavare la seguente equazione:

$$C(x, t) = 0.0986\% \cdot \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2 \cdot \sqrt{1.613 \times 10^{-10} \left( \frac{t_0^{0.693}}{1 - 0.693} \right) \cdot f(\mu) \cdot t^{1-0.693}}} \right) \right] \quad (44)$$

Dove:

$$f(\mu) = 0.392 \cdot q_s \cdot 1.28 \cdot \left( \frac{C}{C_1} \right)^{0.512} \cdot \left[ 1 + \left( \frac{1 - RH}{1 - RH_c} \right)^4 \right]^{-1} \cdot \exp \left[ \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (45)$$

Tutti i parametri sono stati definiti attraverso una regressione dei dati sperimentali e sono riportati nella tabella presente.

**Tabella 4.12** Parametri della legge modificata di diffusione ottenuti con una regression analysis

Cs[%]	D <sub>0</sub> [m <sup>2</sup> /s]	qk	qe	α	m
0.0986	1.613x10 <sup>-10</sup>	1.280	0.392	0.512	0.693

Di seguito si riportano anche i profili di concentrazione di alcune strutture al variare dei parametri in gioco, calcolati con la legge proposta (42). Non viene specificato il nome della struttura esaminata perché i grafici vogliono fornire solo un'idea qualitativa.

In Figura 4.41, si riportano vari profili ottenuti con l'equazione (42) al variare della temperatura con i restanti parametri costanti (RH=80%, C=0.0467%, q<sub>s</sub>=1, t=25 anni, qk=1.28, qe=0.392).

In Figura 4.42, si riportano vari profili ottenuti con l'equazione (42) al variare dell'umidità relativa con i restanti parametri costanti (T=20°C, C=0.0467%, q<sub>s</sub>=1, t=25 anni, qk=1.28, qe=0.392).

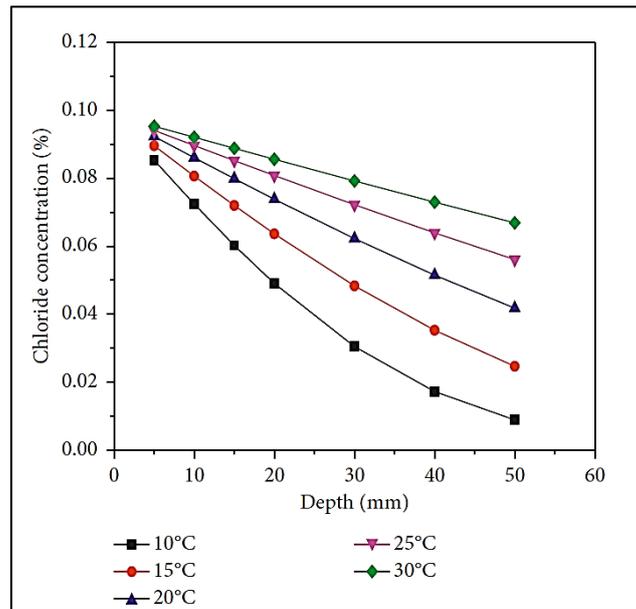


Figura 4.41 Profili di concentrazione al variare della temperatura

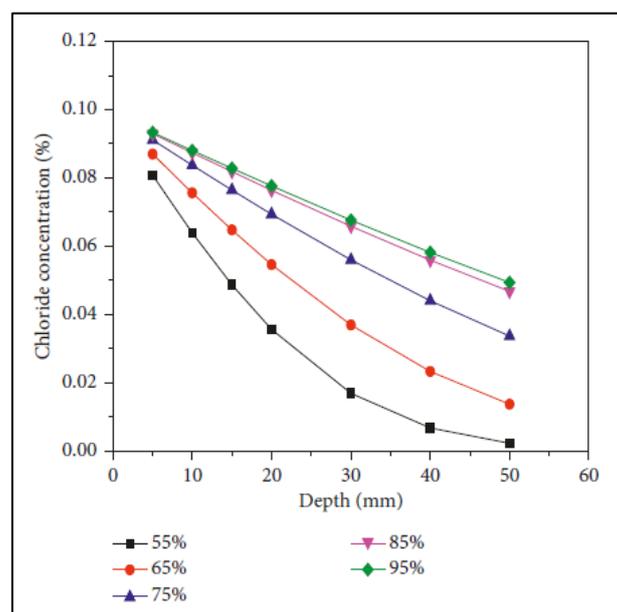


Figura 4.42 Profili di concentrazione al variare dell'umidità relativa

#### 4.3.1.6 Modello di diffusione corretto [27]

Marano et al. [28], hanno proposto nella loro pubblicazione una più accurata stima del coefficiente di diffusione in funzione del tempo.

Secondo il modello Dura Crete, il coefficiente di diffusione apparente può essere calcolato con la seguente relazione (vedi pag.37: Modello DuMaCon come variazione del modello Dura Crete):

$$D_{t_1}^A = D(t) = k_c \cdot k_e \cdot D_0 \cdot \left(\frac{t_0}{t}\right)^{n_{cl}} = D_{ref} \cdot \left(\frac{t_0}{t}\right)^{n_{cl}} \quad (46)$$

Con questa formulazione si vuole tenere conto della variazione del coefficiente di diffusione nel tempo, apportando una modifica alla legge generale della diffusione, dove questo parametro viene considerato costante nel tempo. Nonostante questa modifica, il modello DuraCrete commette un errore che genera una sottostima del coefficiente di diffusione. Questo accade perché, il carattere evolutivo del coefficiente di diffusione viene preso in conto solo nella soluzione finale dell'equazione di diffusione.

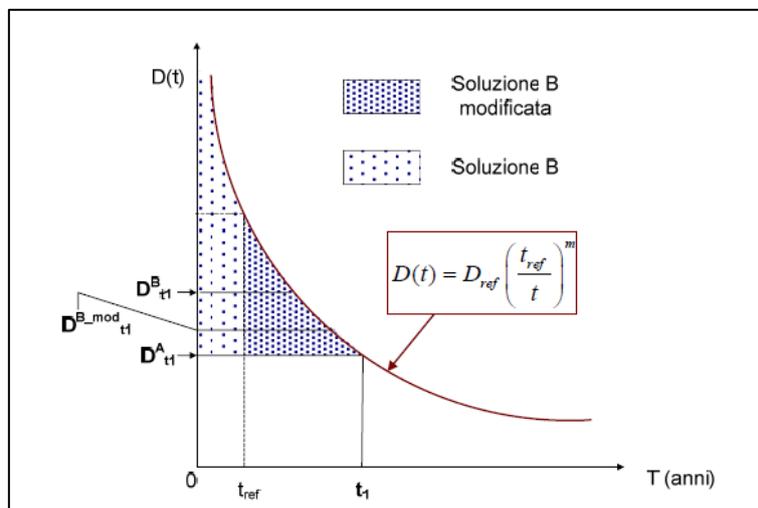
Marano et al. [28], affermano che, per tenere conto del tempo, la legge (46) dovrebbe essere inserita nell'equazione differenziale della diffusione per poi trovare la soluzione. Questo procedimento risulterebbe molto oneroso quindi è stata adottata una semplificazione che permette di integrare separatamente la legge (46) per poi inserirla nella soluzione della legge di Fick. Questo equivale a calcolare il valore medio del coefficiente di diffusione tra zero e l'istante finale (vita utile dell'opera), come mostrato nella formula (47).

$$D_{t_1}^B = D(t) = \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} D_{ref} \cdot \left(\frac{t_0}{t}\right)^{n_{cl}} dt \quad (47)$$

Gli autori propongono un'altra precisazione. Ovvero, di considerare come istante iniziale un tempo di riferimento pari a 28 giorni come mostrato nella formula (48).

$$D_{t_1}^{B-mod} = D(t) = \frac{1}{(t_1 - t_{ref})} \int_{t_{ref}}^{t_1} D_{ref} \cdot \left(\frac{t_{ref}}{t}\right)^{n_{cl}} dt \quad (48)$$

Quest'ultima fornisce un risultato intermedio tra le due soluzioni precedenti. Come si può notare nella Figura 4.43.



**Figura 4.43** Confronto dei livelli di diffusività forniti dalle soluzioni A, B e B modificata ad un fissato tempo  $t_1$

Come si può osservare dal grafico, utilizzando la soluzione tradizionale (46) si sottostimerebbe il coefficiente di diffusione, utilizzando la relazione (47) si sovrastimerebbe perché si considera che la diffusione avvenga sin da subito dopo il getto. La soluzione che fornisce il risultato più attendibile è quella proposta in questo articolo.

Di seguito si riportano alcuni grafici nei quali si vogliono mettere a confronto i risultati ottenuti con i vari metodi, partendo dai dati riportati in Tabella 4.13.

Il modello DuraCrete è errato solo nel caso i parametri “m” e “Do” sono ricavati con misure a breve termine (nella parte sperimentale del lavoro verrà spiegato nel dettaglio).

**Tabella 4.13** Parametri utilizzati per i profili nelle Figura 4.44 e Figura 4.45

Parametro	Valori
Concentrazione superficiale di cloruri Cs[%]	0.8 %
Tempo di esposizione a 28 giorni ( $t_{rif}$ )	0.0077 [anni]
$D_{28}$ per cemento Portland	3.78 [cm <sup>2</sup> /anno]
$D_{28}$ per cemento d'altoforno	9.0 [cm <sup>2</sup> /anno]
Tempo di esposizione	3 [anni]

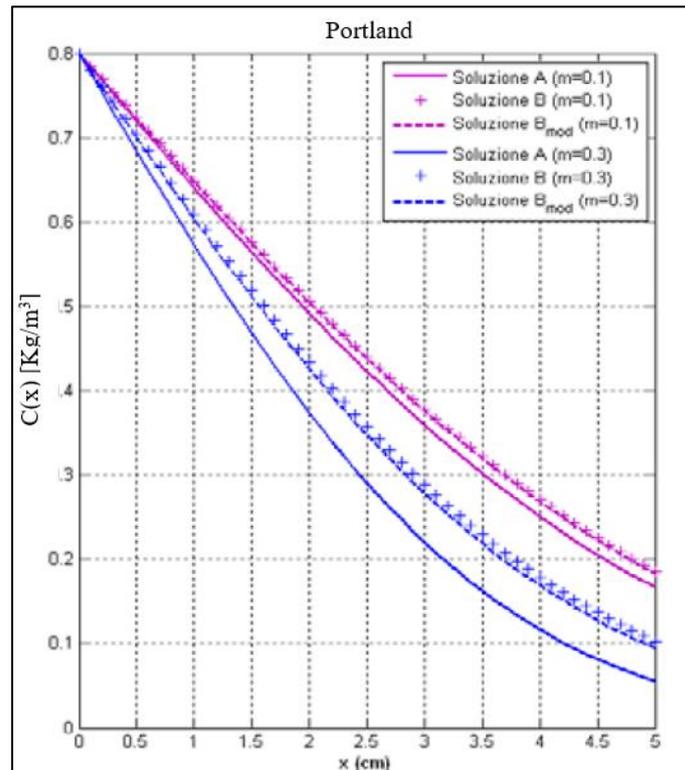


Figura 4.44 Profili di concentrazioni per cemento Portland ricavati con i tre metodi

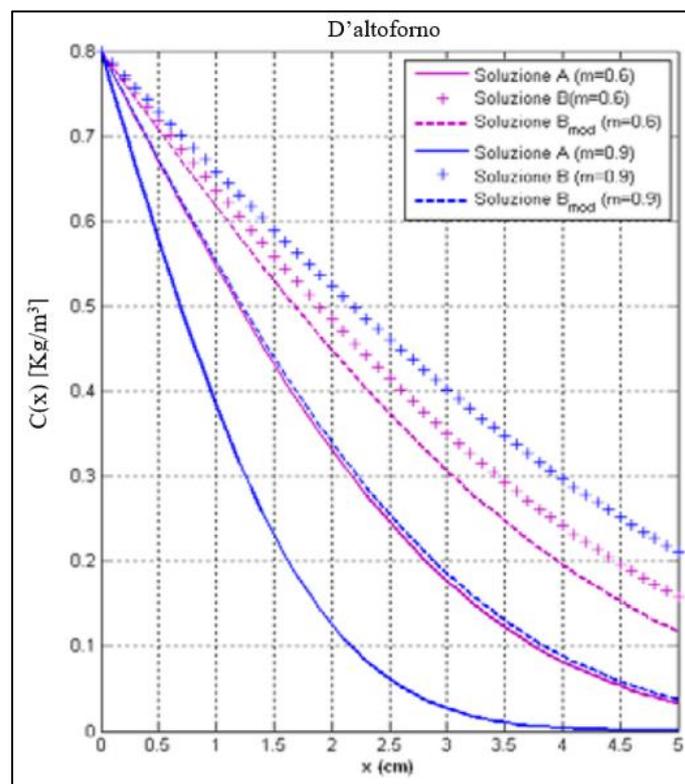
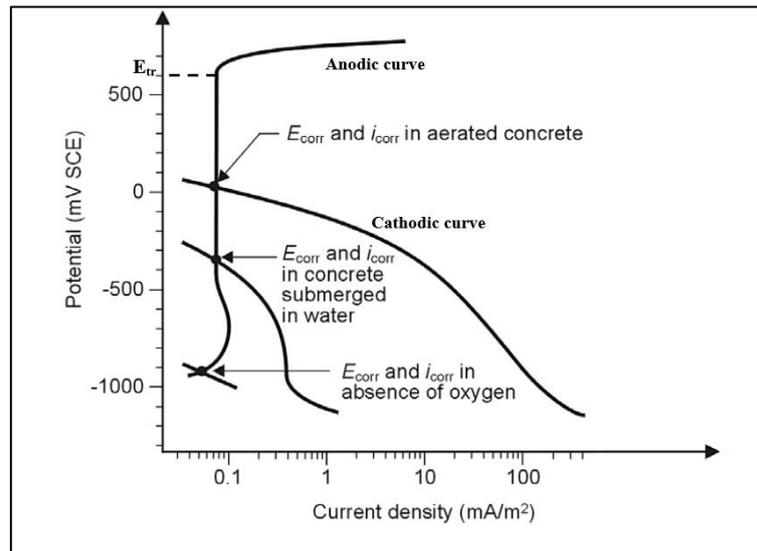


Figura 4.45 Profili di concentrazioni per cemento d'altoforno ricavati con i tre metodi

### 4.3.2 Corrosione per pitting

A differenza della corrosione derivante dai fenomeni di carbonatazione, quella per pitting varia da un tasso di pochi micrometri a 1mm/anno e può instaurarsi anche con umidità relativamente basse come ad esempio del 40% circa [1]. In condizioni standard (totale alcalinità), si definisce la curva di polarizzazione catodica e anodica mostrata in Figura 4.46.

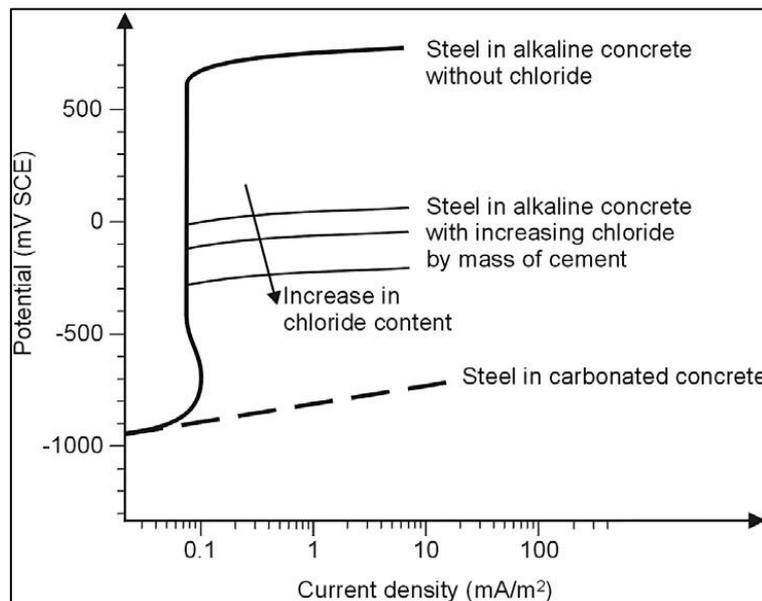


**Figura 4.46** Schematizzazione delle condizioni di corrosioni in un calcestruzzo integro [1]

In base alle condizioni di esposizione il potenziale di corrosione (intersezione della curva catodica decrescente con la curva anodica) varia e diminuisce se la struttura è totalmente immersa in quanto, la penetrazione dell'ossigeno è resa più difficile a causa dell'acqua nei pori. In queste ultime condizioni, dove il calcestruzzo è saturo e quindi l'armatura è in pieno contatto con la soluzione elettrolitica, il potenziale del ferro è quello standard ed è pari a circa 0.44 V SCE. Come si può notare dalla Figura 4.46, quando i punti di intersezione che definiscono il potenziale di corrosione ricadono nella parte verticale della curva anodica e quindi al di sotto del potenziale di transpassività ( $E_{tr} = 600$  mV SCE), la densità di corrente è molto bassa. Questo significa che non sussiste il rischio di corrosione. Infatti, il tratto verticale del diagramma appena spiegato è chiamato range di passività ( $-900 < E < 600$  mV SCE) dove, le armature sono passivate. Se il potenziale però, supera quello di transpassività, anche se il calcestruzzo è integro e quindi non carbonato e in assenza di cloruri, avviene la reazione anodica di ossidazione dell'acqua

la quale provoca un aumento della densità di corrente in quanto, la superficie delle armature si ricopre di  $O_2$  e idrogeno.

In presenza di cloruri, il pericolo di corrosione aumenta in quanto, con l'aumentare del contenuto di  $Cl^-$ , si restringe il range di passività. Si definisce infatti, il potenziale di pitting ( $E_{pit}$ ) al di sopra del quale succede ciò che succede in un calcestruzzo puro, superato il limite di  $E_{tr}$  [1] [17].



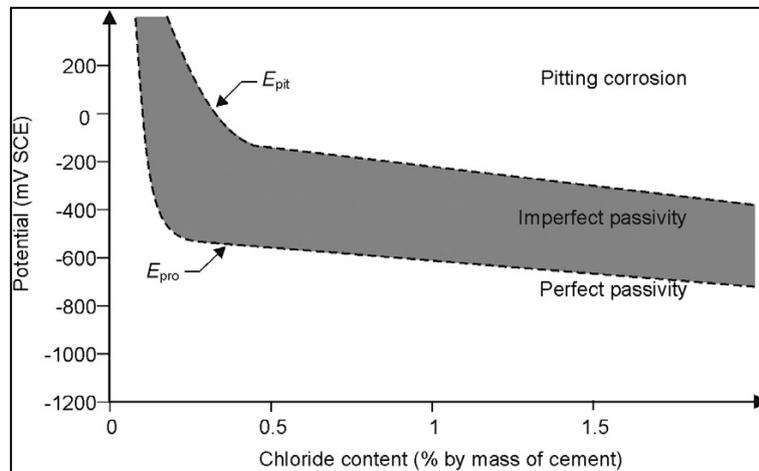
**Figura 4.47** Schematizzazione delle condizioni di corrosioni in un calcestruzzo inquinato da cloruri

Nella Figura 4.47 si può osservare come il limite del potenziale di pitting diminuisce e si può vedere anche la curva anodica relativa ad un calcestruzzo carbonatato.  $E_{pit}$  dipende anche dal PH della soluzione nei pori e dalla temperatura. Infatti, a parità di contenuto di cloruri, al diminuire del PH e all'aumentare della temperatura, il limite decresce.

Quindi, per un dato potenziale dell'acciaio, il più alto contenuto di cloruri compatibile con le condizioni di passività è il contenuto critico di cloruro (o soglia di cloruro) a tale potenziale. Ad esempio, per le strutture immerse, dove le armature hanno lavorano con dei potenziali di

-500 mV SCE circa, il livello critico di cloruri è più alto rispetto ad una struttura esposta all'atmosfera nella quale le armature hanno un potenziale di 0 mV SCE.

Una correlazione tra il potenziale delle armature e il contenuto critico di cloruri, si può osservare nel diagramma di Pedeferri rappresentato nella .



**Figura 4.48** Diagramma di Pedeferri semplificato che indica le regioni di corrosione pitting e di passività perfetta ed imperfetta in funzione del potenziale di acciaio e del contenuto di cloruro [1]

Nella zona di pitting corrosion, la corrosione dell'acciaio si può innescare e propagare, dunque l'acciaio si trova in condizione di attività. Nella zona intermedia, la corrosione non si può innescare, ma se si è già innescata in precedenza può continuare a propagarsi; tale zona è detta di passività imperfetta [29].

Nome Modello	Formulazione	Parametri
DuMaCon (2005)	$D(t) = K_g \cdot D_0 \left(\frac{t_0}{t}\right)^m$ $K_g = \exp\left[b_e \left(\frac{1}{T_{rif}} - \frac{1}{T_e}\right)\right]$	$K_g, D_0, m,$ $b_e, T_{rif}, T_e$
Costa e Appleton (1999)	$D_{app}(t) = D_1 \cdot t^{-m}$ $C_s(t) = C_1 \cdot t^n$	$D_1, C_1, m, n$
Modello alle differenze finite (2007)	$C_{i,j+1} = \frac{(C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j})}{\Delta x^2} \cdot \Delta t \cdot D_{app} + C_{i,j}$ $D_{app} = D(T) \cdot D(t) \cdot D(SD) = D_0 \cdot \left(\frac{t_0}{t}\right)^m \cdot e^{4.6(SD-1)}$ $C_{TOT} = C_0 + K_d \cdot \sqrt{D_{ac}}$ $C_{max} = C_0 + K_{dmax} \cdot \sqrt{D_{ac}}$	$D_{app}, m, K_d,$ $K_{dmax}, D_0,$ $C_0, D_{ac}, SD$
Modello di diffusione modificato (2019)	$D(t, \mu) = D(t) \cdot f(\mu)$ $D(t) = D_0 \left(\frac{t_0}{t}\right)^m$ $f(\mu) = q_e \cdot q_s \cdot q_k \cdot q_c \cdot q_{RH}(RH) \cdot q_T(T)$ $q_c = \left(\frac{C}{C_1}\right)^\alpha$ $q_T(T) = \exp\left[\frac{U}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right]$ $q_{RH}(RH) = \left[1 + \left(\frac{1 - RH}{1 - RH_c}\right)^4\right]^{-1}$	$D_0, m, q_e,$ $q_s, q_k, q_c,$ $q_{RH}, q_T, C,$ $C_1, \alpha, U, R,$ $RH, RH_c, T_0,$ $T$
Modello di diffusione preciso	$D_{t_1}^{B-mod} = D(t) = \frac{1}{(t_1 - t_{ref})} \int_{t_{ref}}^{t_1} D_{ref} \cdot \left(\frac{t_{ref}}{t}\right)^{n_{Cl}} dt$	$t_{ref}, t_1, D_{ref},$ $t_{ref}, n_{Cl}$

**Tabella 4.14** Sintesi dei modelli analizzati

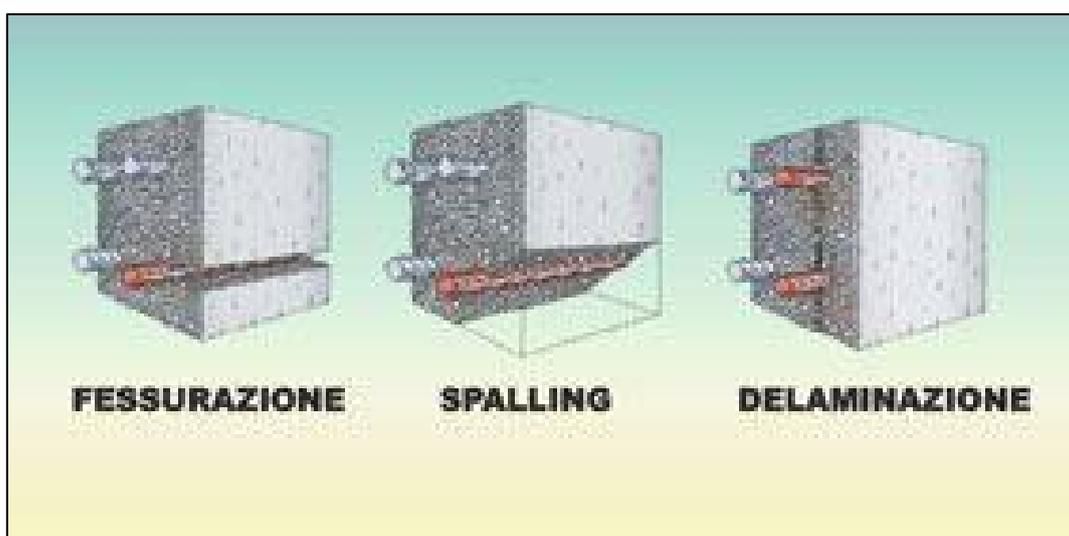


## CAPITOLO 5

### 5 Effetti della corrosione sul C.A. e C.A.P.

La corrosione delle armature nelle opere in C.A. e in C.A.P. ha delle conseguenze di diverso tipo che ne modificano i margini di sicurezza. Con l'avanzamento del fenomeno corrosivo, l'opera presenta un decadimento delle proprietà meccaniche e della duttilità a causa di una diminuzione della sezione resistente delle barre di armatura rispetto a quella di progetto (la corrosione per pitting crea delle cavità puntuali sulle barre diminuendo la loro sezione) e una perdita di aderenza acciaio/calcestruzzo dovuta ai fenomeni espansivi degli ossidi, che provoca prima la fessurazione e poi l'espulsione del copriferro (spalling) puntualmente o la delaminazione come mostrato in Figura 5.1 [30] [31].

Particolare attenzione urge concedere alle strutture in calcestruzzo precompresso sia a cavi pre-tesi che a cavi post-tesi. Per quanto riguarda le prime, la corrosione può avere inizio a causa della carbonatazione o della penetrazione di cloruri mentre, per le seconde, può originarsi a causa di una malfatta iniezione della guaina. Gli acciaio da precompressione alto resistenziali, avendo poca tenacità a frattura, rendono pericolose le possibili conseguenze dell'attacco corrosivo. Infatti, come è noto dalla meccanica della frattura, si potrebbe assistere ad una propagazione instabile di una cricca (ad esempio un pit) che porta ad una rottura fragile dell'elemento.



**Figura 5.1** Danneggiamento progressivo per fessurazione, spalling e delaminazione

La corrosione può provocare vari fenomeni sia lato acciaio che lato calcestruzzo. Infatti, a causa del fenomeno corrosivo, l'armatura è soggetta ad una diminuzione della sua sezione con conseguente abbassamento del livello di duttilità, della resistenza a rottura statica ma anche a fatica. Il calcestruzzo invece, a causa dell'espansione dei prodotti di corrosione, si fessura con conseguente perdita di aderenza tra acciaio e matrice cementizia. Inoltre, si ha il problema del distacco di pezzi/blocchi di calcestruzzo e un aumento della velocità di corrosione.

## 5.1 Perdita sezione trasversale delle armature

Diversi sono i modelli che permettono di modellare la corrosione delle armature, in questa tesi ne verranno trattati alcuni che riguardano sia il C.A che il C.A.P.

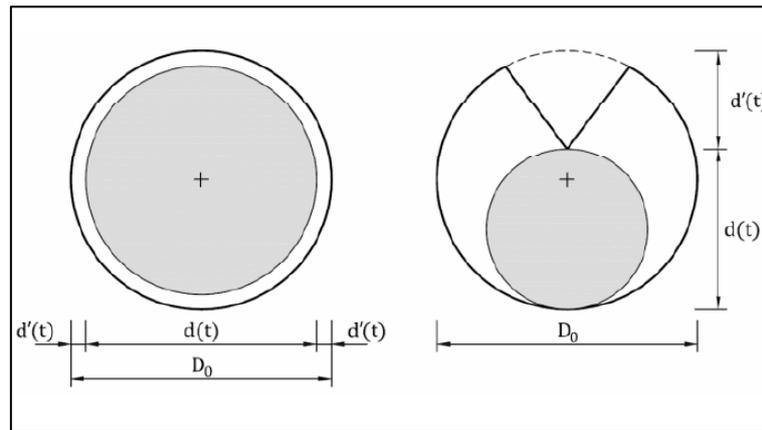
### 5.1.1 Armatura ordinaria [13]

Per porre in relazione la perdita di sezione resistente delle armature e la corrosione può essere adottato il modello RILEM che viene mostrato con la formula (29) [13].

$$A_s(t) = \begin{cases} \frac{N_s \cdot \pi \cdot D_0^2}{4} & \text{per } t \leq t_0 \\ \frac{N_s \cdot \pi \cdot [D_0 - n \cdot d'(t)]^2}{4} & \text{per } t > t_0 \end{cases} \quad (49)$$

Dove:

- $t_0$ [anni] è il tempo di innesco della corrosione;
- $A_s(t)$  [mm<sup>2</sup>] è l'area della sezione resistente dell'armatura;
- $D_0$ [mm] è il diametro iniziale dell'armatura;
- $d'(t)$  [mm] è la profondità della corrosione nell'armatura;
- $N_s$  [-] è il numero di barre di cui è composta l'armatura in esame;
- $n$  [-] è un parametro che tiene conto della possibilità di un attacco corrosivo da uno solo dei lati dell'armatura o da entrambi e può valere 1 o 2;



**Figura 5.2** Geometria della corrosione della barra di armatura: attacco corrosivo uniforme (sinistra), attacco corrosivo da un solo lato (destra).

Col passare del tempo, il diametro dell'armatura diminuisce di una quantità che è definita dalla legge di Faraday (30).

$$d'(t) = 0.0116 \cdot i_{\text{corr}} (t - t_0) \quad (50)$$

Dove:

- $i_{\text{corr}}$  [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ] è la densità di corrente;
- $t$ [anni] è l'istante in cui si vuole calcolare il nuovo diametro;
- 0.0116 è un fattore che permette di convertire [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ] in [ $\mu\text{m}/\text{anno}$ ];

### 5.1.2 Armatura da precompressione [13]

In generale, l'area resistente di un trefolo o di un cavo da precompressione è molto inferiore a quella di una barra da armatura ordinaria. Anche il livello tensionale, nell'armatura da precompressione è molto più rilevante rispetto a quello presente nell'armatura ordinaria. Detto ciò, una diminuzione di area resistente in un trefolo, potrebbe portare a delle rotture con conseguenze catastrofiche e talvolta di tipo fragile.

Bisogna premettere anche che, la corrosione per pitting, rispetto ad una corrosione generalizzata, avanzerebbe molto più profondamente. Per questo è utile introdurre un coefficiente di pitting definito come segue:

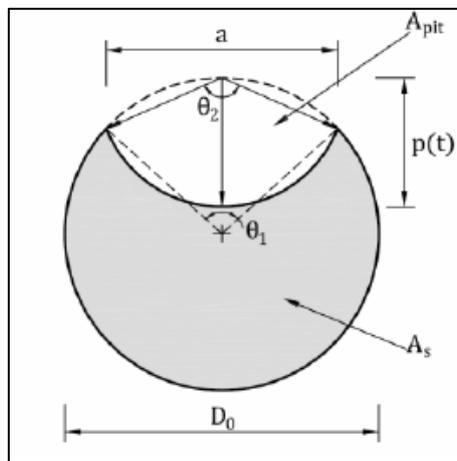
$$\alpha = \frac{p_{\text{max}}}{p_{\text{av}}} \quad (51)$$

Dove:

- $p_{\max}$  è la profondità massima raggiunta dal pit;
- $p_{av} = d'(t)$  è la profondità raggiunta dalla corrosione generalizzata;

Il fattore di pitting può assumere vari valori in funzione del modo in cui esso può essere calcolato. Alcuni autori propongono valori compresi tra 4 e 10.

Gli attacchi per pitting possono presentarsi con varie forme geometriche. Per semplicità in questo momento viene esaminata una geometria semisferica come mostrato in Figura 5.3.



**Figura 5.3 Geometria della corrosione localizzata della barra di armatura da precompressa**  
(Adattato da Val et al., 1998).

Considerando questa geometria di corrosione, attraverso le seguenti relazioni si può calcolare l'area resistente finale.

$$p(t) = \alpha \cdot d'(t) \quad (52)$$

Dove:

- $d'(t)$  [mm] è la profondità della corrosione nell'armatura;

$$a(t) = 2 \cdot p(t) \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{p(t)}{D_0}\right)^2} \quad (53)$$

$$\vartheta_1(t) = 2 \cdot \arcsin\left(\frac{a(t)}{D_0}\right) \quad (54)$$

$$\vartheta_2(t) = 2 \cdot \arcsin\left(\frac{a(t)}{2 \cdot p(t)}\right) \quad (55)$$

$$A_1(t) = 0.5 \cdot \left[ \vartheta_1(t) \cdot \left(\frac{D_0}{2}\right)^2 - a(t) \cdot \left| \frac{D_0}{2} - \frac{p(t)^2}{D_0} \right| \right] \quad (56)$$

$$A_2(t) = 0.5 \cdot \left[ \vartheta_2(t) \cdot p(t)^2 - a(t) \cdot \frac{p(t)^2}{D_0} \right] \quad (57)$$

$$A_{\text{pit}}(t) = \begin{cases} A_1(t) + A_2(t) & \text{se } p(t) < \frac{D_0}{\sqrt{2}} \\ \frac{\pi \cdot D_0^2}{4} - A_1(t) + A_2(t) & \text{se } \frac{D_0}{\sqrt{2}} < p(t) \leq D_0 \\ \frac{\pi \cdot D_0^2}{4} & \text{se } p(t) > D_0 \end{cases} \quad (58)$$

$$A_s(t) = \frac{\pi \cdot D_0^2}{4} - A_{\text{pit}}(t) \quad (59)$$

## 5.2 Velocità di corrosione [32]

In questo paragrafo vengono raccolti alcuni modelli predittivi che descrivono la velocità di corrente.

Gli autori dell'articolo [32], propongono una raccolta vasta di modelli, consigliando alcune correzioni che sarebbe bene apportare per la valutazione della velocità di corrosione. Tutti i modelli da loro esaminati hanno dei deficit (ad esempio non considerano la variabilità nel tempo della densità di corrosione). Per ulteriori dettagli, si faccia riferimento al suddetto articolo.

Si prosegue ora elencando alcuni dei tanti modelli.

### 5.2.1 Modello di Vu and Stewart (2000) [33]

Tale modello è basato sull'assunzione/limitazione che, la reazione catodica dell'ossigeno sia quella predominante (es. nelle strutture protette catodicamente). Questo si traduce dicendo che, la disponibilità di ossigeno aumentando con la temperatura e con l'umidità relativa gioca un ruolo primario. Questo assunto è giustificato dal tipo di ambiente investigato (Australia, US, Europa e Asia con UR > 70%).

Vu and Stewart propongono allora, per UR > 75% e T = 20° C, la seguente espressione (60) per il calcolo della densità di corrente, la quale è funzione anche del rapporto a/c e della profondità del copriferro.

$$i_{\text{cor}}(t_p) = i_{\text{cor}}^{(1)} \cdot 0.85 \cdot (t - t_i)^{-0.29} \quad (60)$$

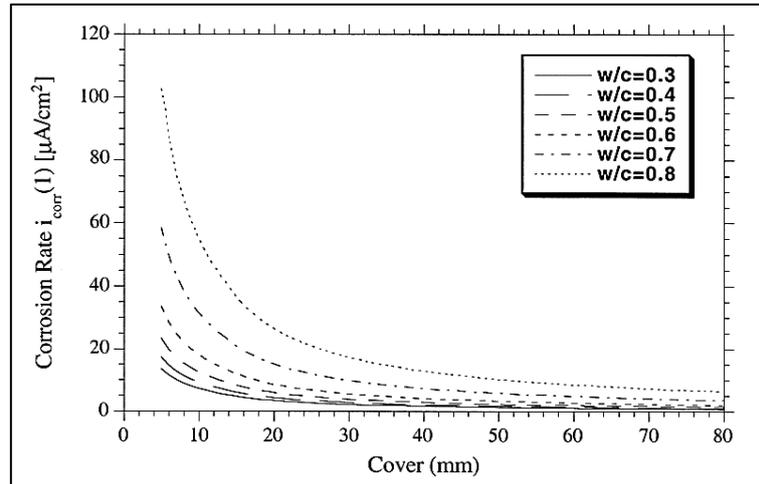
$$i_{\text{cor}}^{(1)} = \frac{37.8(1 - a/c)^{-1.64}}{c} \quad (61)$$

Dove:

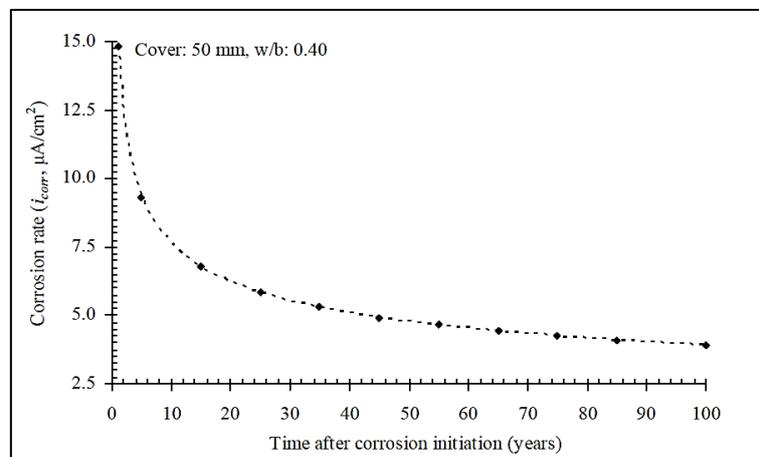
- $i_{\text{cor}}^{(1)}$  è la densità di corrente all'istante in cui la corrosione inizia a propagarsi ovvero ( $t_i$ ) [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ];
- $c$  è la profondità del copriferro [cm];
- $a/c$  è il rapporto acqua cemento [%];
- $t$  è l'istante in cui si vuole predire la densità di corrente;

- $t_i$  è l'istante di inizializzazione della corrosione;

Nella Figura 5.4 viene mostrato una simulazione al variare del rapporto a/c, svolta tramite l'equazione (61) dell'intensità di corrente  $i_{cor}^{(1)}$  in funzione dell'ampiezza del copriferro.



**Figura 5.4** Influenza del rapporto a/c e della profondità del copriferro sul tasso di corrosione



**Figura 5.5** Variazione nel tempo per  $t > t_i$  dell'intensità di corrente predetta

Il decremento nel tempo della velocità di corrosione può essere giustificato dal fatto che, la ruggine formandosi, protegge sempre più l'armatura dai cloruri, rallentandone la velocità di diffusione.

Una volta nota l'intensità di corrente, con la seguente relazione si può stimare la profondità media radiale della corrosione.

$$d'(t) = 0.0116 \cdot i_{\text{cor}}(t_p) \cdot (t - t_i) \quad (62)$$

### 5.2.2 Modello Dura Crete (2000)

Il modello Dura Crete propone la seguente relazione per il calcolo della velocità di corrosione:

$$v = \frac{m_0}{\rho} \cdot \alpha \cdot F_{\text{cl}} \quad (63)$$

Dove:

- $m_0$  è una costante e vale  $882 \left[ \frac{\mu\text{m}\Omega\text{m}}{\text{anno}} \right]$ ;
- $\alpha$  è il fattore di pitting;
- $F_{\text{cl}}$  è un fattore che tiene conto del contenuto di cloruri;
- $\rho$  è la resistività del calcestruzzo  $[\Omega\text{m}]$ ;

Dalla relazione appena descritta si può osservare una proporzionalità inversa tra resistività e velocità di corrosione. Intuitivamente infatti, la resistività è una caratteristica che si oppone al passaggio della corrente.

Sempre nello stesso modello è proposta una relazione per il calcolo della resistività.

$$\rho(t) = \rho_0 \cdot \left( \frac{t_{\text{idr}}}{t_0} \right)^n \cdot K_{\text{c,res}} \cdot K_{\text{T,res}} \cdot K_{\text{RH,res}} \cdot K_{\text{cl,res}} \quad (64)$$

Dove:

- $\rho_0$  è la resistività del calcestruzzo all'istante  $t_0 = 28$ giorni  $[\Omega\text{m}]$ ;
- $t_{\text{idr}}$  è il tempo di idratazione;
- $n$  è un fattore che tiene conto dell'effetto della stagionatura su  $\rho_0$ ;
- $K_{\text{c,res}}$  è un fattore di maturazione ed è solitamente assunto unitario;
- $K_{\text{RH,res}}$  è un fattore dipendente dall'umidità relativa;
- $K_{\text{cl,res}}$  è un fattore che dipende dal contenuto di cloruri;

- $K_{T,res}$  è un fattore che tiene conto della temperatura. Nella formula,  $k$  è il fattore di temperatura e  $T^{\circ}\text{C}$  è la temperatura;

$$K_{T,res} = \frac{1}{1 + K \cdot (T - 20)} \quad (65)$$

La profondità media radiale della corrosione, in questo caso, può essere calcolata come segue:

$$d'(t) = v \cdot w_t \cdot (t - t_1) \quad (66)$$

Dove:

- $t_1$  è il tempo di innesco della corrosione;
- $w_t$  è un parametro che indica in quale percentuale durante l'anno le condizioni atmosferiche sono tali da favorire la corrosione;

Tutti i fattori elencati sopra, possono essere dedotti da tabelle fornite in base alle condizioni di esposizioni ambientali e riportano i valori medi e/o caratteristici.

Variabile $w_t$		Variabile K	
Condizione	Valore ( $\mu$ )	Condizione	Valore (k)
Secco	0.00	Temperatura sotto i 20°C	0.025 °C <sup>-1</sup>
Riparata, umidità moderata	0.50	Temperatura sopra i 20°C	0.073 °C <sup>-1</sup>
Esposta	0.75		
bagnato	1.00		
Variabile $\alpha$		Variabile $K_{RH,res}$	
Condizione	Valore ( $\mu$ )	Condizione	Valore (k)
Bassa presenza di cloruri	2.0	Esposta	14.4
Alta presenza di cloruri	9.28	50% RH	7.58
		65% RH	6.45
		80% RH	3.18
		90% RH	1.08
		Sommersa	1.00
Variabile $F_{cl}$		Variabile $K_{cl,res}$	
Condizione	Valore (k)	Condizione	Valore (k)
Bassa presenza di cloruri	1.00	Bassa presenza di cloruri	1.00
Alta presenza di cloruri	2.63	Alta presenza di cloruri	0.72

**Tabella 5.1** Parametri utilizzati nel modello Dura Crete



Il problema principale in un approccio di questo tipo, che cerca di tenere conto di tutti i fattori che influenzano la velocità di corrosione, è la scelta dei parametri da utilizzare in relazione alla struttura che si vuole studiare ed all'ambiente a cui si prevede sia esposta. Però, essendo un approccio probabilistico consente di tener conto dell'incertezza relativa alla valutazione di questi parametri.

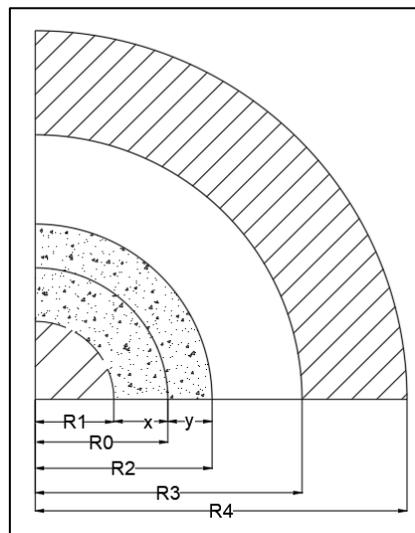
## 5.3 Modelli di danno per la fessurazione

Prima di studiare gli effetti che la corrosione delle barre di armatura hanno sul comportamento degli elementi in CA e CAP, bisogna definire quello che è il modello di danno. In letteratura, molti sono i modelli di danno proposti e ognuno descrive come il prodotto della corrosione induce alla fessurazione.

Di seguito si riportano alcuni modelli proposti in letteratura con annessa una breve descrizione.

### 5.3.1 Modello di A. Bossio et al. (2013) [30]

A. Bossio et al. Propongo un modello che mette in relazione la quantità di barra consumatosi affinché si verifichi la fessurazione del copriferro e, una volta creatasi la fessura, correlare la sua ampiezza al consumo di barra, al fine di ricavare la riduzione dell'area della sezione trasversale delle barre. Il loro modello è costituito da cilindri concentrici volti a descrivere una porzione di calcestruzzo armato come mostrato in Figura 5.6.



**Figura 5.6** Modello di danno nelle condizioni iniziali

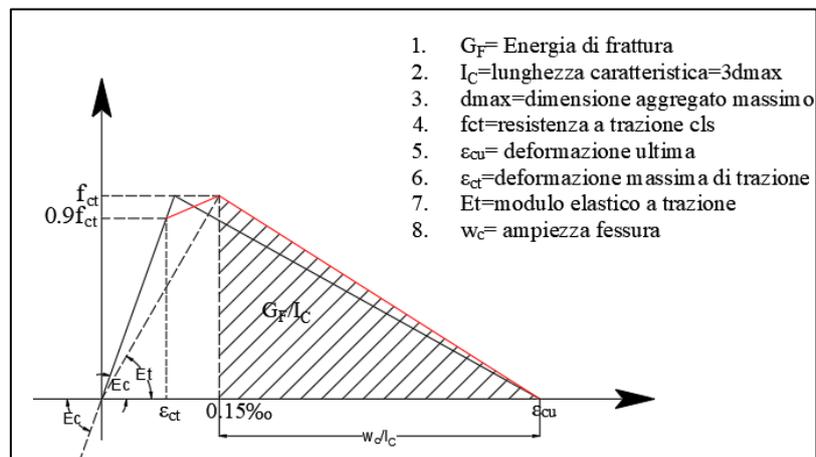
Nella Figura 5.6 i vari strati identificano vari materiali come spiegato nei punti successivi:

- barra d'armatura integra di raggio  $R_0$ ;

- barra d'armatura consumata di raggio  $R_1$ ;
- $x$  è il consumo della barra;
- $y$  è strato di ossido formatosi;
- stato di ossido totale di spessore  $x+y$  o  $R_2-R_1$ ;
- strato di calcestruzzo fessurato nelle condizioni iniziali di spessore  $R_3-R_2$ ;
- strato di calcestruzzo integro che verrà interessato dalla fessurazione di spessore  $R_4-R_3$ ;

Per procedere con la vera e propria modellazione meccanica, bisogna definire i parametri del modello seppur in forma semplificata.

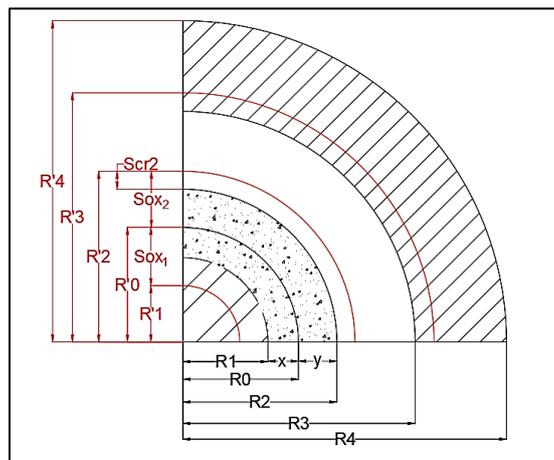
Ad esempio, si assume un legame costitutivo del calcestruzzo in trazione con forma bilineare come mostrato Figura 5.7 (First Complete Draft of Model Code 2010). Nella **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** sono raccolti invece, alcune caratteristiche del calcestruzzo in accordo col MC10.



**Figura 5.7** Diagramma del modello di Energia di Fattura, GF

Il modello numerico qui descritto, si propone di studiare la propagazione della fessura dal suo innesco, all'interfaccia tra ossido e calcestruzzo, fino al raggiungimento dell'intera fessura dell'intero elemento in conglomerato cementizio. All'istante di innesco della fessura, la corona di calcestruzzo già fessurato non è presente per cui, con riferimento alla Figura 5.6,  $R_2=R_3$ .

La modellazione si basa su equazioni di equilibrio e congruenza come mostrato nel seguito facendo riferimento alla Figura 5.8 dove ad un istante  $t_1$ , già una parte di ossido si è formata, parte di barra d'armatura si è consumata e la corona di calcestruzzo fessurato si è già creta. Nella medesima figura viene mostrata la situazione ad un istante  $t_2 > t_1$  dove la corona di calcestruzzo fessurato si è espansa e ha subito spostamenti per mezzo delle pressioni che l'ossido, espandendosi, produce. Il volume di ossido che si forma è più grande del volume di acciaio consumato e per questo si definisce il fattore  $n$ , rapporto tra i due che può assumere valori compresi tra 2 e 6.



**Figura 5.8** Quadro fessurativo all'istante  $t_1$  (in nero) e ad un istante successivo  $t_2$  (in rosso)

Di seguito vengono riportate le diverse equazioni:

$$R_0 = R_1 + x \quad (67)$$

$$R_2 - R_1 = x + y \quad (68)$$

$$n = \frac{\pi \cdot (x + y) \cdot (2 \cdot R_1 + x + y)}{(2 \cdot \pi \cdot R_0 - \pi \cdot x^2)} \quad (69)$$

$$Scr2(t_2) = Sox2(t_2) - y \quad (70)$$

$$S_{ox1}(t_2) = S_{steel} \quad (71)$$

L'equazione (67) di equilibrio, mette in relazione il raggio iniziale dell'armatura con il consumo della stessa. L'equazione di equilibrio (68) definisce lo spessore di ossido che si forma dopo l'espansione dello stesso e il consumo di barra. L'equazione di equilibrio (69) mette in relazione attraverso il coefficiente di espansione, il volume di barra consumata con il volume di ossido prodotto. L'equazione (70) invece, è un'equazione di congruenza di spostamenti che avvengono all'istante  $t_2$  all'interfaccia tra strato esterno di ossido e corona di calcestruzzo fessurato come mostrato in Figura 5.8. All'istante  $t_1$  infatti, l'ossido si sposta di  $y$  rispetto alla sua posizione iniziale (raggio  $R_0$ ) insieme alla corona di calcestruzzo fessurato. All'istante  $t_2$ , lo strato di ossido si sposta ancora espandendosi di una quantità pari  $S_{ox2}$ . A questo punto, anche la corona di calcestruzzo si sarà spostata rispetto alla sua posizione nell'istante  $t_1$ . L'equazione (71), anch'essa di congruenza, esprime il fatto che, all'istante  $t_2$ , l'ossido si sposterà verso l'interno e il suo spostamento è uguale a quello della barra che man mano si consuma.

Un'altra equazione può essere scritta, ed è sull'equilibrio della corona di calcestruzzo fessurato che è soggetta ad una pressione data dall'ossido che si espande verso l'esterno e ad una pressione di contatto con la corona di cls integro. L'equazione (72) appena descritta è già integrata nello spessore della corona di cls fessurato.

$$q_2 \cdot R_2 - q_3 \cdot R_3 = \int_{R_2}^{R_3} \sigma(R) dR = \sigma_{\theta} \left[ -R_2 + R_3 + \frac{(R_2 - R_3)(\epsilon_{ct} \cdot R_2 + S_{cr2})}{2 \cdot (\epsilon_{ct} - \epsilon_{cu}) \cdot R_2} \right] \quad (72)$$

Dove le tensioni circonferenziali di trazione vengono valutate in questo modo:

$$\sigma_{\theta} = \frac{q_3(R_3^2 + R_4^2)}{R_4^2 - R_3^2} \quad (73)$$

Quest'ultima deve essere sempre pari alla resistenza a trazione del calcestruzzo all'interfaccia di superficie  $R_3$ .

L'ultima equazione che viene scritta, definisce la deformabilità dello strato di calcestruzzo fessurato caricato dalle pressioni radiali  $q_2$  e  $q_3$ .

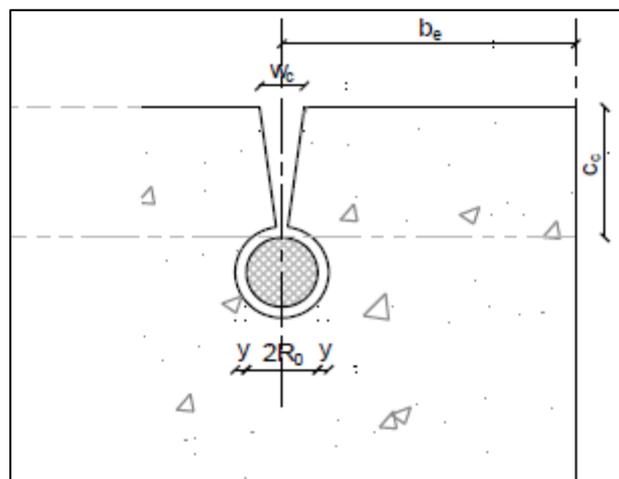
$$\text{Scr3} - \text{Scr2} = \frac{(q_2 + q_3)(R_3 - R_2)}{2 \cdot E_c} \quad (74)$$

Bisogna chiarire che, il calcestruzzo fessurato è stato modellato come puntoni tra le fessure radiali.

Una volta noti gli spostamenti incogniti che possono essere trovati con le espressioni fornite da Lignola et al.(2008) [34],  $R_0$ ,  $R_4$ ,  $n$  e le caratteristiche meccaniche dei materiali in gioco, per un dato valore di propagazione della fessura, si può calcolare la quantità di barra persa.

Una volta che, l'intero copriferro è compromesso a causa della fessurazione, è possibile continuare a mettere in relazione il consumo di barra con l'incremento della apertura della fessura  $w_c$  per armature di spigolo.

Anche questa volta bisogna definire i parametri geometri dell'elemento analizzato come mostrato in Figura 5.9.



**Figura 5.9** Parametri geometrici

Nota l'ampiezza della fessura, il valore del copriferro (misurabili in situ) e il diametro della barra, mediante interpolazione lineare dei risultati derivanti da un'analisi FEM si può ricavare il valore di ossido formatosi  $y$ , come mostra l'equazione (75).

$$\frac{w_c}{y} = \left( \frac{34 + 3.6 \cdot C_c}{50} \right) \cdot C_c \cdot b_e^{(0.6 - 0.39 \cdot \ln C_c)} \quad (75)$$

Quando oramai  $y$  è nota, si può calcolare il valore  $x$ , ovvero il consumo di armatura, tramite l'equazione (76).

$$y = \sqrt{(R_0 - x)^2 \cdot (1 - n) + n \cdot R_0^2} - R_0 \quad (76)$$

Per tener conto della non linearità del calcestruzzo in compressione, dal momento che quest'ultimo di plasticizza, sono state ricavate fittando i dati, le seguenti leggi che forniscono dei risultati più cautelativi e che non sottostimano i parametri in gioco.

$$\frac{y_{\text{lineare}}}{y_{\text{non lineare}}} = (w_c + 1)^{\left( \frac{363 + 1.5 \cdot C_c}{10000} \right)} \quad (77)$$

Dove:

- $C_c$  è lo spessore del copriferro [mm];
- $w_c$  è l'ampiezza della fessure [mm];
- $y_{\text{non lineare}}$  è lo spessore dello strato di ossido nel caso di simulazione FEM non-lineare [ $\mu\text{m}$ ];
- $y_{\text{lineare}}$  è lo spessore dello strato di ossido nel caso di simulazione FEM lineare [ $\mu\text{m}$ ];

Nell'articolo [30], possono essere trovati dettagli più chiari sulla modellazione che non è scopo di questa tesi.

### 5.3.2 Modello di El Maaddawy [35]

Il presente modello considerando l'armatura circondata dal calcestruzzo, dove quest'ultimo si comporta come un cilindro elastico a parete sottile, propone una formulazione per predire il tempo necessario affinché il calcestruzzo si fessuri. Altro concetto importante introdotto è quello che, l'ossido prima che generi delle pressioni sul calcestruzzo non fessurato, debba saturare uno strato poroso.

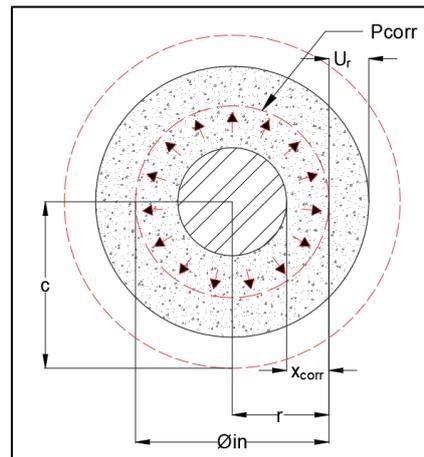
$$t_{cr} = \left[ \frac{7117.5 \cdot (d + 2\delta_0)(1 + \Psi + \nu)}{i \cdot E_{ef}} \right] \cdot \left[ \frac{2cf_{ct}}{d} + \frac{2\delta_0 E_{ef}}{(d + 2\delta_0)(1 + \Psi + \nu)} \right] \quad (78)$$

Dove:

- $d$  è il diametro dell'armatura;
- $\delta_0$  è lo spessore dello strato poroso;
- $\nu$  è il coefficiente di Poisson;
- $i$  è l'intensità di corrente;
- $E_{ef}$  è il modulo elastico effettivo del calcestruzzo;
- $c$  è lo spessore del copriferro;
- $f_{ct}$  è la resistenza a trazione del calcestruzzo;
- $\Psi$  è un parametro che tiene conto del copriferro, dell'armatura e dello strato poroso;

### 5.3.3 Modello di Imperatore et al. [35] [36]

Il modello proposto da Imperatore et al. (2014) studia la relazione che sussiste tra pressione prodotta dall'espansione dell'ossido e il livello di degrado, per mezzo della teoria modificata di un cilindro a pareti spesse per tenere in conto la non linearità del calcestruzzo.



**Figura 5.10** Cilindro a parete spessa non fessurata

In assenza di forze esterne e di fessure, durante il processo di corrosione l'ossido occupa un dato volume. Si può, così, scrivere un'equazione di equilibrio tra volume di ossido formatosi e volume di barra consumata.

$$\alpha_1 \cdot \pi \cdot (\phi_{in} x_{corr} - x_{corr}^2) = \pi(\phi_{in} U_r - U_r^2) + \pi(\phi_{in} x_{corr} - x_{corr}^2) \quad (79)$$

Dove:

- $\phi_{in}$  è diametro iniziale della barra;
- $\alpha_1$  è un fattore che tiene conto dell'espansione dei prodotti di corrosione;

- $U_r$  è lo spostamento radiale dovuto all'espansione dei prodotti di corrosione e quindi ad una pressione che in campo elastico può essere valutata come segue:

$$P_{\text{corr}} = E_c \varepsilon \left[ \left( \frac{c^2 + r^2}{c^2 - r^2} + \nu \right)^{-1} \right] \quad (80)$$

- $E_c$  modulo elastico del calcestruzzo;
  - $\nu$  è il coefficiente di Poisson (trascurabile secondo gli autori);
  - $c$  è lo spessore del copriferro;
  - $r$  è il raggio iniziale della barra di armatura;
  - $\varepsilon$  è la deformazione circonferenziale (può essere vista come deformazione radiale della corona di ossido);
- $x_{\text{corr}}$  è a quantità di barra consumata;

In campo elastico si può quindi scrivere la seguente relazione:

$$x_{\text{corr}} = \frac{\Phi_{\text{in}}}{2} - \sqrt{\frac{\Phi_{\text{in}}^2}{4} - \frac{U_r^2 + \Phi_{\text{in}} U_r}{\alpha_1 - 1}} \quad (81)$$

Avvenuta la fessurazione, nella formula (81) per tener conto della diffusione della corrosione, viene preso in considerazione un certo numero di fessure di ampiezza media  $w_m$  e lunghezza media  $l_{\text{cr}}$ .

$$x_{\text{corr}} = \frac{\Phi_{\text{in}}}{2} - \sqrt{\frac{\Phi_{\text{in}}^2}{4} - \frac{U_r^2 + \Phi_{\text{in}} U_r + n w_m l_{\text{cr}} / \pi}{\alpha_1 - 1}} \quad (82)$$

Anche in questo caso si può definire una pressione dipendente dagli spostamenti radiali, in uno stato parzialmente fessurato (83) o totalmente fessurato (84).

$$P_{\text{corr,fess.parz.}} = \frac{r_{\text{cr}}}{r} f_{\text{ct}} \left( \frac{c^2 - r_{\text{cr}}^2}{c^2 + r_{\text{cr}}^2} \right) + f_{\text{ct}} \left[ \alpha_1 r \frac{\pi \varepsilon_{\text{ct}}}{n w_0} \left( \frac{r_{\text{cr}}}{r} - 1 \right)^2 + \left( \frac{r_{\text{cr}}}{r} - 1 \right) \right] \quad (83)$$

$$P_{\text{corr,fess.tot.}} = f_{\text{ct}} \left[ \left( a_i \frac{2\pi \epsilon_{\text{ct}} r_{\text{cr}}}{n w_0} + b_i \right) \left( \frac{C}{r} - 1 \right) + a_i \frac{\pi \epsilon_{\text{ct}} r_{\text{cr}}}{n w_0} \left[ \left( \frac{C}{r} \right)^2 - 1 \right] \right] \quad (84)$$

Dove:

- $r_{\text{cr}}$  è il raggio critico che separa la corona di calcestruzzo fessurato da quello integro;
- I parametri  $a$  e  $b$  sono caratteristici della legge costitutiva post critica del calcestruzzo in trazione come mostrato nella figura seguente.
- $w_0$  è l'apertura della fessura ultima quanto non sussiste più la forza di coesione;
- $n$  è il numero delle fessure;

Il valore di  $P_{\text{corr,fess.parz.}}$  e di  $x_{\text{corr}}$  sono ottenuti facendo variare il raggio critico tra  $\phi_{\text{in}}$  e  $c$ .

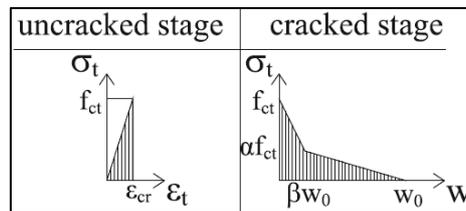


Figura 5.11 Legame costitutivo in trazione del calcestruzzo

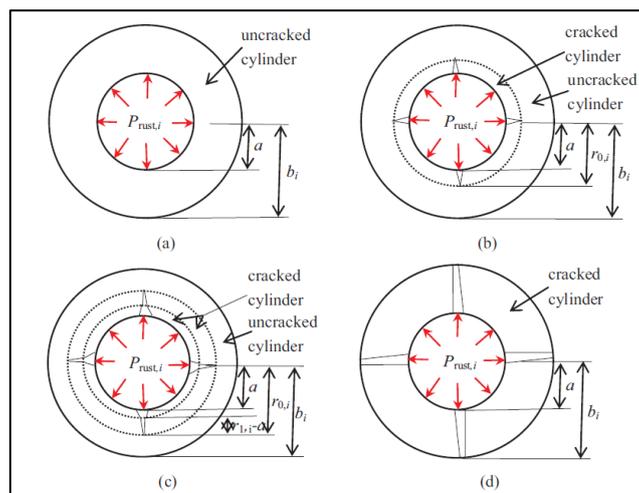


Figura 5.12 Stato non fessurato, stato parzialmente fessurato e stato totalmente fessurato [37]

## 5.4 Effetto della corrosione sull'aderenza [36]

Secondo Imperatore et al. [36] (2014), quando la barra d'armatura è soggetta a corrosione e su di essa non è applicata nessuna forza assiale (Pull-out), a causa della formazione dell'ossido che genera una pressione radiale, verrà prodotto uno spostamento radiale ( $U_{rs,corr}$ ) sulla frontiera acciaio/calcestruzzo. D'altro canto, se non vi è presenza di corrosione, una forza di trazione applicata alla barra, produrrà anch'essa una pressione radiale per mezzo delle forze tangenziali che nascono tra superficie rugosa del calcestruzzo e superficie della barra medesima. Anche questa pressione radiale darà vita una dilatazione del calcestruzzo a contatto con la barra e quindi uno spostamento radiale ( $U_{rs,nc}$ ).

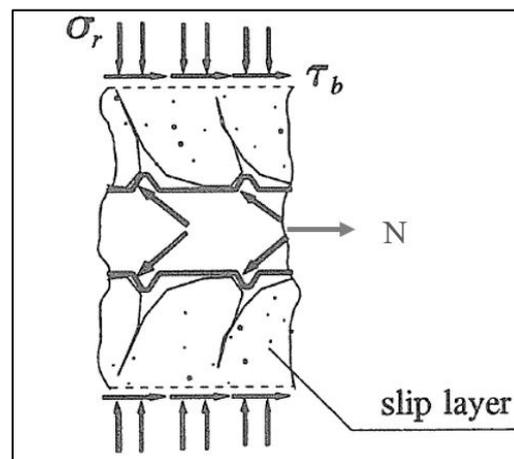


Figura 5.13 Modello di aderenza: pressione radiale e tangenziale dovute ad N

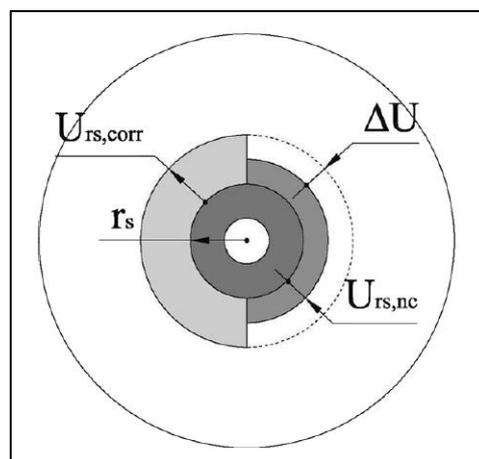


Figura 5.14 Spostamenti radiali dovuti alla corrosione ( $U_{rs,corr}$ ) e all'azione dell'aderenza ( $U_{rs,nc}$ )

Quando la forza di pull-out e la corrosione agiscono insieme, gli spostamenti radiali di entrambi, si sommano. Tenendo conto che  $U_{rs,corr} > U_{rs,nc}$ , l'ossido può espandersi in uno spazio maggiore definito da  $\Delta U = (U_{rs,corr} - U_{rs,nc})$ . Quindi, la pressione da esso esercitata diminuirà.

La perdita di pressione può essere definita come segue:

$$\Delta p = \Delta U \cdot K \quad (85)$$

Dove  $K$  è la rigidezza secante della curva spostamenti/pressioni radiali per un certo livello di corrosione fissato ed è definita come segue:

$$K = \frac{p_{corr}}{U_{rs,corr}} \quad (86)$$

Infine, per un certo valore di corrosione, si può calcolare la tensione radiale totale come segue:

$$\sigma_{rad} = p_{r,nc} + p_{r,corr} - \Delta p \quad (87)$$

Dove:

- $p_{r,nc}$  è la pressione radiale in assenza di corrosione;
- $p_{r,corr}$  è la pressione radiale esercitata dai prodotti di corrosione;

A questo punto, con la teoria di Coulomb, si può definire la forza di attrito come mostrato nell'equazione successiva:

$$\tau = \sigma_{rad} \cdot \operatorname{tg}\varphi + c \quad (88)$$

Per tenere conto della corrosione nel coefficiente di attrito, secondo Coronelli si può utilizzare una relazione lineare:

$$\mu = \operatorname{tg}\varphi = 0.37 - 0.26(x - x_{cr}) \quad (89)$$

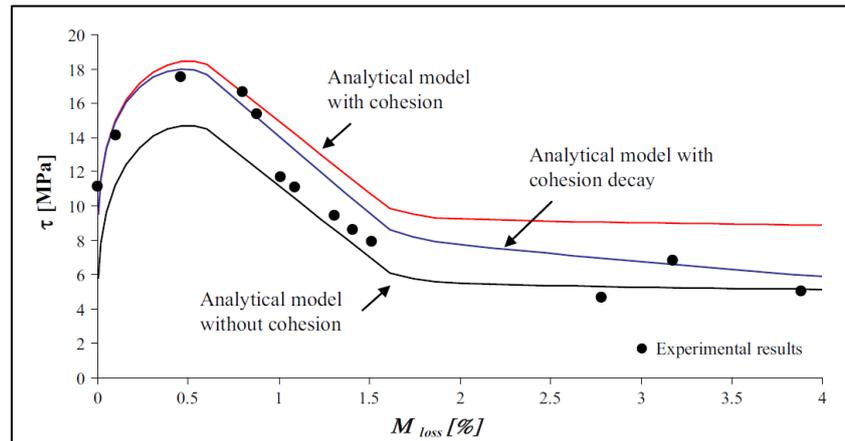
Anche per il valore dell'adesione vale una relazione simile:

$$c = 3.41 - 21.21(x - x_{cr}) \quad (90)$$

Dove:

- $x_{cr}$  è il valore di corrosione riferito alla totale fessurazione del copriferro [mm];
- $c$  è la coesione [Mpa];

Di seguito si riporta un confronto tra i dati ottenuti sperimentalmente e quelli ottenuti con il modello analitico. I parametri iniziali sono il coefficiente di espansione dell'ossido e il numero delle fessure.



**Figura 5.15** Decadimento della resistenza attritiva per  $\alpha_1=3.75$  e  $n=2$

## 5.5 Effetto della corrosione sulla duttilità

Dai test condotti da Du et al. (2005) [38], sono state ricavate delle relazioni che legano la deformazione ultima di barre corrose alla quella di barre integre con un'ulteriore distinzione tra barre immerse nel calcestruzzo e barre nude. Le relazioni trovate hanno andamento lineare e sono state ricavate con un fitting dei dati da sperimentazione. Lo scopo del progetto è quello di determinare la riduzione di deformazione ultima rispetto a quella che si avrebbe in assenza di corrosione, facilmente misurabile.

In generale la relazione si presenta come segue:

$$\varepsilon_u = (1 - \alpha_e Q_{\text{corr}}) \varepsilon_{u0} \quad (91)$$

Dove:

- $\varepsilon_{u0}$  è la deformazione ultima di una barra integra;
- $\varepsilon_u$  è la deformazione ultima della barra compromessa per una data percentuale di corrosione;
- $Q_{\text{corr}}$  è la percentuale di corrosione;
- $\alpha_e$  è il coefficiente di regressione lineare, assunto dagli autori, in maniera conservativa pari a 0.05 per barre immerse e 0.03 per barre nude (questo coefficiente ha assunto diversi valori, durante la sperimentazione, per ogni tipo di barra e diametro);

Affinché però, venga assicurata una deformazione ultima minima, richiesta da progetto, la percentuale di corrosione non deve superare un valore critico. Il valore critico di corrosione si calcola come segue:

$$Q_{\text{corr}}^{\text{cr}} = \left(1 - \frac{\varepsilon_{u,\text{min}}}{\varepsilon_{u0}}\right) \frac{1}{\alpha_e} \quad (92)$$

Dove:

- $\alpha_e$  è il coefficiente di regressione lineare, assunto dagli autori, in maniera conservativa pari a 0.05 per barre immerse e 0.03 per barre;

Per tenere conto del fatto che la corrosione lungo l'intera lunghezza di una barra, non si manifesta in maniera uniforme, sono state apportate delle modifiche alle formulazioni precedenti.

La barra è stata idealizzata come composta da tre parti (Figura 5.16). La prima porzione ha una sezione residua media rispetto alla sezione iniziale. La seconda porzione ha un'area residua minima mentre la terza ha un'area residua massima. Il consumo di barra è stato indicato con la lettere 'x'. Il coefficiente  $\eta$  tiene conto della distribuzione sull'intera lunghezza, della corrosione. Il coefficiente  $m$  invece, è il rapporto tra l'area residua minima e l'area residua media e si calcola come segue:

$$m = \frac{A_{s,min}}{A_s} = \frac{1 - 0.01Q_{corr}[2r_x/(1 + r_x)]}{1 - 0.01Q_{corr}} \quad (93)$$

Dove:

- $Q_{corr}$  è la percentuale di corrosione;
- $r_x = \frac{x_{max}}{x_{min}}$  è il rapporto tra la massima e la minima penetrazione di corrosione;

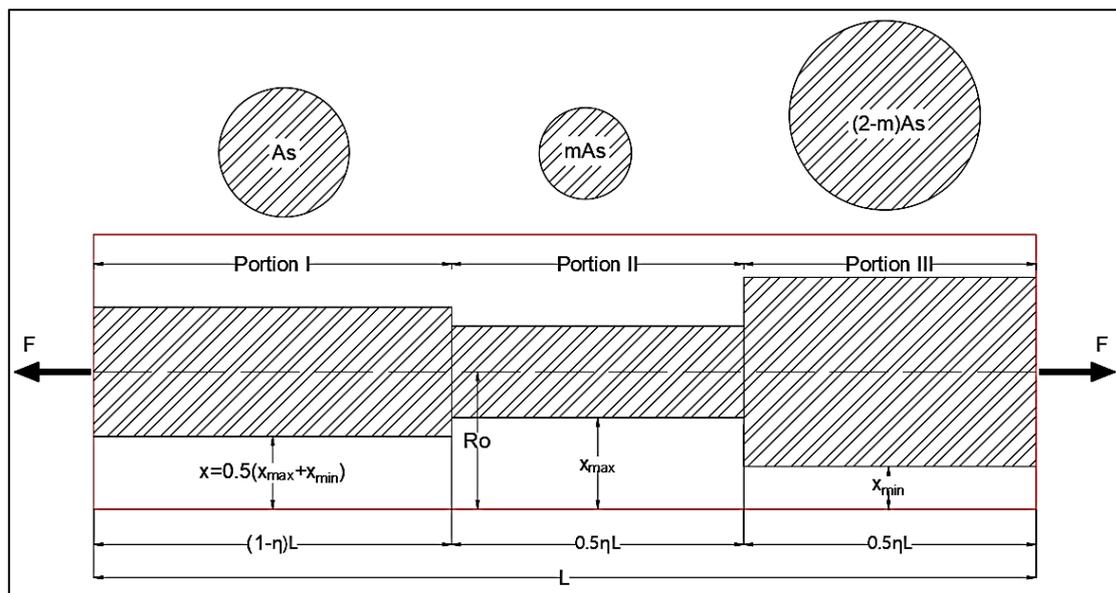
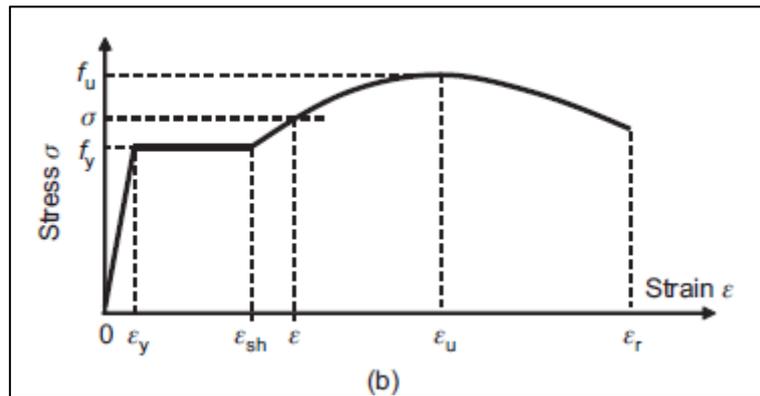


Figura 5.16 Idealizzazione della barra corrosa



**Figura 5.17** Legame costitutivo adottato

La legge costitutiva adottata, tenendo conto del ramo incrudente parabolico (Figura 5.17), è la seguente:

$$\varepsilon = \varepsilon_{sh} + (\varepsilon_u - \varepsilon_{sh}) \sqrt{\frac{\sigma/f_y - 1}{f_u/f_y - 1}} \quad (94)$$

Quando la prima porzione di barra si snerva ( $\sigma/f_y = 1$ ), la seconda porzione avendo un'area resistente minore si troverà sul ramo incrudente e la terza sarà ancora in campo elastico.

In definitiva, la legge che esprime il decadimento della duttilità è la seguente:

$$\varepsilon_u = (\beta - \alpha \cdot \eta) \varepsilon_{u0} \quad (95)$$

Dove :

- $\beta$  e  $\alpha$  sono dei coefficienti che tengono conto della tensione a cui sono soggette le tre porzioni a parità di forza esterna applicata.

Dal momento che, le tre porzioni hanno aree resistenti diverse, non tutte subiranno la stessa deformazione e non tutte raggiungeranno la deformazione e quindi contribuiranno in maniera diversa a raggiungere la deformazione ultima.

**Tabella 5.2** Configurazioni tensionali e deformativi della barra

<b>m</b>	<b>Porzione I</b>	<b>Porzione II</b>	<b>Porzione III</b>	<b><math>\epsilon_u</math> per barre immerse</b>
$m \leq \frac{f_y}{f_u}$	$f = f_y$ $\epsilon = \epsilon_y$	$f = f_u$ $\epsilon = \epsilon_u$	$f < f_y$ $\epsilon < \epsilon_y$	$\epsilon_u = (0.024 - 0.5 \cdot \eta)\epsilon_{u0}$
$m \leq \frac{2}{1 - \frac{f_u}{f_y}}$	$f > f_y$ $\epsilon > \epsilon_y$	$f = f_u$ $\epsilon = \epsilon_u$	$f = f_y$ $\epsilon = \epsilon_y$	$\epsilon_u = (0.73 - 0.21 \cdot \eta)\epsilon_{u0}$
$m > \frac{2}{1 - \frac{f_u}{f_y}}$	$f > f_y$ $\epsilon > \epsilon_y$	$f = f_u$ $\epsilon = \epsilon_u$	$f > f_y$ $\epsilon > \epsilon_y$	$\epsilon_u = (0.74 - 0.15 \cdot \eta)\epsilon_{u0}$
$m=1$	$f = f_u$ $\epsilon = \epsilon_u$	$f = f_u$ $\epsilon = \epsilon_u$	$f > f_y$ $\epsilon > \epsilon_y$	$\epsilon_u = (1 - 0.12 \cdot \eta)\epsilon_{u0}$

Coronelli et al. (2004) propongono invece la seguente relazione per calcolare la perdita di duttilità:

$$\epsilon_u = \epsilon_{y0} + (\epsilon_{u0} - \epsilon_{y0}) \left( 1 - \frac{\alpha_{\text{pit}}}{\alpha_{\text{pit,max}}} \right) \quad (96)$$

Dove:

- $\alpha_{\text{pit}} = \frac{A_{\text{pit}}}{A_{\text{armatura.integra}}}$  è un fattore che tiene conto della riduzione dell'area dovuta alla corrosione per pitting;
- $\alpha_{\text{pit,max}}$  tiene conto della massima riduzione di area ammissibile e il suo valore oscilla tra 0.5 e 0.1;
- $\epsilon_u$  è la deformazione massima della barra compromessa;
- $\epsilon_{u0}$  è la deformazione ultima della barra integra;
- $\epsilon_{y0}$  è la deformazione allo snervamento per barra integra;

## 5.6 Effetto sulla corrosione sulla resistenza delle barre d'armatura

Dai test condotti da Du et al. (2005) [39], la perdita di resistenza a snervamento e resistenza ultima della barra, non è da ricercarsi nella perdita di area resistente provocata da una corrosione uniforme. Infatti, gli autori propongono la seguente relazione che tiene conto solo della perdita di sezione resistente dovuta al pitting:

$$f_u = (1 - \alpha_u Q_{\text{corr}}) f_{u0} \quad (97)$$

$$f_y = (1 - \alpha_y Q_{\text{corr}}) f_{y0} \quad (98)$$

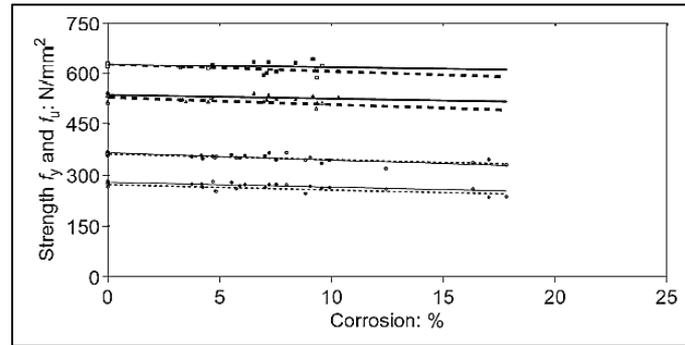
Dove:

- $f_u$  è resistenza ultima della barra compromessa;
- $f_y$  è la resistenza a snervamento della barra compromessa;
- $Q_{\text{corr}}$  è la percentuale di corrosione ;
- $\alpha_u, \alpha_y$  sono i coefficienti di regressione lineare ottenuti dal fitting dei dati in Figura 5.18. Il valore raccomandato dagli autori è preso pari a 0.05;
- $f_{u0}$  è resistenza ultima della barra integra;
- $f_{y0}$  è la resistenza a snervamento della barra integra;

Stewart (2009) propone di calcolare la percentuale di corrosione nel seguente modo:

$$\alpha_{\text{pit}} = \frac{A_{\text{pit}}}{A_{\text{armatura.integra}}} \quad (99)$$

Nel caso in cui, non si avesse corrosione per pitting i coefficienti di regressione sarebbe nulli. In generale, a causa della corrosione, le proprietà meccaniche come modulo elastico e resistenza subiscono piccole variazioni. Per contro, le barre saranno soggette a una grande perdita di duttilità e di sezione.



**Figura 5.18** Decadimento della resistenza di barre compromesse



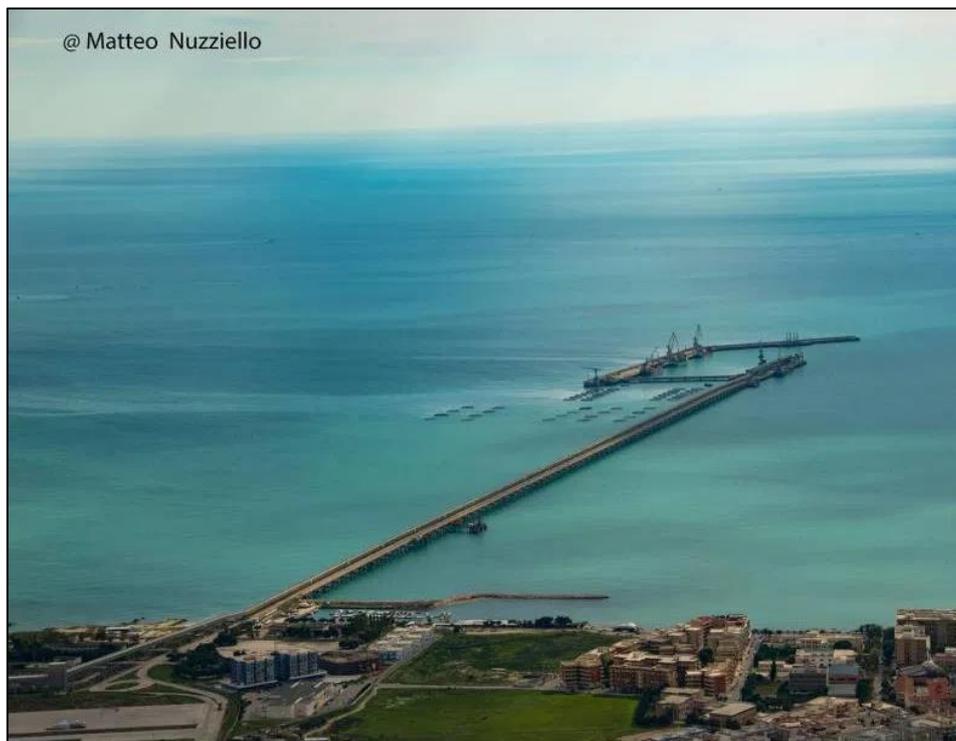
# CAPITOLO 6

## 6 Caso studio: porto di Manfredonia

### 6.1 Introduzione

Il porto di Manfredonia è costituito dal "Porto Commerciale" e dal "Bacino Alti Fondali", distanti uno dall'altro circa due chilometri e costruiti in tempi diversi.

Il "Bacino Alti Fondali", conosciuto anche con il nome di "Porto Isola – Alti Fondali" o "Porto Industriale", costruito tra il 1971 ed il 1978, presenta un fondale minimo di 10m.

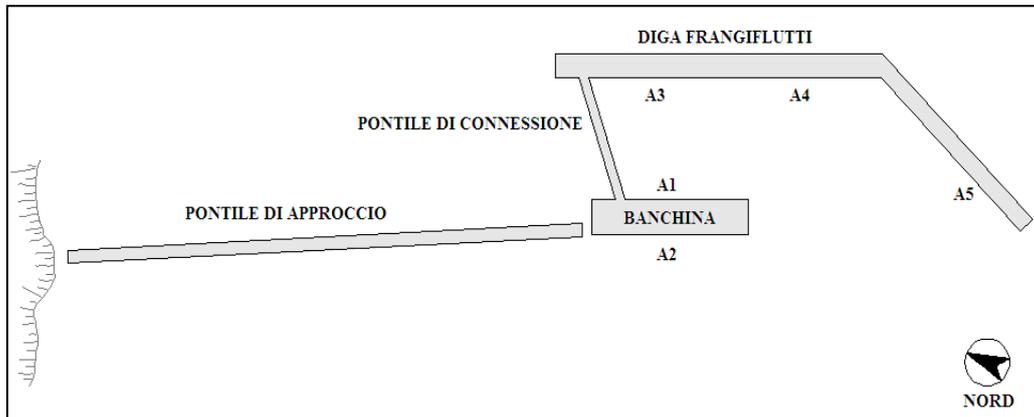


**Figura 6.1** Foto del porto di Manfredonia

La banchina sottoflutto del molo in questione, con un'estensione di 300 metri, è collegata alla terra ferma da un pontile di approccio della lunghezza di 2031 metri e della larghezza

di 14.60 metri. La medesima banchina è inoltre protetta a levante da una diga frangiflutti della lunghezza di 900 metri a gomito.

L'intera opera offre cinque punti di attracco, come mostrato nella figura sottostante e un ulteriore attracco realizzato sul pontile di approccio.



**Figura 6.2** Schematizzazione della struttura studiata

Questo lavoro di tesi tratterà esclusivamente il Porto industriale di Manfredonia allo stato attuale, cercando di valutare gli effetti corrosivi dovuti all'attacco dei cloruri sugli elementi che costituiscono la struttura, sulla base di un gran numero di carote estratte e studiate chimicamente.

## 6.2 Descrizione dell'opera

Come già accennato nel paragrafo precedente, l'opera in questione è composta da quattro strutture: un pontile di approccio, una banchina, un pontile di connessione e una diga frangiflutti. Inoltre, una delle caratteristiche principali della struttura è l'ampio utilizzo di palificate di vario diametro, utili ad ovviare la grande variabilità dei fondali.

Seppur il golfo di Manfredonia, gode della naturale protezione offerta dal promontorio del Gargano contro la traversia di levante, è invece completamente aperto contro le provenienze sud e sud – ovest. Mareggiate con altezze d'onda superiori di 3 – 4 metri si verificarono negli anni '75 – 76, che arrecarono gravi danni alle parti di diga in corso di costruzione. Bisogna anche aggiungere, che l'area portuale investe uno specchio di mare aperto che si estende fino a 4 Km dalla costa.

Di seguito si riporta una più chiara descrizione delle singole parti costituenti il porto.

- **Pontile di approccio:** con una lunghezza totale di 2031 metri, ha lo scopo di collegare alla terra ferma le banchine di attracco poste alla punta sud dello stesso. Raggiunge la sua lunghezza con 81 campate in c.a.p. standard da 25 metri ognuna, e una campata di 6 metri che serve da collegamento con le banchina e la diga.

Con uno schema statico di un vero e proprio ponte poggiate su palificate, presenta diversi elementi strutturali.

L'impalcato è costituito da due tegoli a “ $\pi$ ” affiancati di 5,15 metri ognuno.

I tegoli possiedono inoltre, un traverso precompresso in mezzeria. Mentre, in corrispondenza di ogni pulvino, la trave di collegamento interposta a due campate adiacenti è gettata in opera. L'intero impalcato costituisce quindi un vero e proprio graticcio.

I tegoli e le travi hanno una sezione di altezza pari a 1,70 m e poggiano, mediante tappetini in neoprene di 10 mm, sui pulvini aventi sezione trapezia con base inferiore di 1,90 m, base superiore di 2,10 m ed altezza pari a 1,65 m. I pulvini prefabbricati, sono poggiati sui pali ai quali sono resi solidali mediante un getto di completamento e ripresa di precompressione in opera. L'intradosso dei pulvini

varia dai 1,20 m ai 6,20 m s.l.m. m., mentre l'intradosso dei tegoli e delle travi è posto ad una quota variabile da 2,85 m a 7,85 m s.l.m. m.

La quota dell'estradosso dell'impalcato varia tra 4,55 m e 9,55 m s.l.m..

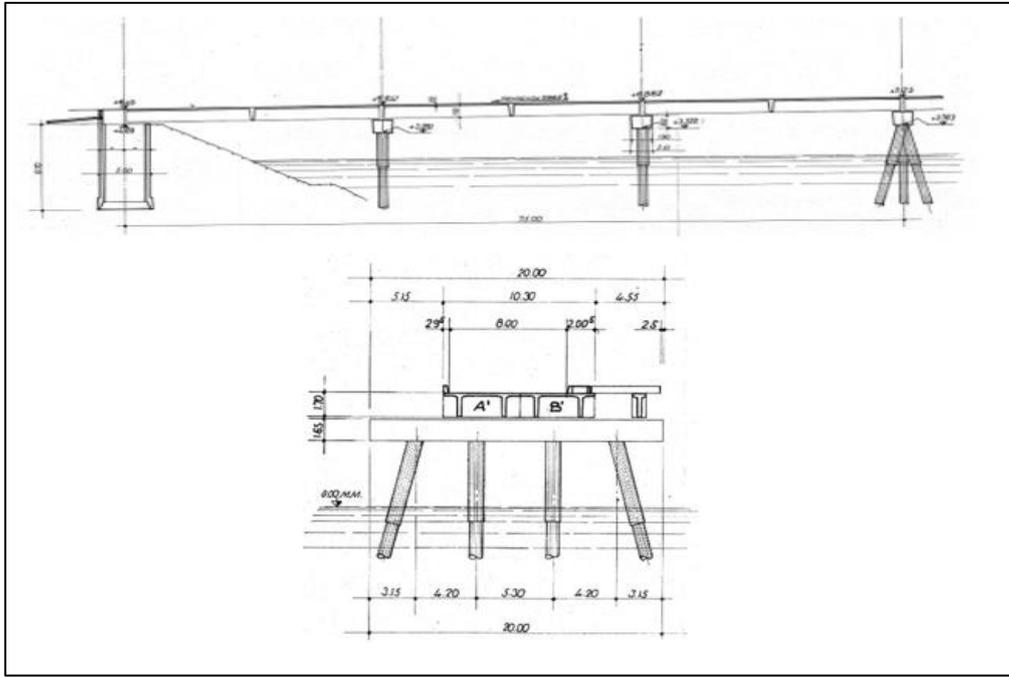
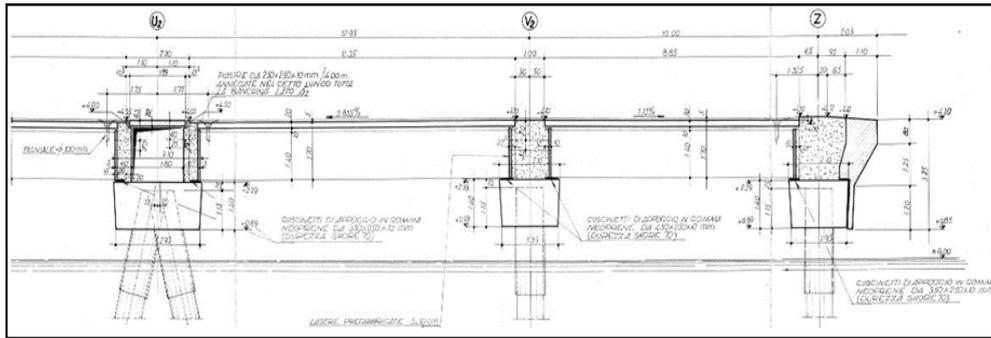


Figura 6.3 Sezione longitudinale e trasversale del pontile di approccio

- **Banchina:** la banchina in questione è raggiungibile direttamente dal pontile di approccio e offre due attracchi: A1 e A2. Attraverso un'area di servizio, situata tra la parte iniziale della banchina e il pontile di approccio, è possibile l'accesso al pontile di connessione e quindi alla diga.

La struttura, con una estensione di 300 metri e con un impalcato simile al quello che costituisce il pontile di approccio, presenta cinque ordini di pulvini disposti longitudinalmente (quindi in direzione perpendicolare rispetto a quelli del pontile di approccio) ad interasse di 12,95 per le due campate centrali e 10 m per le due campate laterali.



**Figura 6.4** Sezione trasversale banchina



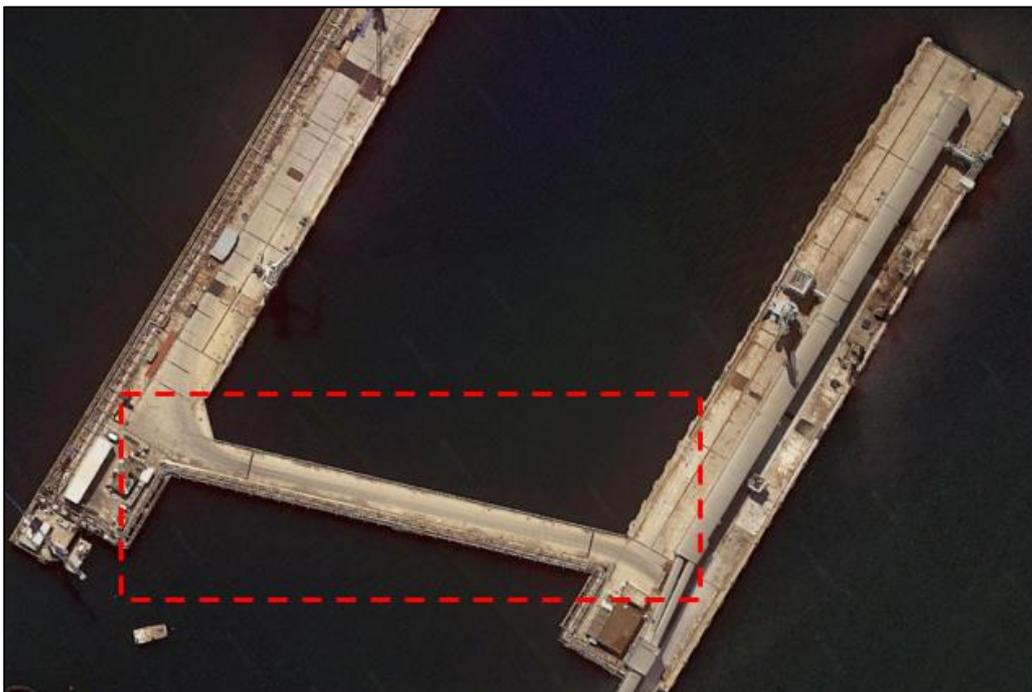
**Figura 6.5** Foto reale della banchina

I tegoli affiancati trasversalmente, con sezione a “ $\pi$ ”, hanno una larghezza pari a 4,70 m cadauno e una lunghezza pari a 8,85 m per le campate esterne e 11,35 per quelle interne; sugli appoggi è stato effettuato un getto in opera come trasverso di testata.

Le travi hanno una sezione di altezza pari a 1,70 m. L’estradosso della banchina è a +4,00 s.l.m. m. L’intradosso dei pulvini invece, è a +0,89 m dal l.m. m., mentre l’intradosso dei tegoli è posto a +2,30 m s.l.m. m.

- **Pontile di connessione:** Il pontile ha una lunghezza complessiva in asse pari a 195 m ed è composto da 9 campate, di cui 7 centrali aventi interasse dei pulvini di 25 m e le due terminali di raccordo a pianta trapezia.

L'impalcato è costituito da tre tegoli, con sezione a “ $\pi$ ” accostati, di larghezza pari a 5,15 m cadauno, per una larghezza totale di 15,45 m. I tegoli hanno trasversi precompressi in mezzera, mentre in testata è stato effettuato un getto in opera.



**Figura 6.6** Foto aerea del pontile di connessione

I tegoli e le travi hanno una sezione di altezza pari a 1,70 m. L'estradosso dell'impalcato è a +4.00 s.l.m. m. I tegoli e le travi poggiano, mediante tappetini in neoprene di 10 mm, sui pulvini aventi sezione trapezia con base inferiore di 1,90 m, base superiore di 2,10 m ed altezza pari a 1,65 m. I pulvini prefabbricati sono poggiati sui pali e solidarizzati a questi mediante getto di completamento e ripresa di precompressione in opera. L'intradosso dei pulvini è a +0,64 m dal l.m. m., mentre l'intradosso dei tegoli è posto a +2.30 m s.l.m. m.

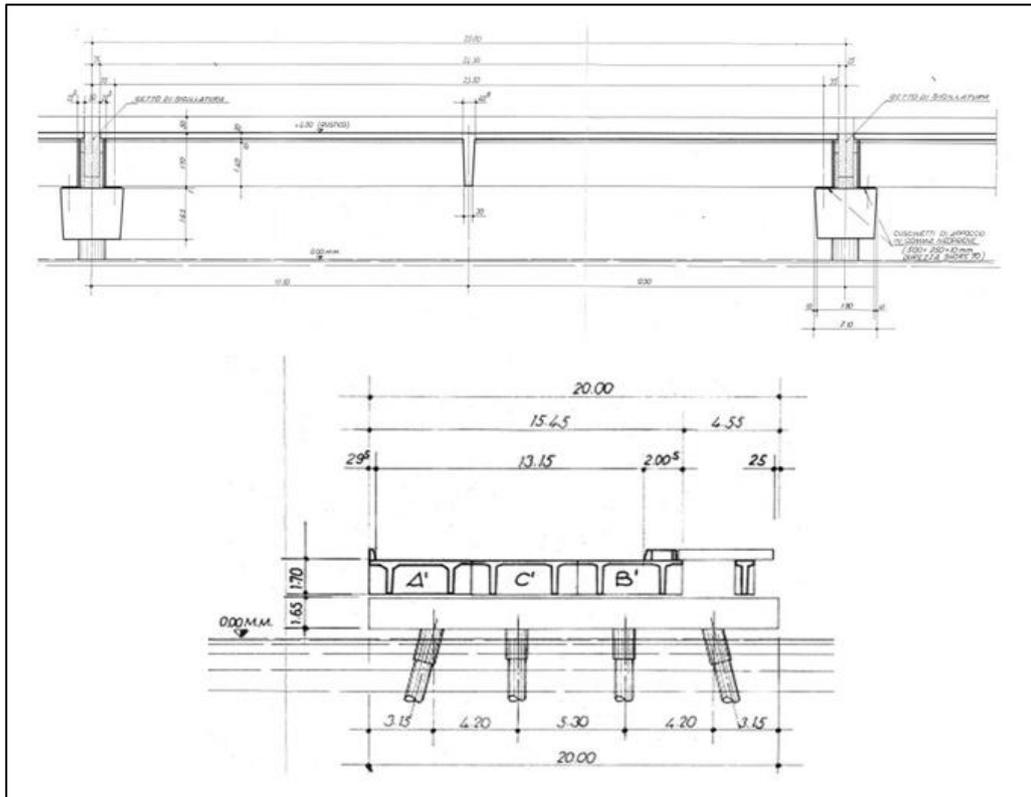
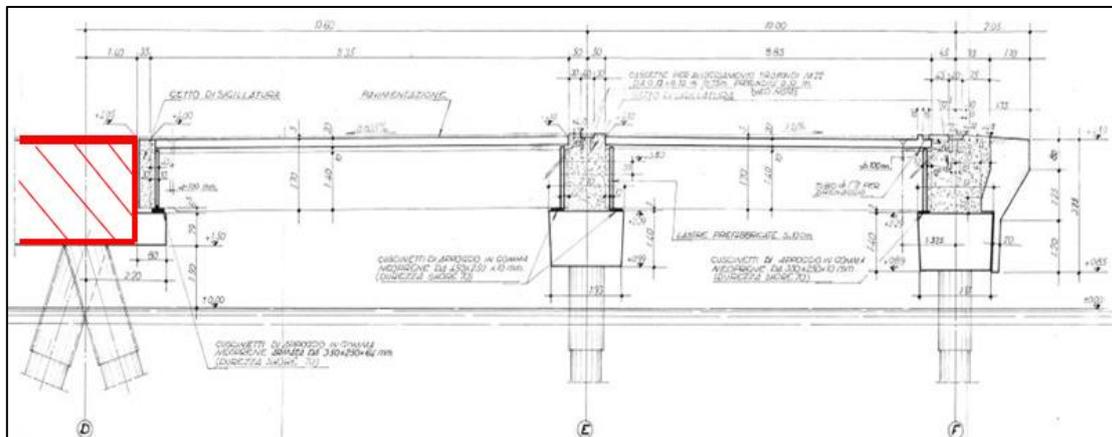


Figura 6.7 Sezione longitudinale e trasversale dell'impalcato

- **Diga frangiflutti:** con una forma a gomito, possiede una struttura portante costituita da palificate in acciaio su cui poggia un impalcato in calcestruzzo armato. Verso sud, come protezione verso il mare aperto, è presente un paramento verticale prefabbricato in C.A. Il solettone d'impalcato è costituito da 9 elementi in calcestruzzo cementizio armato gettati in opera di dimensioni 110 m di lunghezza per 17,50 m di larghezza, distanziati tra di loro da giunti di dilatazione termica.

Le banchine di attracco A3 – A4 sono ubicate a ridosso del braccio nord della diga frangiflutti. Le strutture emerse sono costituite da pulvini, tegoli e parabordi. I pulvini ed i tegoli sono in c.a.p. con barre Dywidag mentre i parabordi sono realizzati in c.a. ordinario.

La banchina con l'estradosso a +4 metri s.l.m. m., ha una lunghezza complessiva pari a 597 m ed è composta da due ordini di pulvini disposti longitudinalmente ad interasse di 10 m posti ad una distanza di 13,60 m dal solettone.



**Figura 6.8** Sezione trasversale banchine d'attracco A4-A5 (in rosso si evidenzia il solettone)

L'impalcato è costituito da tegoli affiancati, disposti trasversalmente, con sezione a “π”, di larghezza pari a 4,70 m cadauno. I tegoli hanno lunghezza pari a 8,85 m per la campata esterna e 11,35 m per quella interna; sugli appoggi è stato effettuato un getto in opera come trasverso di testata.

Pulvini che hanno sezione trapezia con base inferiore di 1,90 m, base superiore di 2,10 m ed altezza pari a 1,40 m. L'intradosso dei pulvini è a +0,89 m dal l.m. m., mentre l'intradosso dei tegoli è posto a +2,30 m s.l.m. m.

Le strutture emerse della banchina A5 sono pressoché identiche a quelle della banchina A3 – A4. La struttura pertanto ha una lunghezza di soli 70 m ed è costituita da 4 pulvini posti su due file ad interasse di 11,13 m e distanti 10,45 m dal solettone. I tegoli hanno lunghezza pari a 10 m per la campata esterna e 8,20 m per quella interna; sugli appoggi è stato effettuato un getto in opera come trasverso di testata. L'estradosso della banchina è a +4.00 s.l.m. m.

**Tabella 6.1** Caratteristiche materiali per pontile di approccio

<b>Caratteristiche Materiali Pontile Di Approccio</b>		
	Elementi in c.a.p.	Elementi in c.a. (Parabordi)
<b>Rck [MPa]</b>	>40	>35
<b>Tipo cemento</b>	425 (dosato a 400Kg/mq)	425 (dosato a 350Kg/mq)
<b>Acciaio ordinario</b>	Feb 44 k	Feb 44 k
<b>Barre Dywidag</b>	STHAL 85/105;	STHAL 85/105;
<b>Malta iniezione</b>	Cemento portland additivato	
<b>Copriferro minimo</b>	Tegoli: 54 [mm] Pulvini: 110[mm] Armatura di pelle: 40[mm]	40[mm] (<30 in alcune sez.)

**Tabella 6.2** Caratteristiche materiali per banchina

<b>Caratteristiche Materiali Banchina</b>		
	Elementi in c.a.p.	Elementi in c.a. (Parabordi)
<b>Rck [MPa]</b>	>40	>35
<b>Tipo cemento</b>	425 (dosato a 400Kg/mq)	425 (dosato a 350Kg/mq)
<b>Acciaio ordinario</b>	-	Feb 44 k
<b>Barre Dywidag</b>	STHAL 85/105;	-
<b>Malta iniezione</b>	Cemento portland additivato	-
<b>Copriferro minimo</b>	Tegoli/travi: 54 [mm] Pulvini: 110[mm] Armatura di pelle: 40[mm]	40[mm] (<30 in alcune sez.)

**Figura 6.9** Caratteristiche materiale per pontile connessione

<b>Caratteristiche Materiali Per Pontile Connessione</b>		
	Elementi in c.a.p.	Elementi in c.a.
<b>Rck [MPa]</b>	>40	>40
<b>Tipo cemento</b>	425 (dosato a 400Kg/mq)	425 (dosato a 400Kg/mq)
<b>Acciaio ordinario</b>	-	Feb 44 k
<b>Barre Dywidag</b>	STHAL 85/105;	-
<b>Malta iniezione</b>	Cemento portland additivato	-
<b>Copriferro minimo</b>	Tegoli/travi: 54 [mm] Pulvini: 110[mm] Armatura di pelle: 40[mm]	40[mm]

**Tabella 6.3** Caratteristiche materiali per diga frangiflutti

<b>Caratteristiche Materiali Per Diga</b>		
	Elementi in c.a.p.	Elementi in c.a. (parabordi)
<b>Rck [MPa]</b>	>40	>35
<b>Tipo cemento</b>	425 (dosato a 400Kg/mq)	425 (dosato a 350Kg/mq)
<b>Acciaio ordinario</b>	-	Feb 44 k
<b>Barre Dywidag</b>	STHAL 85/105;	-
<b>Malta iniezione</b>	Cemento portland additivato	-
<b>Copriferro minimo</b>	Tegoli/travi: 54 [mm] Pulvini: 110[mm] Armatura di pelle: 40[mm]	40[mm] (<30 in alcune sez.)

## 6.3 Caratteristiche ambientali del sito [40]

In questo capitolo vengono mostrati le variazioni dei parametri ambientali dominanti in uno studio che ha come oggetto la penetrazione dei cloruri nel calcestruzzo.

I dati mensili elaborati riguardano la temperatura media, massima e minima e l'umidità relativa media. Il sito di misurazione è in Foggia, distante circa 30 Km dal golfo di Manfredonia; per la località di Manfredonia i dati sono assenti o non sufficienti.

Come si nota in figura, per alcuni mesi non si ha presenza di dati ma, sulla base di un campione così ampio di misure, si può stabilire che in media la temperatura si assesta al di sotto dei 20°C.



Figura 6.10 Localizzazione sito di misura

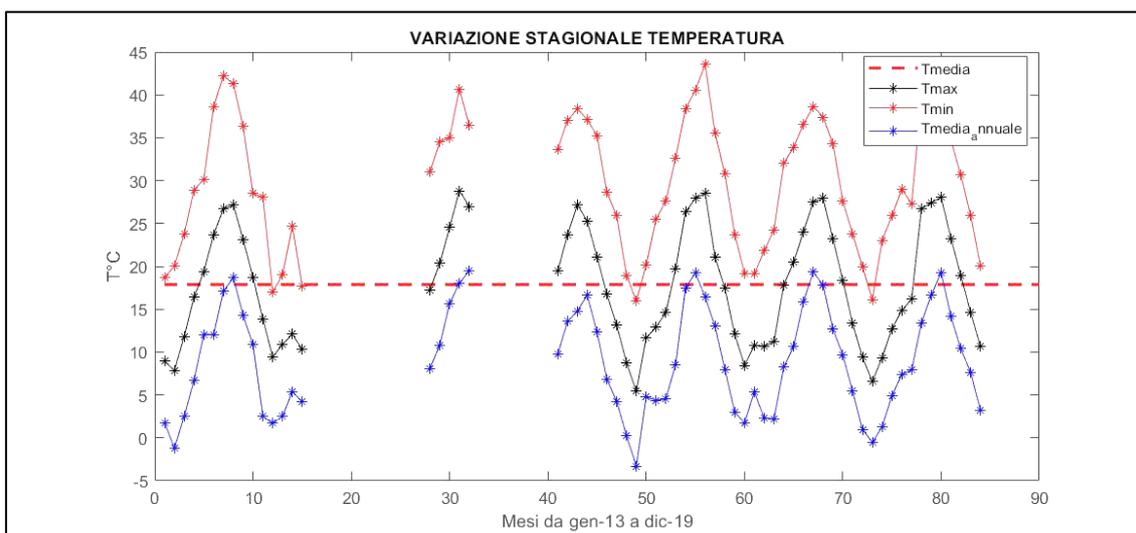
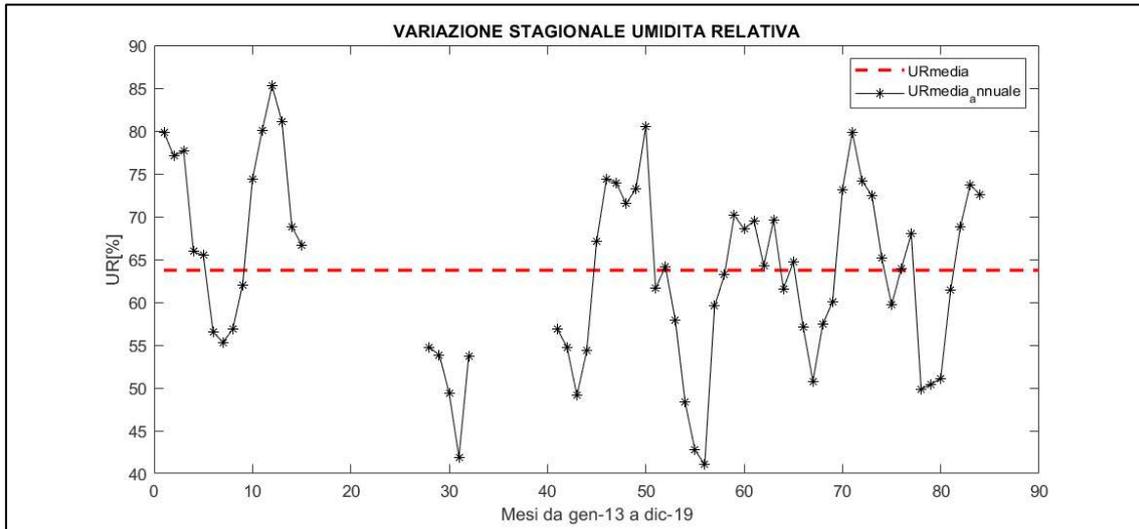


Figura 6.11 Variazione stagionale temperatura



**Figura 6.12** Variazione stagionale umidità relativa

## 6.4 Descrizione della campagna di indagini

Le indagini condotte sul porto di Manfredonia sono sia di tipo indiretto che diretto. Nel seguente lavoro di tesi verranno elaborati e studiati esclusivamente i dati provenienti dalle analisi chimiche condotte su carote prelevate in situ volte alla determinazione della quantità di cloruri.

Ogni provino estratto viene identificato con una sigla che indica in maniera univoca l'opera strutturale e l'elemento strutturale di appartenenza; ad esempio per indicare un provino estratto da un Pulvino del Pontile di Approccio, viene siglato nel seguente modo: PAP16C3 dove PA = Pontile di Approccio, P16 = pulvino 16, C3 identificativo della carota. Analogamente per tutte le altre carote e micro – carote; queste ultime sono caratterizzate dal suffisso MC. Le carote di calcestruzzo estratte dai tegoli vengono indicate in tale maniera: es. PAFT16-17C1 indica una carota estratta dalla finestra (F) eseguita come saggio esplorativo sul tegolo compreso tra i pulvini 16 e 17 del Pontile di Approccio. Per una corretta ed immediata identificazione dei campioni e dei saggi oggetto di studio, è stata adottata la seguente codifica:

**Tabella 6.4** Nomenclatura dei saggi eseguiti

Opera Strutturale	Elemento Strutturale
PA=Pontile di approccio	P=Pulvini
PC=Pontile di connessione	T=Tegoli
B=Banchina	TR=Travi
D=Diga a gomito	PB=Parabordi (Ov=ovest, E=Est)
	S=Solettoni
	MP=Muro paraonde
	PL=Pali
	PR=Travi porta pipe rack
	G=Giunti



Le analisi per la determinazione dei cloruri sono state eseguite secondo la norma UNI 9944 su 62 micro-carote, su 6 macro-carote e su 20 campioni di malta cementizia.

Alcune delle micro-carote sono state estratte a 2,5 m.s.l.m. e le restanti a 1.5 m.s.l.m.

I provini utilizzati per condurre l'analisi statistica sono circa 30 e presentano delle concentrazioni dei cloruri decrescenti con la profondità. Sono stati invece esclusi dall'analisi tutti i provini con concentrazioni crescenti con la profondità o che presentano valori di concentrazione molto distanti rispetto ai restanti campioni.

Di seguito si riportano i dati inerenti ai provini esaminati. La concentrazione di cloruri è stata esaminata in quattro diverse sezioni e il contenuto di cloruri trovato è stato riferito al baricentro di ogni fetta.

- Sezione A: fetta di carota tra 0 e 3 cm (profondità 1,5 cm);
- Sezione B: fetta di carota tra 3 e 5 cm (profondità 4 cm);
- Sezione C: fetta di carota tra 5 e 6 cm (profondità 5,5 cm);
- Sezione D: fetta restante dopo i 6 cm (profondità di riferimento a 7 cm con l'ipotesi che il contenuto di cloruri non interessi tutta la restante parte della carota ma solo i primi centimetri);

**Tabella 6.5** Concentrazione cloruri per carote a 1,5 m.s.l.m.

	Sezione A	Sezione B	Sezione C	Sezione D
<b>Pontile Di Approccio</b>				
<b>PAP81MC1</b>	0.0200	0.3310	0.0380	<b>0.0120</b>
<b>PAP16MC3</b>	0.0800	0.0220	0.0050	<b>0.0060</b>
<b>PAP18MC5</b>	0.3830	0.0800	0.0170	<b>0.0120</b>
<b>PAP37MC8</b>	0.0580	0.0130	0.0090	<b>0.0100</b>
<b>PAP43MC9</b>	0.0720	0.0110	0.0070	<b>0.0080</b>
<b>PAP73MC12</b>	0.0490	0.0110	0.0090	<b>0.0090</b>
<b>Pontile Di Connessione</b>				
<b>PCP1MC2</b>	0.6210	0.1600	0.0350	<b>0.0310</b>
<b>PCP1MC1</b>	0.5880	0.1570	0.0410	<b>0.0240</b>
<b>PCP4MC4</b>	0.2520	0.0380	0.0060	<b>0.0050</b>
<b>PCP4MC6</b>	0.5790	0.0670	0.0140	<b>0.0080</b>
<b>PCP6MC7</b>	0.7400	0.2060	0.0420	<b>0.0220</b>
<b>PCP6MC9</b>	0.6900	0.4560	0.1360	<b>0.0430</b>
<b>Pulvini Banchina</b>				
<b>BP1MC4</b>	0.5400	0.3620	0.0470	0.0190
<b>BP1MC2</b>	0.9390	0.1530	0.0840	0.0590
<b>BP1MC5</b>	0.3890	0.0770	0.0210	0.0130
<b>BP2MC8</b>	0.2080	0.0270	0.0160	0.0120
<b>BP3MC12</b>	0.2070	0.0510	0.0150	0.0080
<b>BP3MC11</b>	0.2630	0.0340	0.0180	0.0130
<b>BP4MC13</b>	0.4340	0.3060	0.0330	0.0090
<b>BP5MC20</b>	0.2030	0.0320	0.0220	0.0130
<b>BP1MC1</b>	0.3240	0.1810	0.3500	0.4030
<b>BP2MC9</b>	0.2350	0.1990	0.2630	0.0360
<b>BP4MC18</b>	2.6930	0.1090	0.0300	0.0410
<b>BP4MC14</b>	0.6880	0.0460	0.0620	0.0150



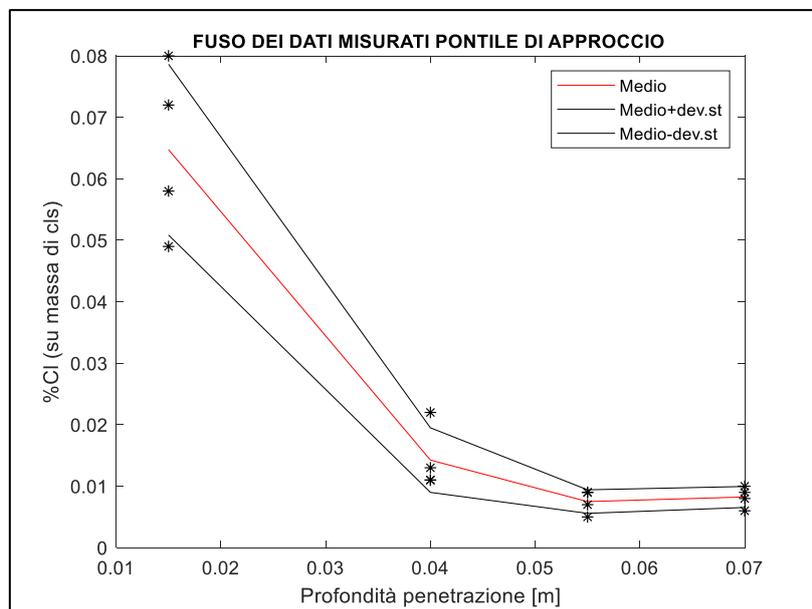
<b>BP4MC17</b>	1.7070	0.6120	0.0620	0.0370
<b>BP5MC21</b>	0.3150	0.0200	0.0310	0.0190
<b>Parabordi Banchina</b>				
<b>BPB1EMCA</b>	0.5550	0.3600	0.3700	0.0120
<b>BPB9EMCB</b>	0.2160	0.1240	0.0340	0.0150
<b>BPB17EMCB</b>	0.2150	0.1540	0.0340	0.0140
<b>BPB10MCA</b>	0.2320	0.0590	0.0120	0.0110
<b>BPB22OMCB</b>	0.6140	0.2960	0.0540	0.0140
<b>BPB28OMCB</b>	0.7700	0.0950	0.0180	0.0070
<b>Pulvini Diga</b>				
<b>DP2MC6</b>	7.16E-01	3.50E-02	1.30E-02	1.00E-02
<b>DP2MC11</b>	4.91E-01	6.40E-02	4.40E-02	1.80E-02
<b>DP3MC2</b>	2.79E-01	6.20E-02	1.50E-02	9.00E-03
<b>DP3MC9</b>	3.10E-02	8.00E-03	7.00E-03	7.00E-03
<b>DP2MC5</b>	6.69E-01	9.60E-02	1.60E-02	8.00E-03
<b>DP2MC12</b>	3.96E-01	3.70E-02	1.70E-02	1.60E-02
<b>DP3MC3</b>	6.04E-01	1.10E-01	9.00E-02	1.10E-02
<b>DP3MC7</b>	9.90E-02	1.80E-02	1.20E-02	1.10E-02
<b>Parabordi Diga</b>				
<b>DPB19MCB</b>	1.94E-01	6.00E-02	1.70E-02	1.00E-02
<b>DPB34MCA</b>	4.32E-01	2.27E-01	3.10E-02	1.20E-02
<b>DPB24MCA</b>	3.02E-01	4.80E-02	1.10E-02	1.00E-02
<b>DPB47MCB</b>	5.56E-01	1.77E-01	3.20E-02	1.60E-02

I dati evidenziati nella tabella, sono stati esclusi successivamente in quanto non rappresentativi causa di probabili errori grossolani o perché molto distanti dai dati complessivi.

## 6.5 Breve analisi statistica dei dati

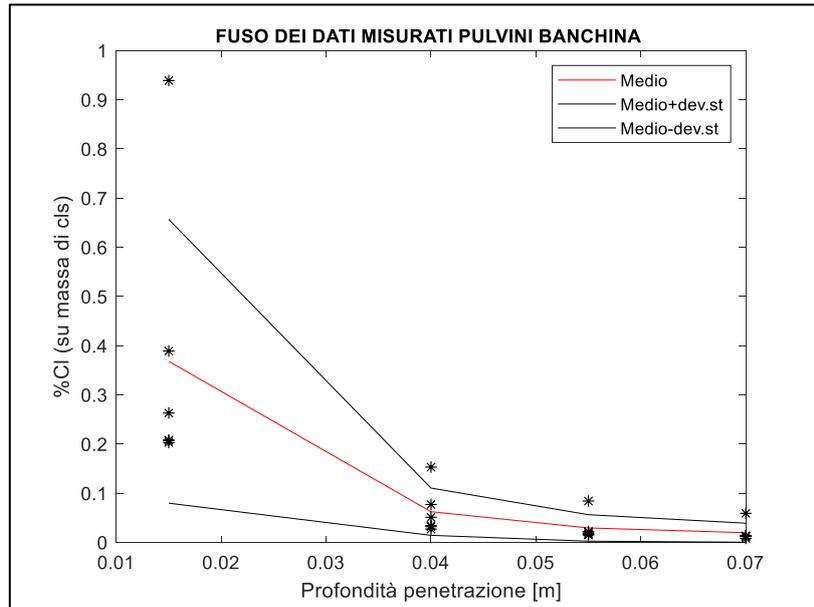
Per la trattazione statistica, i provini sono stati esaminati in gruppi in base alla struttura dalla quale sono stati estratti.

Di seguito, al fine di evidenziare la dispersione delle misurazioni, vengono proposti dei grafici nei quali è possibile identificare dei fusi. I dati saranno così delimitati da due curve che rappresentano la dispersione per ogni profondità e che sono ricavate sommando o sottraendo alla media, la deviazione standard.

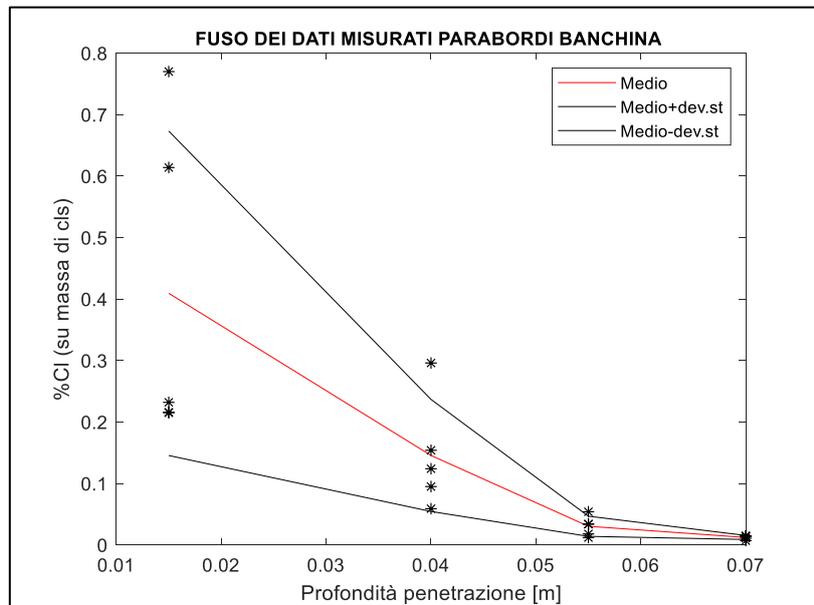


**Figura 6.13** Fusso per pontile di approccio

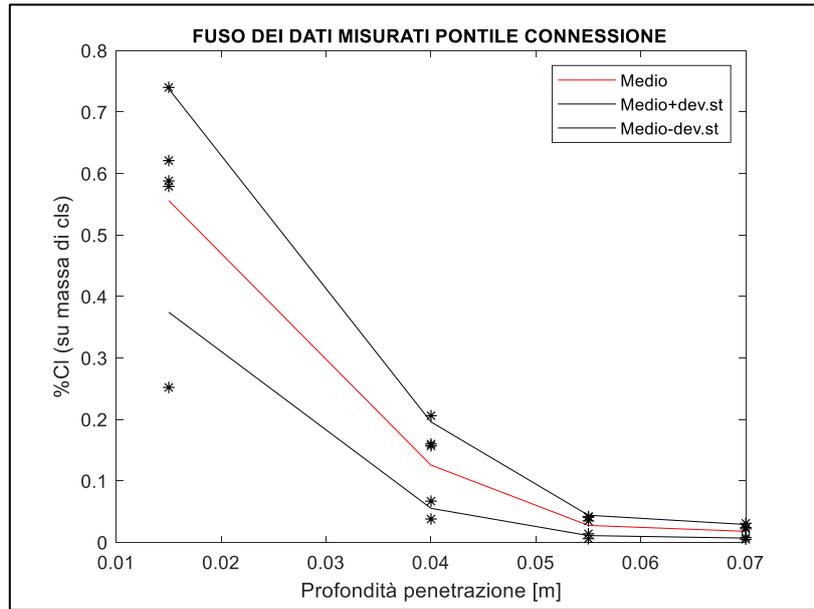
Il pontile di approccio come si può notare, rispetto alla banchina, presenta una dispersione superficiale maggiore. Nella sezione più profonda invece, è la banchina che dimostra bassa dispersione dei dati mentre, in superficie i dati tendono ad essere molto dispersi.



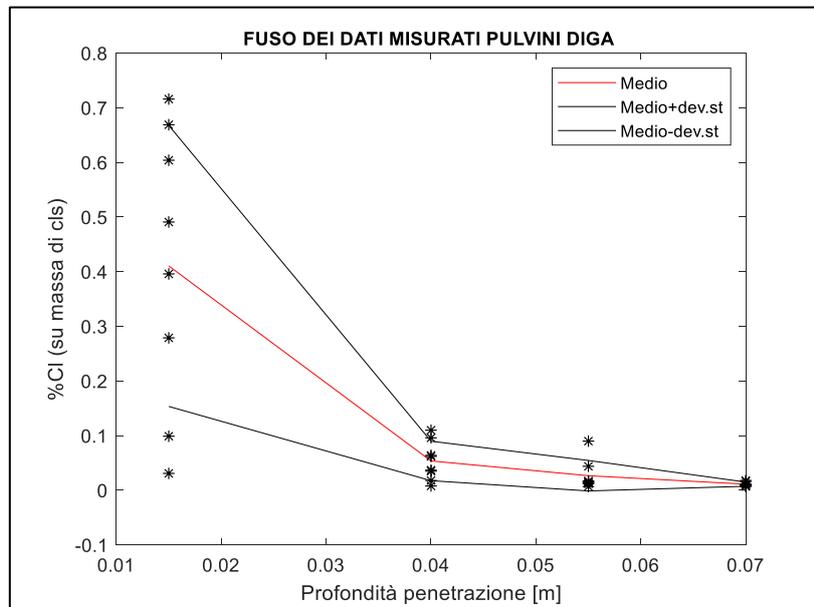
**Figura 6.14** Fusso per pulvini banchina



**Figura 6.15** Fusso per parabordi banchina



**Figura 6.16** Fusso per pontile connessione



**Figura 6.17** Fusso per pulvini diga

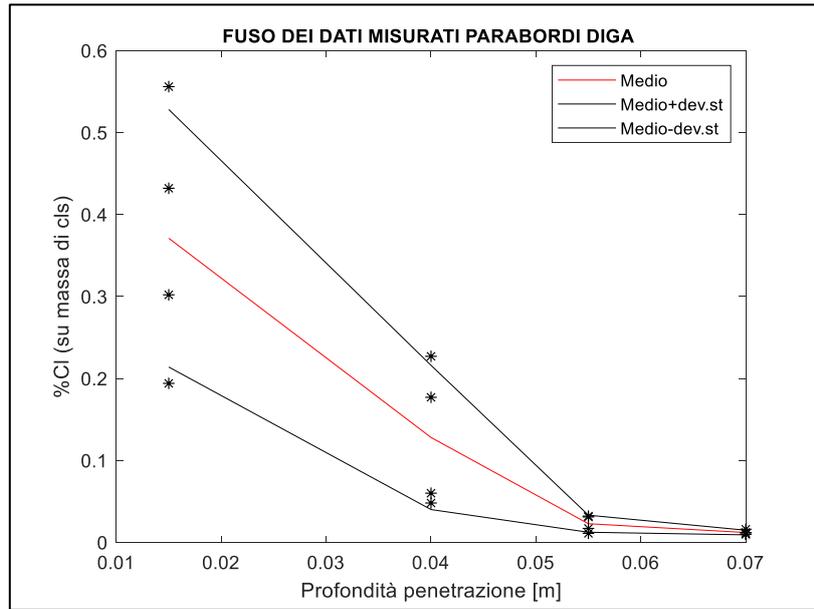


Figura 6.18 Fuso per parabordi diga

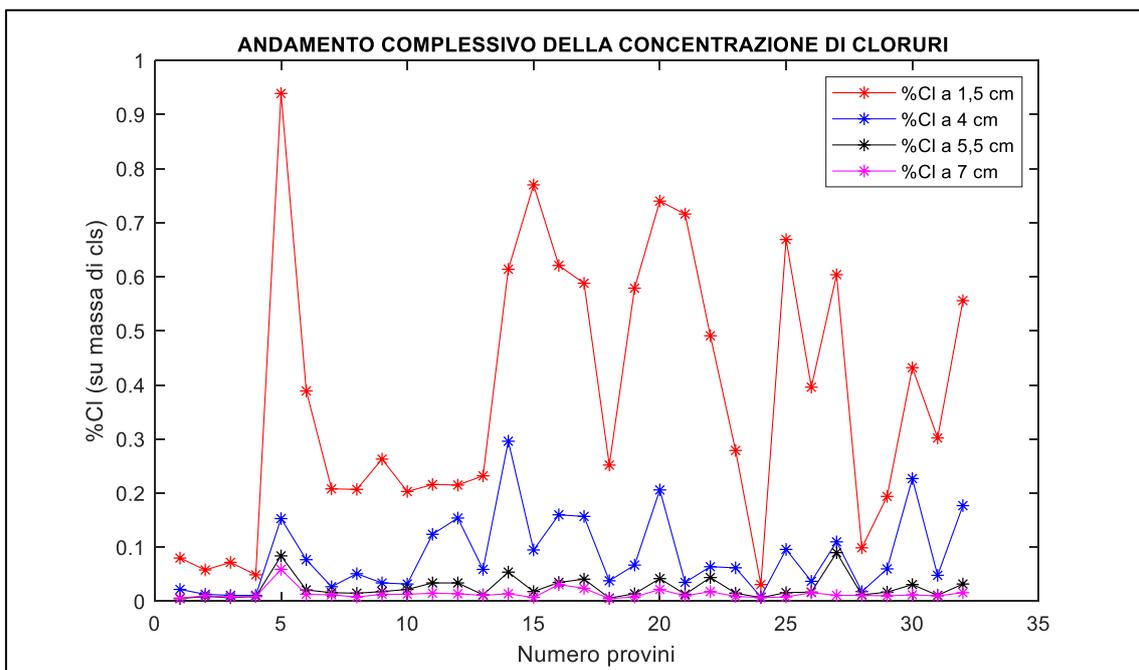


Figura 6.19 Andamento generale della %Cl per pontile di approccio, banchina, pontile di connessione e diga

I dati inerenti ai pulvini e ai parabordi della diga presentano una grande variabilità superficiale. Alcuni dati infatti, non rientrano nel fusso .



In generale si può affermare che, a causa della grande estensione dell'area di studio, e a causa delle diverse condizioni di esposizione ambientale, una grande variabilità delle misurazioni è presente nei primi centimetri delle carote analizzati. Quanto più aumenta la profondità, tanto minore è l'influenza dell'esposizione ambientale.

## 6.6 Modellazione della penetrazione dei cloruri

Come già evidenziato nel capitolo 4, l'importanza di studiare la diffusione dello ione cloruro all'interno di un'opera in c.a. e c.a.p, è fondamentale. Infatti, solo in questo modo si può caratterizzare un calcestruzzo con molta precisione, definire la sua vita utile e quindi il minimo copriferro da adottare in fase di progetto.

Con questo lavoro infatti, oltre alla determinazione dei profili di concentrazione e quindi alla calibrazione dei modelli di diffusione, sono state di elaborare delle previsioni sulla vita utile delle diverse parti che compongono l'opera studiata ma, i concetti e i risultati potranno essere utilizzati per lo studio di strutture soggette ad ambienti simili.

Come già accennato precedentemente, lo studio è stato condotto sulla base di circa 30 carote estratte in parti diverse del porto, dopo circa 30 anni dalla costruzione.

Già negli anni '70 Collepari, grazie alla seconda legge di Fick, costruì un modello matematico per descrivere analiticamente la penetrazione dei cloruri; negli anni successivi il modello fu migliorato in modo da descrivere in maniera più precisa la realtà.

Dal momento che, i dati a disposizione, riguardano solo una misurazione avvenuta a 30 anni dalla costruzione, solo il contenuto superficiale di cloruri e il coefficiente di diffusione apparante, assunti costanti nel tempo, sono stati ricavati univocamente fittando il profilo di cloruri misurato con quello teorico, minimizzando la funzione obiettivo, cioè la distanza tra i due profili.

La minimizzazione della funzione obiettivo e quindi della distanza tra misure predette e misurate, in passato veniva svolta analiticamente. In questi ultimi anni invece, hanno preso sempre più scena i calcolatori e quindi è nata l'opportunità di minimizzare la funzione in maniera numerica.

In questo lavoro di tesi, la minimizzazione della funzione obiettivo è stata svolta esclusivamente con degli ottimizzatori discreti, nella fattispecie un algoritmo genetico, in quanto, i metodi noti basati sul gradiente (durante il lavoro, con l'ausilio di Matlab, è stata utilizzata la funzione "fmincon"), non riescono a dare una soluzione di minimo globale.

L'algoritmo genetico funziona in modo discreto, calcolando la funzione obiettivo in un range di soluzioni randomiche (popolazione), facendolo mutare per un dato numero di



volte (generazioni) e affinarlo sempre più. In questo modo il calcolatore restituisce in ogni caso un risultato anche se potrebbe non essere un minimo globale (lavorando in maniera discreta, il vero minimo globale potrebbe non essere presente nel range delle randomiche).

### 6.6.1 Determinazione di $C_0$ e $D_{app}$ per la legge di penetrazione convenzionale

L'equazione di Fick permette di descrivere la diffusione dei cloruri nel calcestruzzo ortogonalmente alla superficie esposta, sulla base di una spinta generata dal gradiente di concentrazione monodimensionale.

Il flusso degli ioni cloruro attraverso una superficie piana, perpendicolare alla direzione di diffusione, avviene in accordo con la seconda legge di Fick, come già riportato da Colleparidi (1970). L'applicazione di questa legge è basata sulla ipotesi semplificata che la matrice cementizia sia omogenea, isotropa e quindi priva di fessure.

Un primo approccio risolutivo prevede che l'equazione di Fick venga integrata assumendo che la concentrazione dei cloruri, misurata sulla superficie del calcestruzzo, costante nel tempo e che il contenuto iniziale degli stessi sia nullo all'interno della matrice.

La soluzione della legge di Fick convenzionale è riportata di seguito.

$$C(x, t) = C_0 \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{app} \cdot t}} \right) \right] \quad (100)$$

Per ogni provino quindi, si ricaveranno i parametri in modo da fittare i dati di concentrazione reale.

I parametri incogniti sono due: la concentrazione superficiale di cloruri " $C_0$ " e il coefficiente di diffusione " $D_{app}$ " a  $t=30$  anni (anni dopo la costruzione).

Per condurre la calibrazione della formula (100) è stato impiegato un algoritmo genetico. L'obiettivo dell'ottimizzazione è stato trovare i due parametri che minimizzavano la seguente funzione obiettivo:

$$\text{objectivefunction} = \sqrt{(C_{\text{calcolato}} - C_{\text{modello}})^2} \quad (101)$$

Nel caso in questione, a causa della grande variabilità del coefficiente di diffusione  $D_{app}$ , le soluzioni in output erano instabili. Per questo, il coefficiente di diffusione è stato

espresso sottoforma di potenza, assumendo come parametro solo l'esponente "k", riducendo così il campo di variabilità delle soluzioni di tre ordini di grandezza.

$$D_{app} = 10^{-k} \quad (102)$$

Per ogni parte dell'opera, per ognuna delle carote ad essa riferite, sono stati ricavati i due parametri e i rispettivi profili di penetrazione con un ulteriore profilo di concentrazione calcolato con la media dei parametri. È stato inoltre ricavato un fuso sulla base dei dati mediati per ogni profondità con lo scopo di valutarne la dispersione. Dal confronto dei risultati si evince che i parametri medi ricavati nei due diversi modi, sono circa uguali.

Partendo dai profili di concentrazione ottenuti è poi possibile determinare il tempo in cui la concentrazione dei cloruri è tale da distruggere il film protettivo, con riferimento ad un particolare livello di soglia di concentrazione critica  $C_{cr}$ , che rappresenta la concentrazione di cloruri a partire dalla quale ha inizio il processo di corrosione:

$$T_i = \frac{x^2}{4 \cdot D_{app} \cdot \left[ \operatorname{erfc}^{-1} \left( \frac{C_{critico}}{C_0} \right) \right]^2} \quad (103)$$

Con l'assunzione però, che il coefficiente di diffusione rimanga costante del tempo, si sottostima la resistenza alla penetrazione del calcestruzzo. In questo lavoro si è assunto costante il coefficiente di diffusione trovato fittando i dati derivanti da un'esposizione di 30 anni. Solitamente però, se sono presenti misurazioni a più anni, si fittano tutti i profili contemporaneamente, trovando così un unico coefficiente, assunto costante nel tempo.

Verranno ora mostrati i risultati ottenuti a seguito dell'ottimizzazione. In ordine saranno rappresentati i profili per ogni carota appartenente ad un set, il fuso con i profili relativi ai dati mediati e quelli relativi ai dati mediati  $\pm$  deviazione standard.

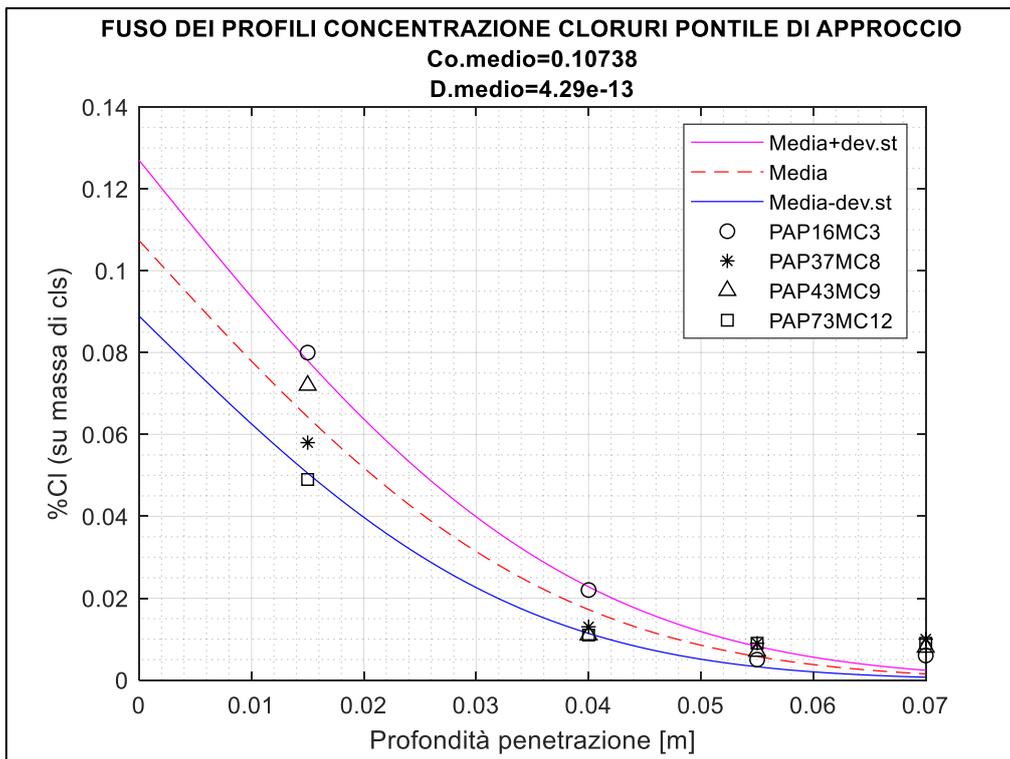
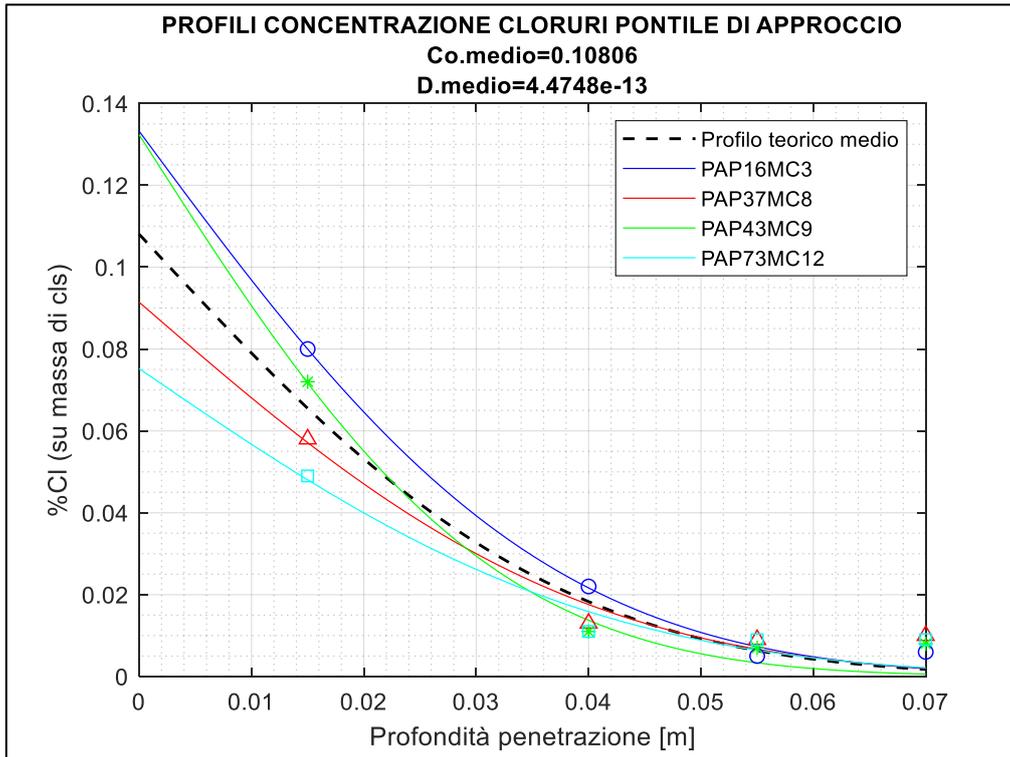


Figura 6.20 Profili per pontile di approccio

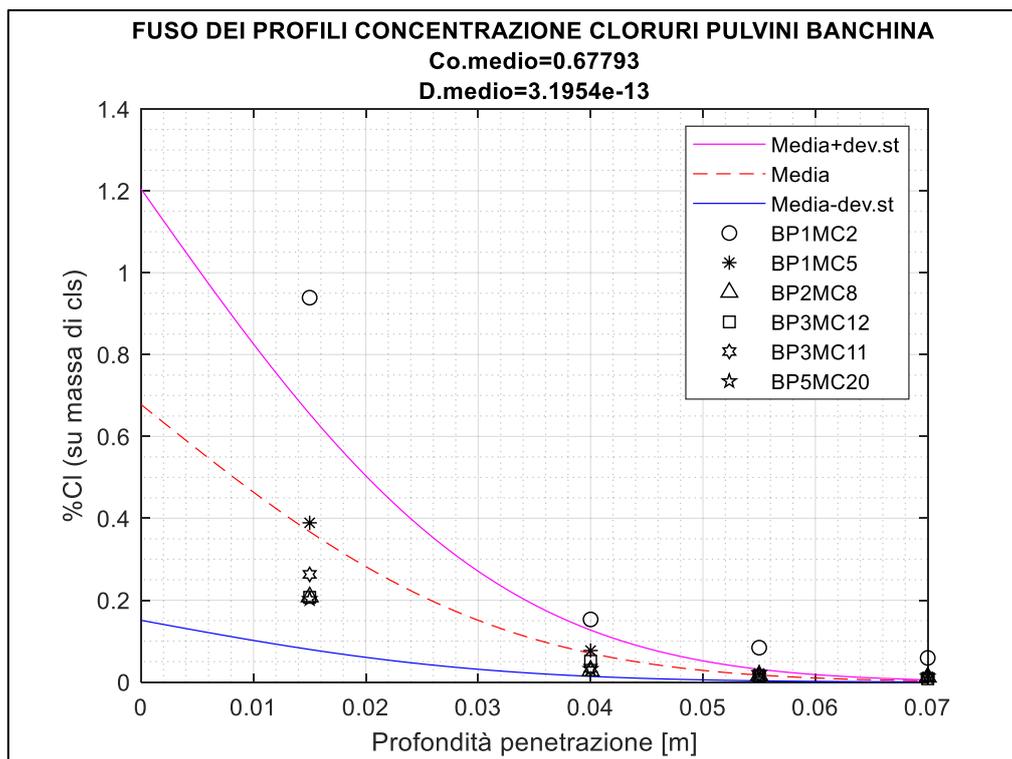
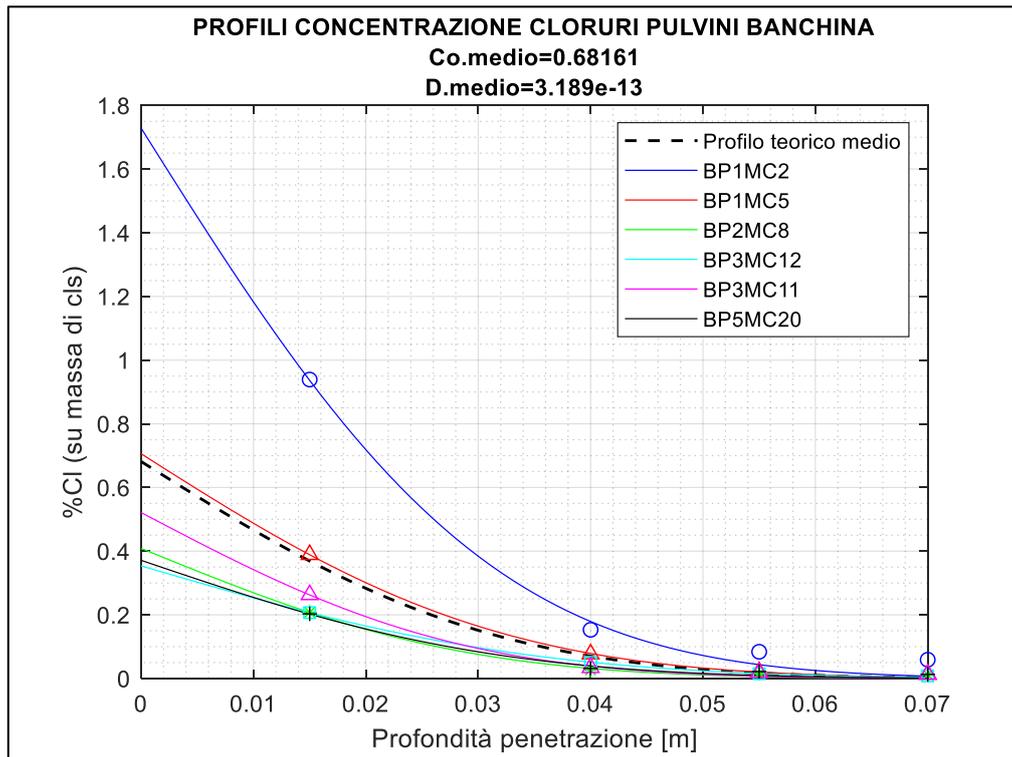


Figura 6.21 Profili per pulvini banchina

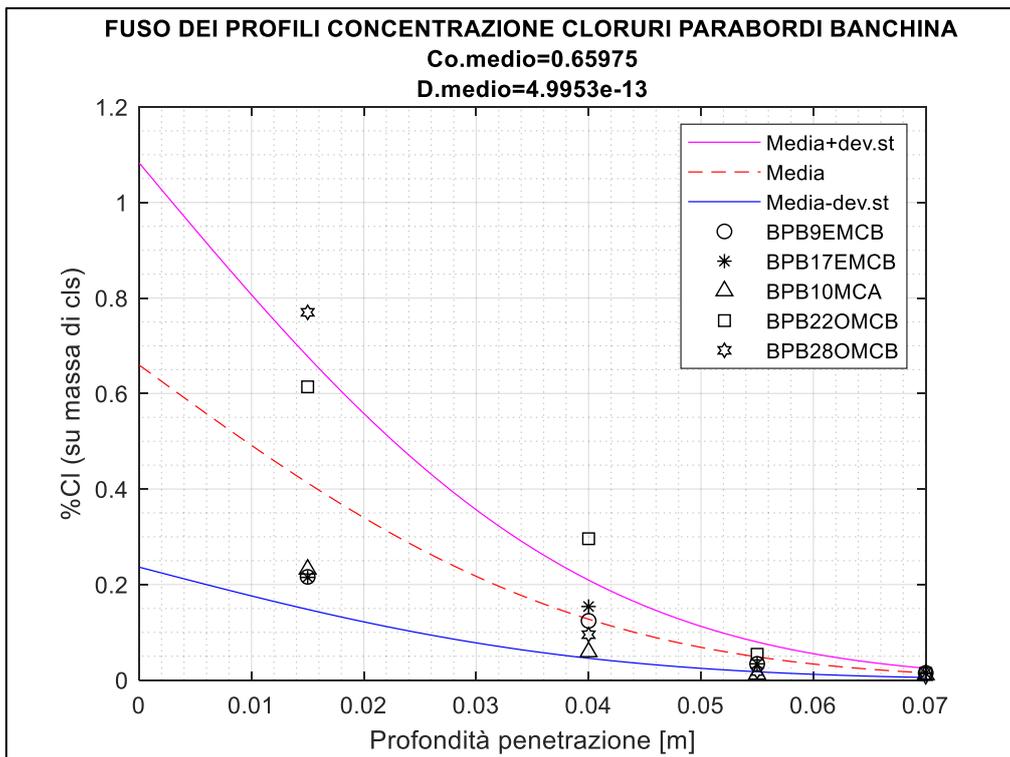
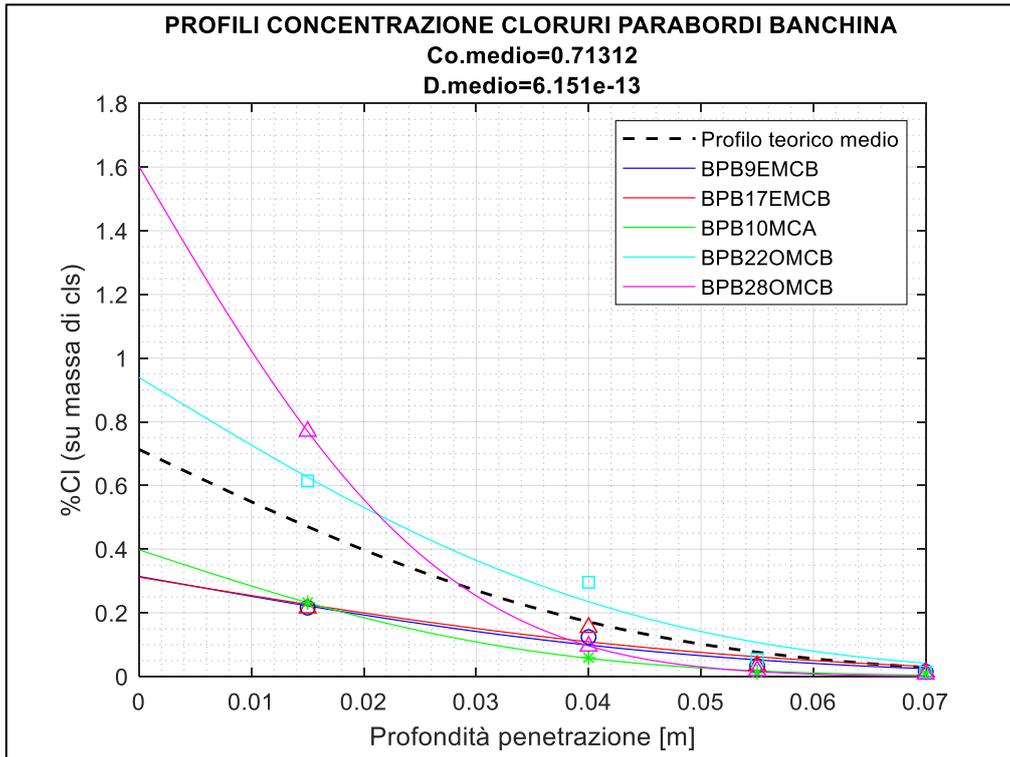


Figura 6.22 Profili per parabordi banchina

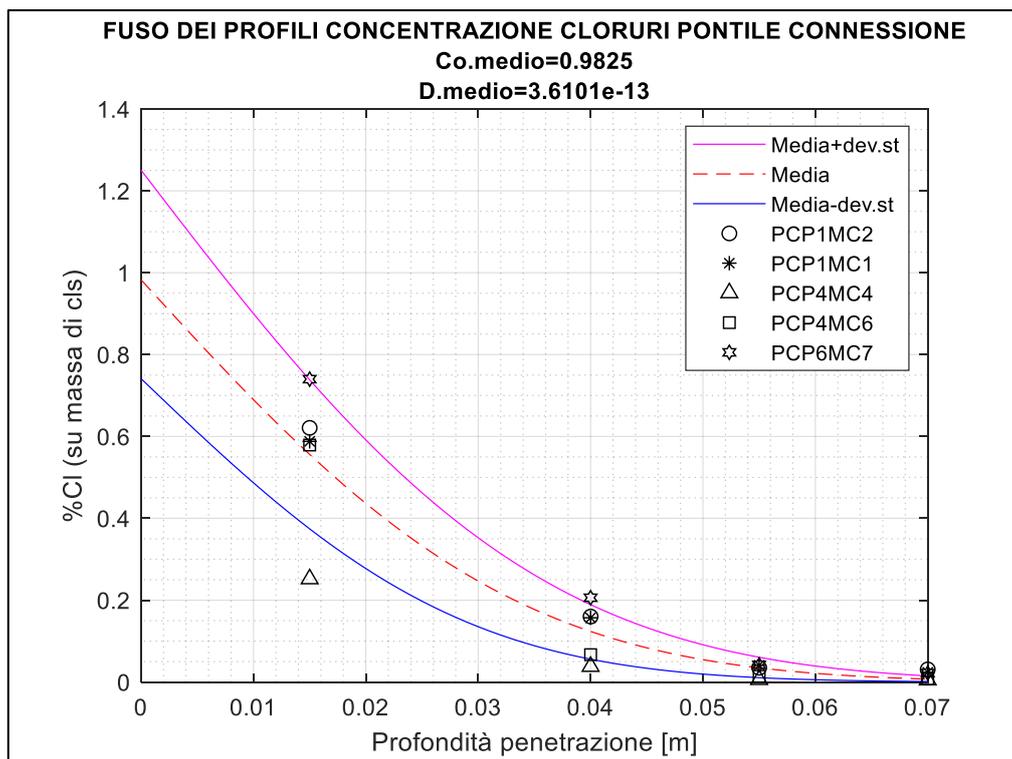
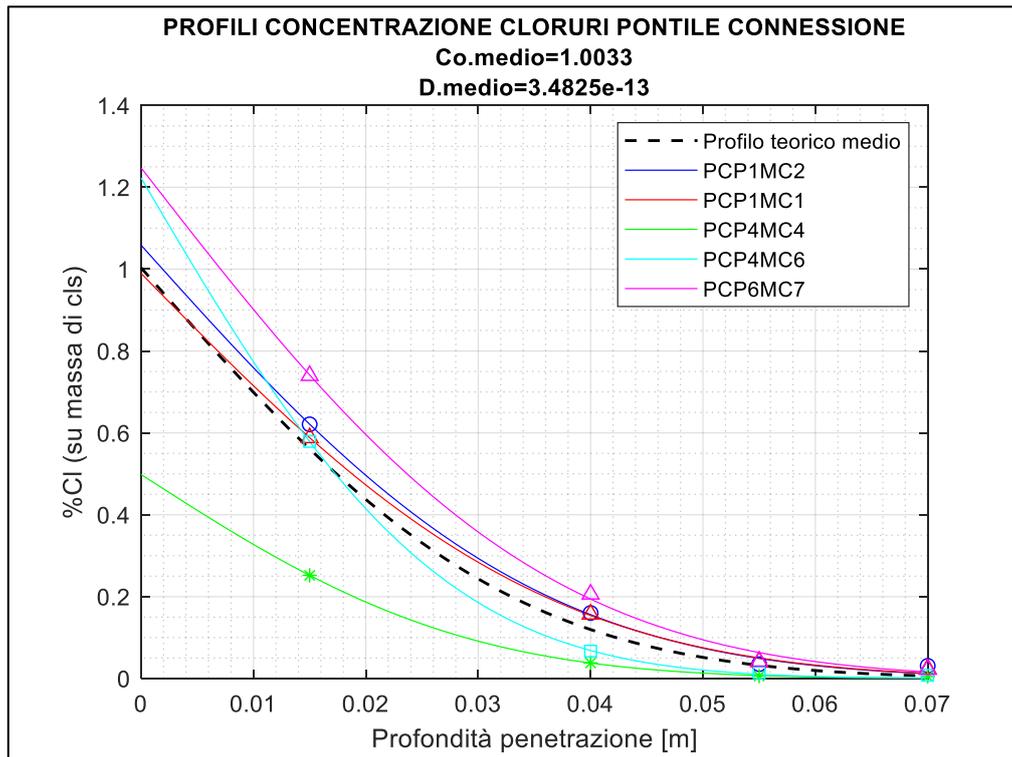
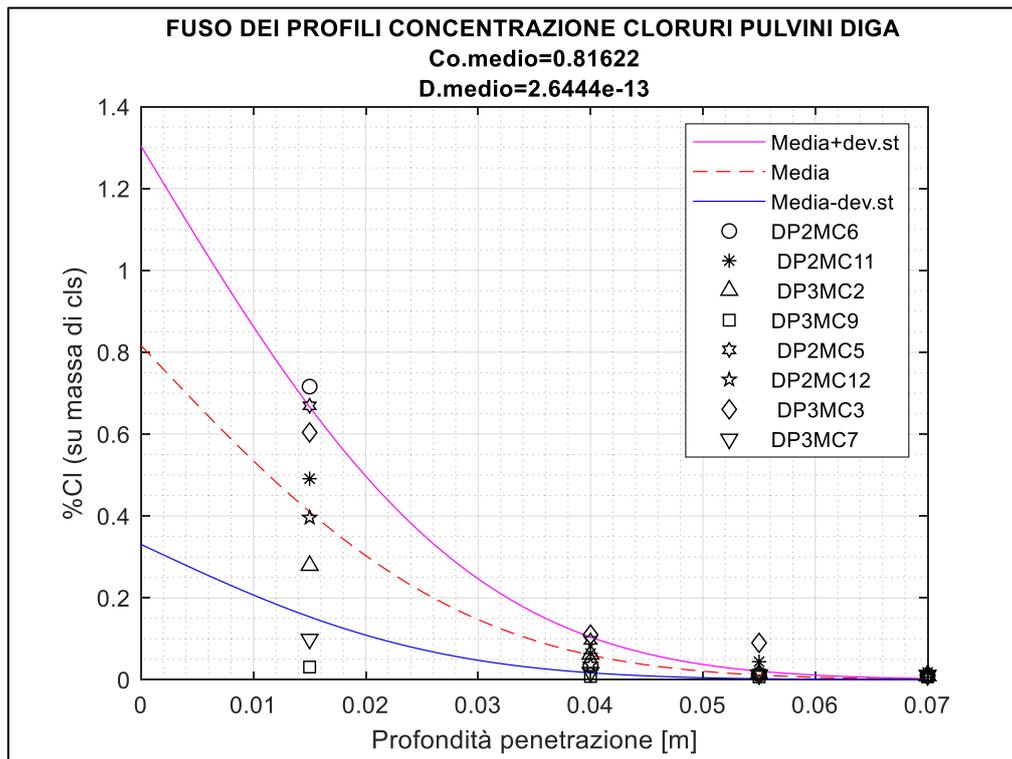
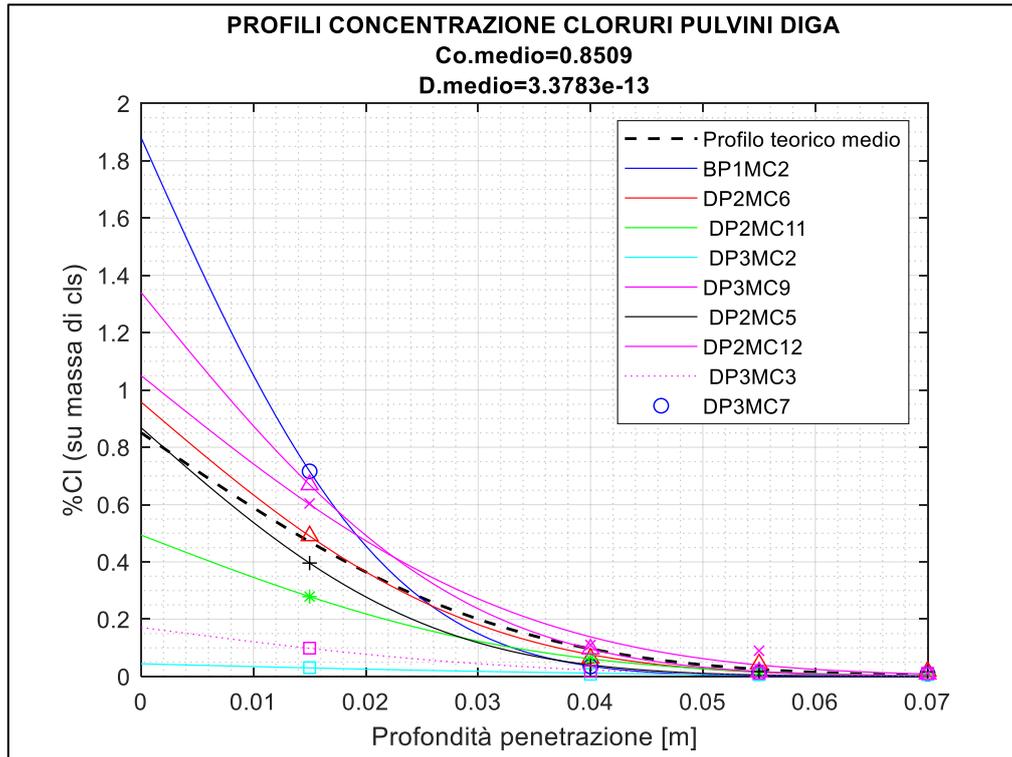


Figura 6.23 Profili per pontile connessione



**Figura 6.24** Profili per pulvini diga

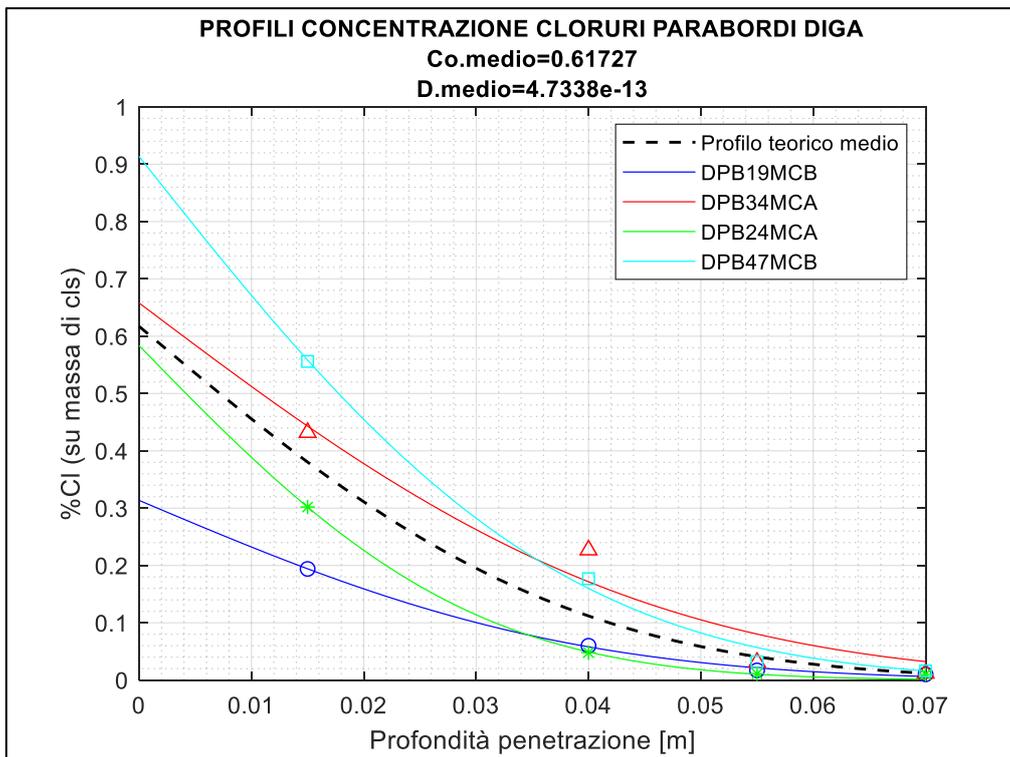
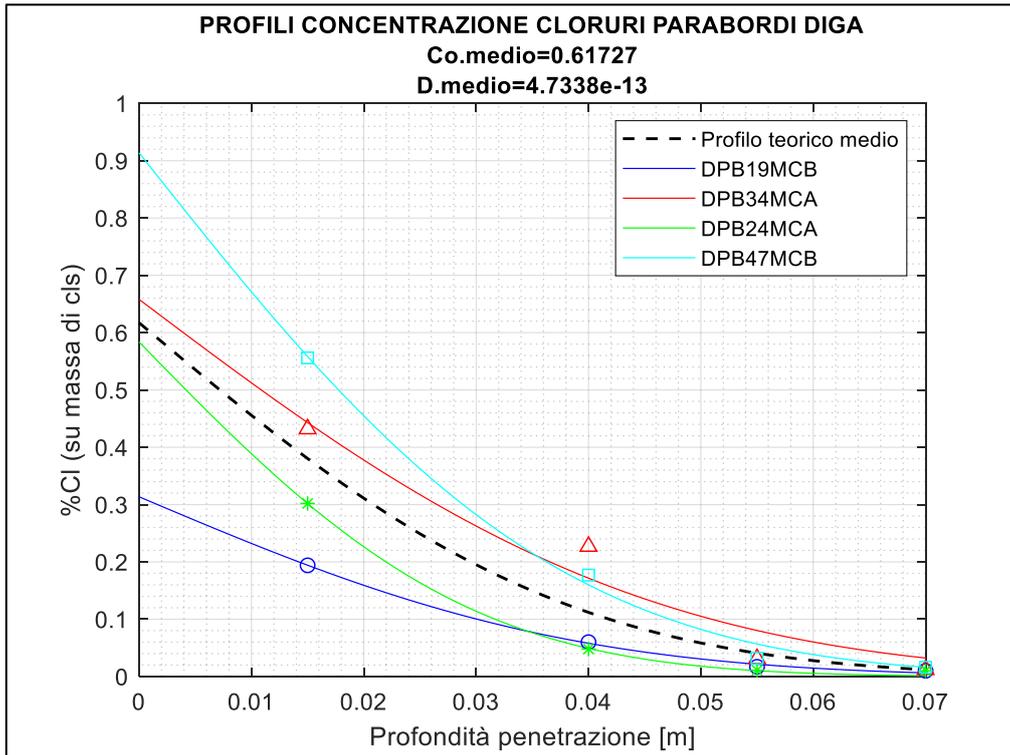


Figura 6.25 Profili per parabordi diga

**Tabella 6.6 Sintesi dei parametri**

<b>Identificativo carota</b>	<b>C<sub>0</sub> [% su massa cemento]</b>	<b>D<sub>app</sub> [m<sup>2</sup>/s]</b>
<b>Pontile Di Approccio (Calcestruzzo Precompresso)</b>		
PAP16MC3	1.33E-01	4.33E-13
PAP37MC8	9.14E-02	4.97E-13
PAP43MC9	1.32E-01	3.19E-13
PAP73MC12	7.52E-02	5.40E-13
<b>MEDIA</b>	0.11	4.47E-13
<b>Pulvini Banchina (Calcestruzzo Precompresso)</b>		
BP1MC2	1.73E+00	3.19E-13
BP1MC5	7.06E-01	3.34E-13
BP2MC8	4.09E-01	2.71E-13
BP3MC12	3.54E-01	3.99E-13
BP3MC11	5.21E-01	2.66E-13
BP5MC20	3.71E-01	3.24E-13
<b>MEDIA</b>	6.82E-01	3.19E-13
<b>Parabordi Banchina (Calcestruzzo Armato Ordinario)</b>		
BPB9EMCB	3.14E-01	8.34E-13
BPB17EMCB	3.12E-01	9.67E-13
BPB10MCA	3.98E-01	3.96E-13
BPB22OMCB	9.39E-01	6.40E-13
BPB28OMCB	1.60E+00	2.39E-13
<b>MEDIA</b>	7.13E-01	6.15E-13
<b>Pontile Connessione (Calcestruzzo Precompresso)</b>		
PCP1MC2	1.06E+00	4.03E-13
PCP1MC1	9.90E-01	4.19E-13
PCP4MC4	4.98E-01	2.68E-13
PCP4MC6	1.22E+00	2.31E-13



PCP6MC7	1.25E+00	4.19E-13
<b>MEDIA</b>	1.00E+00	3.48E-13
<b>Pulvini Diga (Calcestruzzo Precompresso)</b>		
DP2MC6	1.88E+00	1.55E-13
DP2MC11	9.58E-01	2.76E-13
DP3MC2	4.94E-01	3.60E-13
DP3MC9	4.44E-02	6.90E-13
DP2MC5	1.34E+00	2.60E-13
DP2MC12	8.68E-01	2.14E-13
DP3MC3	1.05E+00	3.72E-13
DP3MC7	1.71E-01	3.76E-13
<b>MEDIA</b>	8.51E-01	3.38E-13
<b>Parabordi Diga Parabordi Banchina (Calcestruzzo Armato Ordinario)</b>		
DPB19MCB	3.14E-01	4.82E-13
DPB34MCA	6.58E-01	6.69E-13
DPB24MCA	5.84E-01	2.83E-13
DPB47MCB	9.14E-01	4.60E-13
<b>MEDIA</b>	6.17E-01	4.73E-13

Per concludere, si può osservare come il coefficiente di diffusione per i parabordi, essendo realizzati in calcestruzzo armato ordinario, risulta leggermente superiore ai coefficienti di diffusione degli elementi restanti realizzati in calcestruzzo armato precompresso.

Il contenuto di cloruri superficiale  $C_0$ , con la semplificazione che rimanga costante nel tempo, potrà essere utilizzato nella legge di penetrazione precisa che si vedrà nel prossimo capitolo.

## 6.6.2 “m” e “D<sub>riferimento</sub>” per la legge di penetrazione evolutiva nel tempo

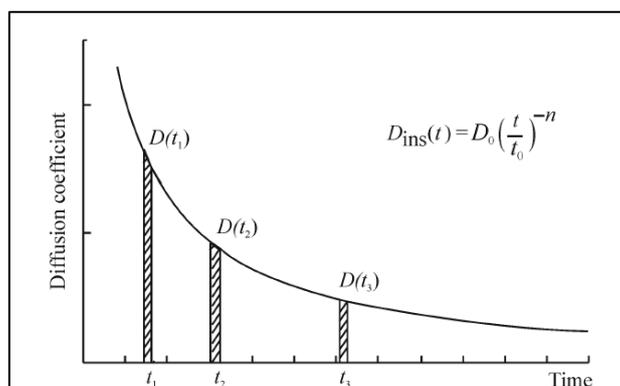
Assumere un coefficiente di diffusione apparente costante nel tempo, porta ad una sottostima della resistenza del calcestruzzo alla penetrazione dello ione cloruro.

Negli anni, si è appurato che, col passare degli anni, il calcestruzzo, idratandosi aumenta la sua capacità a resistere alla penetrazione dal momento, la microstruttura porosa tende a diminuire con la formazione di C-S-H.

Molti autori [41] [42] [43], stabiliscono, grazie a dei test di diffusione rapida, condotti in pochi giorni, una correlazione tra il coefficiente di diffusione istantaneo e il tempo. Il coefficiente di diffusione rappresenta, nel caso di test a breve termine la velocità istantanea ad un fissato tempo, dal momento che la durata del test è molto inferiore dell'età del calcestruzzo [44] [45].

La legge di correlazione empirica è la seguente:

$$D_{\text{ist}}(t) = D_0 \left( \frac{t_0}{t} \right)^n \quad (104)$$



**Figura 6.26** Relazione tra coefficiente di diffusione istantaneo e tempo di esposizione utilizzando test a breve termine

Ogni valore di D, viene trovato fittando ogni profilo relativo ad un certo istante, con la soluzione della legge di Fick a coefficiente costante (100).

Come già spiegato nel corso del seguente lavoro di tesi, la relazione (104) consente di fare delle previsioni a lungo termine prendendo in considerazione la variabilità nel tempo del coefficiente di diffusione, conoscendo i due parametri fondamentali “n” (coefficiente

che tiene conto dell'età e delle caratteristiche del calcestruzzo) ed “ $D_0$ ” (coefficiente di diffusione all'istante di riferimento).

Nel caso in cui, la curva di variazione del coefficiente di diffusione, deve essere elaborata con misure a lungo termine, come misure su strutture esistenti, bisogna tenere presente che i coefficienti di diffusioni calcolati per un certo dato di tempo, non corrispondono ad una velocità di diffusione istantanea bensì, ad un valore mediato sull'arco di tempo di esposizione [46] [47].

Quest'ultima osservazione deriva dal fatto che, calcolando il coefficiente di diffusione con la formula (100), si ipotizza che esso sia rimasto costante nel periodo di esposizione e non può che essere un valore mediato [48] [49].

Per test su lunghi tempi, la relazione che lega il coefficiente di diffusione apparente ( non più istantaneo) è simile alla (104) e viene qui riportata:

$$D_{app}(t) = D'_0 \left( \frac{t_0}{t} \right)^m = \frac{1}{(t_1 - t_0)} \int_{t_0}^{t_1} D(t) dt \quad (105)$$

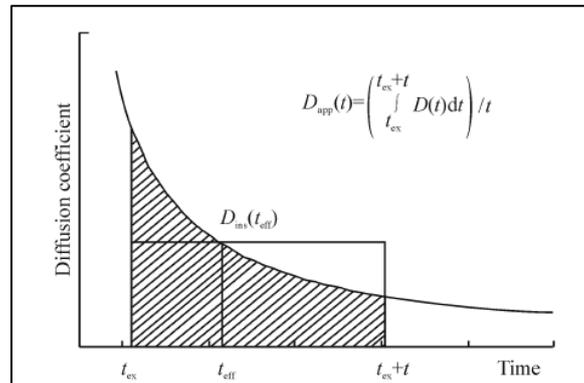
Con la formula (105) si mette in relazione il coefficiente di diffusione apparente con quello istantaneo. Per ovvie ragioni, la curva relativa ai coefficiente di diffusione apparente è traslata verso l'alto rispetto a quella che descrive le velocità istantanee.

È possibile convertire il coefficiente di diffusione apparente in quello istantaneo (e viceversa) attraverso la seguente relazione:

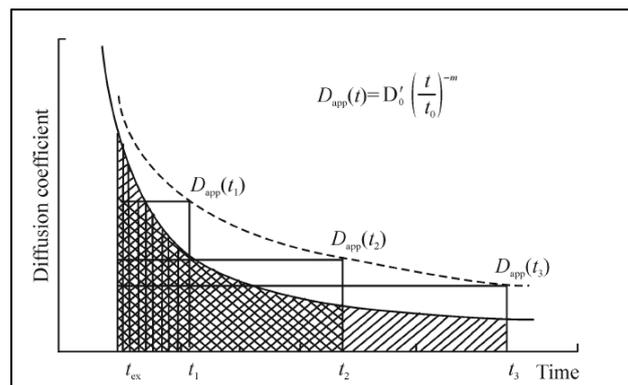
$$D_{ist}(t_{eff}) = D_0 \left( \frac{t_{eff}}{t_0} \right)^{-n} = D_{app}(t) = \frac{1}{(t_1 - t_0)} \int_{t_0}^{t_1} D_0 \left( \frac{t_0}{t} \right)^n dt \quad (106)$$

Molti modelli di uso comune, per elaborare delle previsioni a lungo termine sulla base di test di breve durata, si limitano nella mera sostituzione del coefficiente di diffusione istantaneo. Questo porta ad un errore di sottostima rilevante della resistenza alla penetrazione del calcestruzzo dal momento che nella realtà, la velocità di diffusione è diminuita nel tempo e quindi bisogna considerare la sua media. Sostituire nella legge di

diffusione la velocità istantanea, si ipotizza che durante tutto il periodo di esposizione, la velocità sia rimasta costante. Tale sottostima si può notare nelle figure successive, dove viene mostrato che ad un certo istante di tempo, la velocità istantanea è minore della velocità media (apparente).



**Figura 6.27** Coefficiente di diffusione apparente calcolato con test di lunga durata



**Figura 6.28** Dipendenza dal tempo del coefficiente di diffusione istantaneo ( linea continua) e del coefficiente di diffusione apparente (linea tratteggiata)

Per ovviare a questo problema di sottostima, bisogna integrare l'equazione differenziale di Fick considerando sin dall'inizio il carattere evolutivo del coefficiente diffusione. Ciò equivale a calcolare la velocità media sull'intervallo temporale di esposizione [50] [51].

Se è disponibile invece la curva di variazione del coefficiente di diffusione ricavata con test su lunghi periodi, la semplice introduzione del coefficiente apparente nella soluzione legge di Fick, basta a descrivere pienamente la realtà. Infatti, come più volte detto, il coefficiente apparente corrisponde ad un valore mediato nel tempo ed è proprio quello che prevede la soluzione corretta della legge di diffusione, prendendo in considerazione il carattere evolutivo nel tempo, sin prima dell'integrazione.

Di seguito si riportano i due modelli utilizzabili nei due diversi casi sopra spiegati.

- Modello utilizzabile sulla base di test a breve termine

$$A) C(x, t) = C_s \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2 \sqrt{\left( \int_{t_0}^t D_0 \left( \frac{t_0}{t} \right)^n dt \right) t}} \right) \quad (107)$$

- Modello utilizzabile sulla base di test a lungo termine

$$B) C(x, t) = C_s \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2 \sqrt{D'_0 \left( \frac{t_0}{t} \right)^m t}} \right) \quad (108)$$

### 6.6.3 Applicazione del modello “B” al caso studio

Per poter ricavare la legge di variazione nel tempo del coefficiente di diffusione, sono necessarie almeno due misurazioni fatte ad istanti temporali diversi e distanti. In questo modo, conoscendo la l’equazione di variazione, si possono calcolare i due parametri “m” e “Do”.

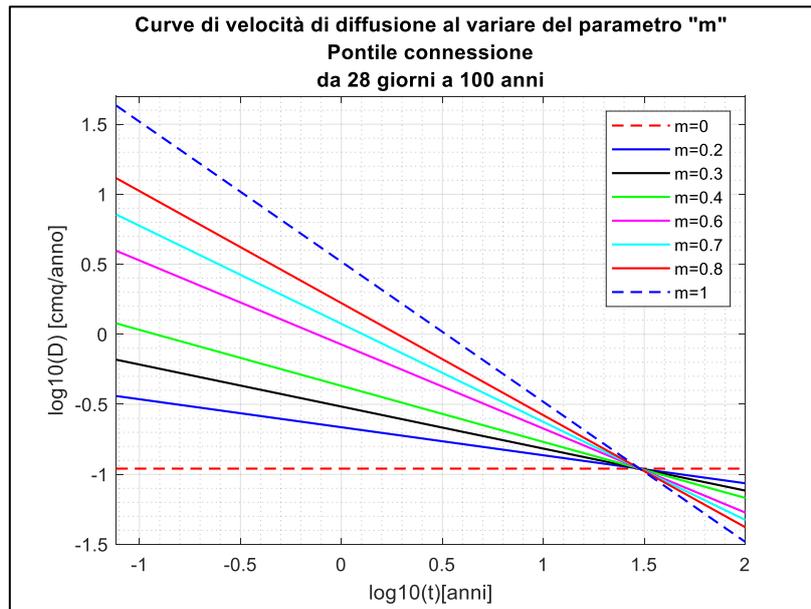
Nel presente lavoro, i dati disponibili si riferiscono ad un periodo di esposizione di 30 anni. Essendo unico l’istante di misura, fittando i profili disponibili con il modello B, i parametri possono assumere qualsiasi valore. Questo accade perché è noto solo un punto dell’iperbole di variazione del coefficiente di diffusione. A 30 anni infatti, il valore che assume il coefficiente di diffusione è pari a quello calcolato nello scorso capitolo assunto costante nel tempo.

Nella Figura 6.29 si ha una chiara dimostrazione del fatto che i parametri possono assumere infiniti valori, fornendo a 30 anni, lo stesso coefficiente di diffusione.

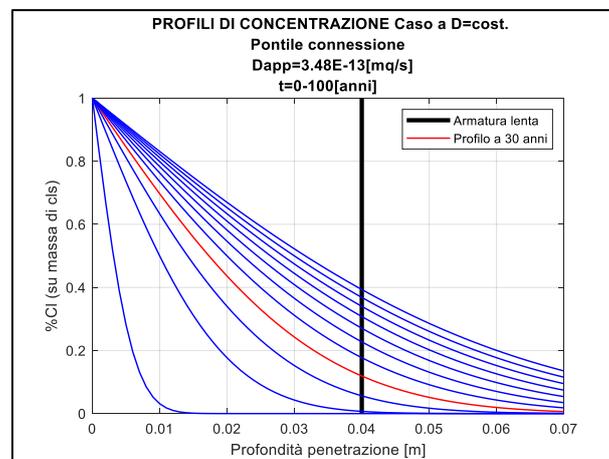
Se la generica curva di variazione del coefficiente di diffusione viene rappresentata in un sistema di riferimento bi- logaritmico si ha la seguente equazione di un fascio di rette proprio con centro in  $(30, D_{30})$ :

$$\log_{10}(D_{30 \text{ anni}}) = \log_{10}(D'_0 t_0^m) - m \cdot \log_{10}(t = 30 \text{ anni}) \quad (109)$$

Il parametro m può assumere solo valori nell’intervallo  $[0 -1]$  e come si può notare dalla Figura 6.29, per valori del parametro piccoli (in generale cemento Portland, molto poroso), il coefficiente di diffusione all’istante di riferimento risulta grande. Questo accade per via dell’unico vincolo a 30 anni.



**Figura 6.29** Curve di variazione del coefficiente di diffusione al variare del parametro "m", in scala bi-logaritmica



**Figura 6.30** Profili di concentrazione a  $D=cost.$

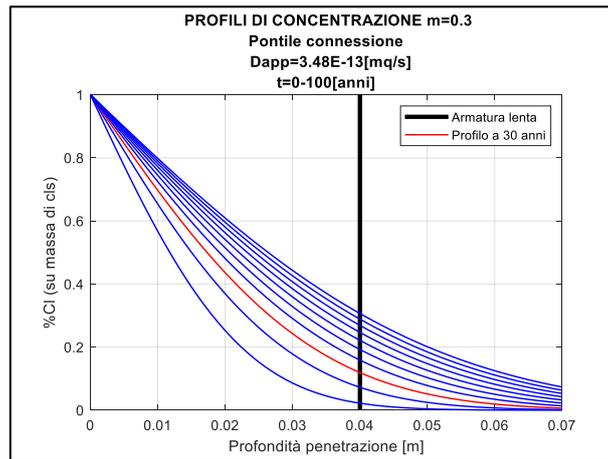


Figura 6.31 Profili di concentrazione con  $m=0.3$

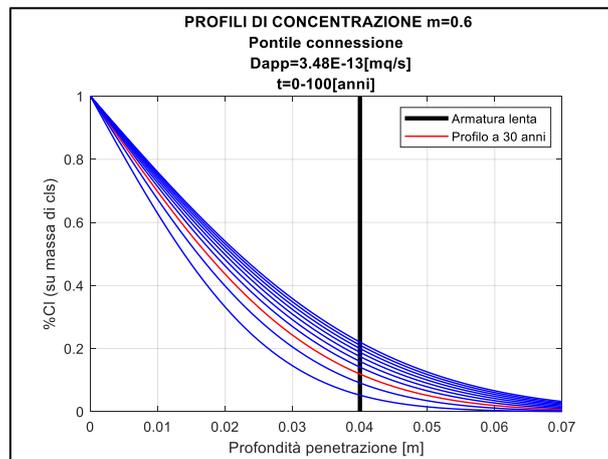


Figura 6.32 Profili di concentrazione con  $m=0.6$

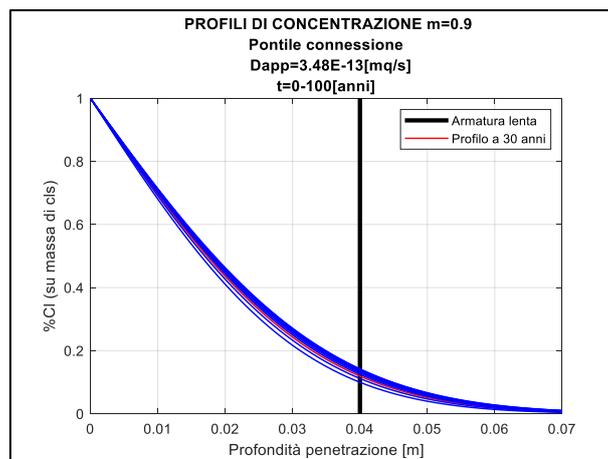


Figura 6.33 Profili di concentrazione con  $m=0.9$



Come si può notare dalle figure di cui sopra, in tutti i casi i profili in rosso ( 30 anni di esposizione) coincidono. Questo perché è l'unico profilo noto è funge da vincolo assoluto per mancanza di altre misure in tempi diversi.

Nel range temporale proposto ( 28giorni – 100 anni), considerando il coefficiente di diffusione costante, la variazione dei profili nel tempo è molto grande. Invece, considerando il carattere evolutivo della velocità di diffusione, all'aumentare del parametro “m”, la variabilità dei profili tende a diminuire. Questo accade presumibilmente perché un calcestruzzo identificato con un parametro “m” molto grande, è da ritenersi poco poroso si dal principio e inoltre tende a diminuire la sua porosità, idratandosi, molto velocemente nel tempo. Questo significa che la concentrazione di cloruri si assesta nei primi anni di vita dell'opera, rimanendo pressoché costante nel tempo.

I profili sono stati ricavati solo per il pontile di connessione. Per le restanti parti dell'opera, il modus operandi è il medesimo di quello finora adottato.

## 6.6.4 Confronto profili e previsione vita utile

La normativa italiana, ma anche gli euro codici, oltre a definire le classi di esposizione, prescrivono anche un copriferro minimo, con lo scopo di proteggere le armature per un tempo di vita utile di almeno 50 anni; per una vita utile di 100 anni è sufficiente un incremento di due classi, che si traduce in un aumento di 10 mm di copriferro [53].

Class designation	Description of the environment	Informative examples where exposure classes may occur
<b>1 No risk of corrosion or attack</b>		
X0	For concrete without reinforcement or embedded metal: all exposures except where there is freeze/thaw, abrasion or chemical attack For concrete with reinforcement or embedded metal: very dry	Concrete inside buildings with very low air humidity
<b>2 Corrosion induced by carbonation</b>		
XC1	Dry or permanently wet	Concrete inside buildings with low air humidity Concrete permanently submerged in water
XC2	Wet, rarely dry	Concrete surfaces subject to long-term water contact Many foundations
XC3	Moderate humidity	Concrete inside buildings with moderate or high air humidity External concrete sheltered from rain
XC4	Cyclic wet and dry	Concrete surfaces subject to water contact, not within exposure class XC2
<b>3 Corrosion induced by chlorides</b>		
XD1	Moderate humidity	Concrete surfaces exposed to airborne chlorides
XD2	Wet, rarely dry	Swimming pools Concrete components exposed to industrial waters containing chlorides
XD3	Cyclic wet and dry	Parts of bridges exposed to spray containing chlorides Pavements Car park slabs
<b>4 Corrosion induced by chlorides from sea water</b>		
XS1	Exposed to airborne salt but not in direct contact with sea water	Structures near to or on the coast
XS2	Permanently submerged	Parts of marine structures
XS3	Tidal, splash and spray zones	Parts of marine structures
<b>5. Freeze/Thaw Attack</b>		
XF1	Moderate water saturation, without de-icing agent	Vertical concrete surfaces exposed to rain and freezing
XF2	Moderate water saturation, with de-icing agent	Vertical concrete surfaces of road structures exposed to freezing and airborne de-icing agents
XF3	High water saturation, without de-icing agents	Horizontal concrete surfaces exposed to rain and freezing
XF4	High water saturation with de-icing agents or sea water	Road and bridge decks exposed to de-icing agents Concrete surfaces exposed to direct spray containing de-icing agents and freezing Splash zone of marine structures exposed to freezing
<b>6. Chemical attack</b>		
XA1	Slightly aggressive chemical environment according to EN 206-1, Table 2	Natural soils and ground water
XA2	Moderately aggressive chemical environment according to EN 206-1, Table 2	Natural soils and ground water
XA3	Highly aggressive chemical environment according to EN 206-1, Table 2	Natural soils and ground water

Figura 6.34 Classi di esposizione EC2

Environmental Requirement for $c_{min,dur}$ (mm)							
Structural Class	Exposure Class according to Table 4.1						
	X0	XC1	XC2 / XC3	XC4	XD1 / XS1	XD2 / XS2	XD3 / XS3
S1	10	10	10	15	20	25	30
S2	10	10	15	20	25	30	35
S3	10	10	20	25	30	35	40
S4	10	15	25	30	35	40	45
S5	15	20	30	35	40	45	50
S6	20	25	35	40	45	50	55

Figura 6.35 Copriferro minimo per armatura ordinaria

Environmental Requirement for $c_{min,dur}$ (mm)							
Structural Class	Exposure Class according to Table 4.1						
	X0	XC1	XC2 / XC3	XC4	XD1 / XS1	XD2 / XS2	XD3 / XS3
S1	10	15	20	25	30	35	40
S2	10	15	25	30	35	40	45
S3	10	20	30	35	40	45	50
S4	10	25	35	40	45	50	55
S5	15	30	40	45	50	55	60
S6	20	35	45	50	55	60	65

Figura 6.36 Copriferro minimo per armatura da precompressione

Nel seguente capitolo, per le varie parti dell'opera studiata, sono stati messi a confronti i profili di concentrazione ricavati con due diversi modelli, quali:

- Modello a coefficiente di diffusione costante;
- Modello di diffusione evolutivo;

Sempre con gli stessi modelli, è stata elaborata una previsione della vita utile in funzione di una soglia critica dei cloruri assunta pari al 0,05% sulla massa di calcestruzzo, successivamente con una soglia critica pari a 0.1% e infine con una soglia pari a 0.15%

La resistenza del calcestruzzo non è un dato presente in quelli disponibili ad esclusione per il pontile di connessione che presenta un  $R_{ck}$  di circa 50 [MPa].

Lo scopo principe dello studio è quello di dimostrare che l'assunzione del coefficiente costante, sottostima in ogni caso la resistenza alla penetrazione del calcestruzzo, fornendo vite utili molto inferiori a parità di copriferro adottato.

Come già affermato nel capitolo precedente, i parametri della legge evolutiva nel tempo, non sono univoci. Di seguito si riportano le curve di vita utile al variare del parametro "m" per tre contenuti critici di cloruri.

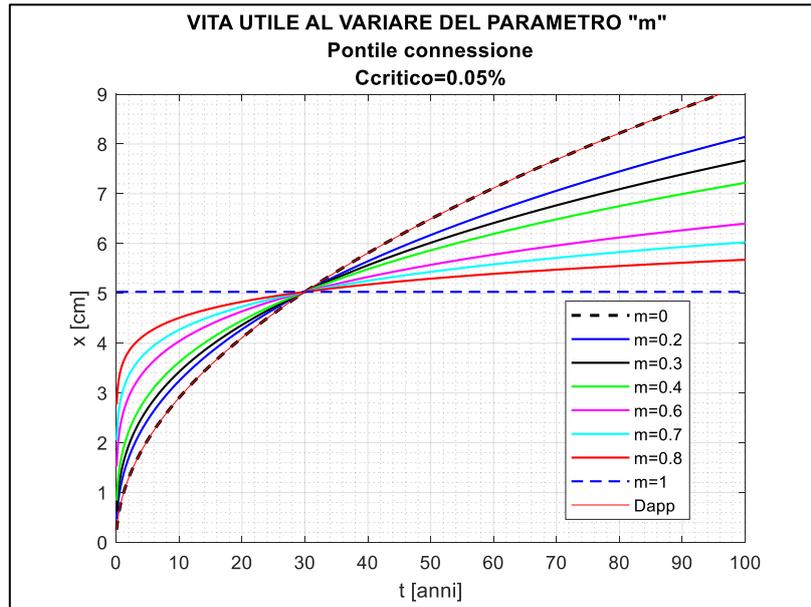


Figura 6.37 Vita utile al variare di "m" con  $C_{cr}=0.05\%$

Come si può osservare nella figura sovrastante, con un contenuto critico di cloruri così basso, considerando il coefficiente di diffusione costante, il copriferro di progetti per una vita utile di 100 anni deve essere maggiore di 9 cm. Questo risultato evidentemente sottostima la resistenza del calcestruzzo alla penetrazione. Un copriferro di tale ampiezza non è pensabile in quanto potrebbe fessurarsi già in fase di ritiro.

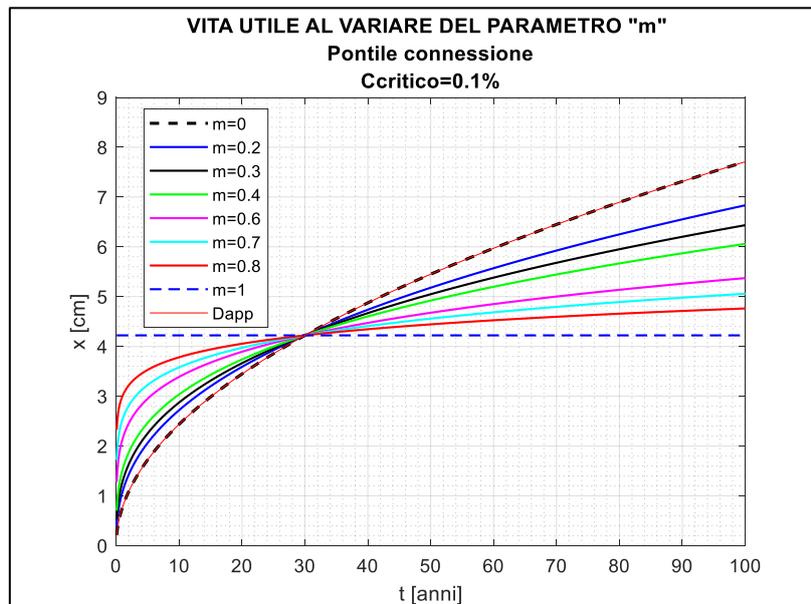
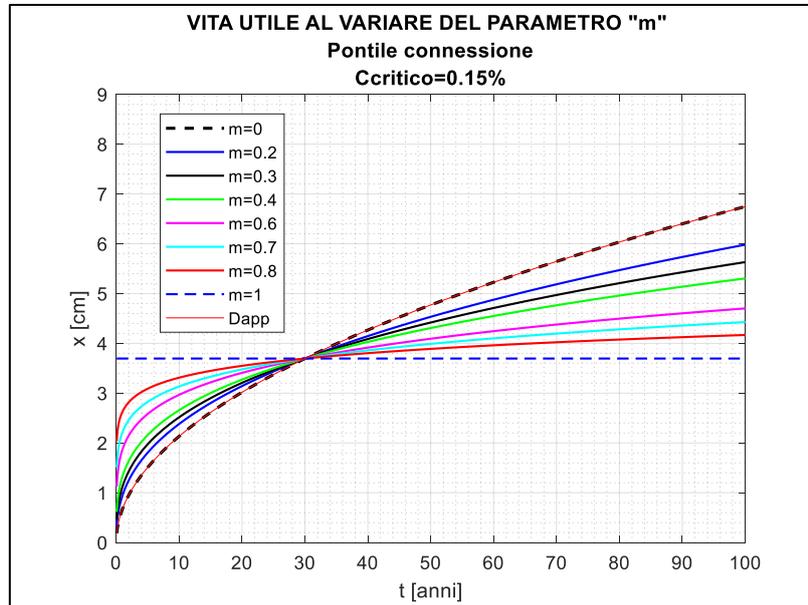


Figura 6.38 Vita utile al variare di "m" con  $C_{cr}=0.1\%$

Con una soglia critica leggermente più alta, il valore massimo dell'ampiezza del copriferro scende sotto gli 8 cm, con un coefficiente di diffusione costante e una vita utile di 100 anni.



**Figura 6.39** Vita utile al variare di "m" con  $C_{cr}=0.15\%$

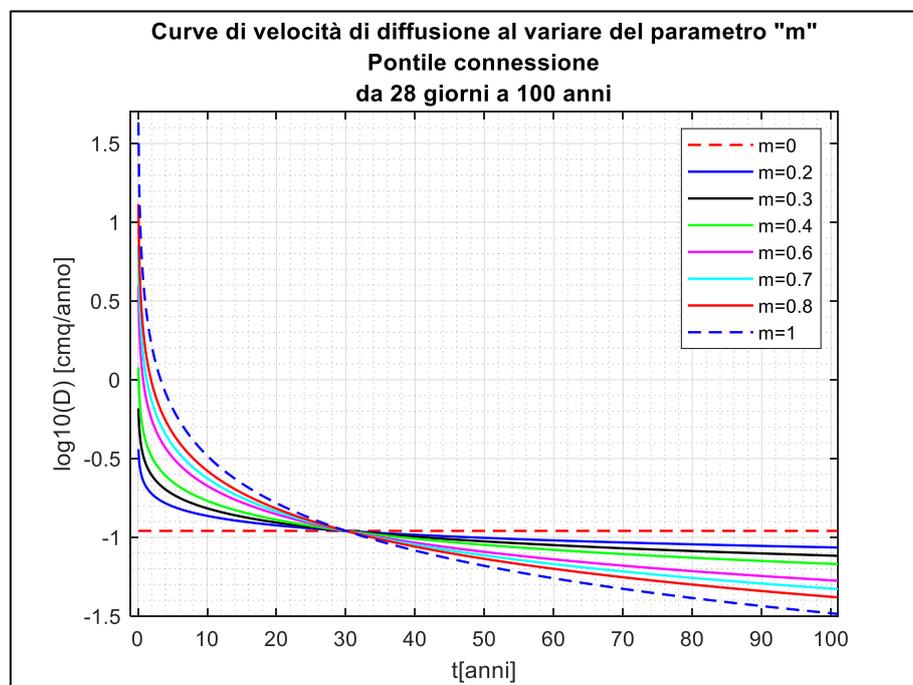
In ogni caso, possono essere fatte alcune considerazioni analizzando i grafici sovrastanti:

1. Considerare il carattere evolutivo del coefficiente di diffusione, con  $m=0$ , equivale a considerare il coefficiente di diffusione costante. In genere, un cemento portland è identificato con un parametro  $m=0.4-0.6$ ;
2. Come si può notare dai profili di vita utile e dalla Figura 6.40, per tempi minori di 30 anni, un calcestruzzo con un alto valore del parametro "m", seppur diminuendo molto velocemente il suo coefficiente di diffusione, presenta dei valori dello stesso, sempre maggiori rispetto ad un calcestruzzo con un valore del parametro "m" minore.

Studiando infatti i due casi estremi, ovvero  $m=0$  ed  $m=1$ , si osserva che, nel primo caso, il coefficiente di diffusione rimane costante nel tempo e quindi, la concentrazione di cloruro critica avanza attraverso il copriferro, sempre con la stessa velocità, raggiungendo profondità sempre maggiori. Questo significa che, la porosità non diminuisce nel tempo. Nel secondo caso invece, il coefficiente di diffusione, prima dei 30 anni, risulta maggiore rispetto al primo caso, ma

diminuisce nel tempo con molta velocità. Questo significa che il calcestruzzo con  $m=1$ , diminuisce la sua porosità quasi istantaneamente. Infatti, con riferimento al profilo di vita utile per lo stesso calcestruzzo, si nota che, la concentrazione critica dei cloruri non avanza nel tempo, raggiungendo sin dai primi istanti una profondità del copriferro che rimarrà costante nel tempo e che risulta, per tempi inferiori a 30 anni, maggiore rispetto a quella raggiunta nel calcestruzzo con  $m=0$ .

In definitiva, se  $m=0$ , il coefficiente di diffusione rimane costante nel tempo mentre, se  $m=1$ , il coefficiente di diffusione diminuisce nel tempo e il profilo di contrazione rimane costante. Quest'ultimo tipo di calcestruzzo viene definito auto compattante.

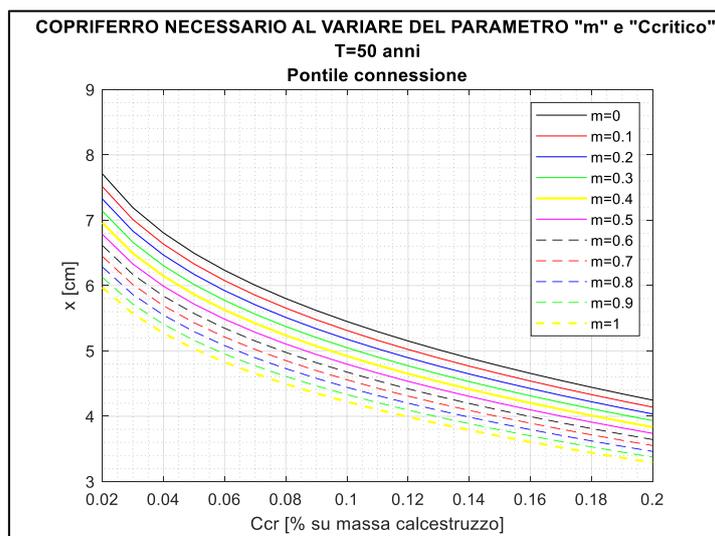


**Figura 6.40** Curve di variazione del coefficiente di diffusione al variare del parametro "m", in scala semi-logaritmica

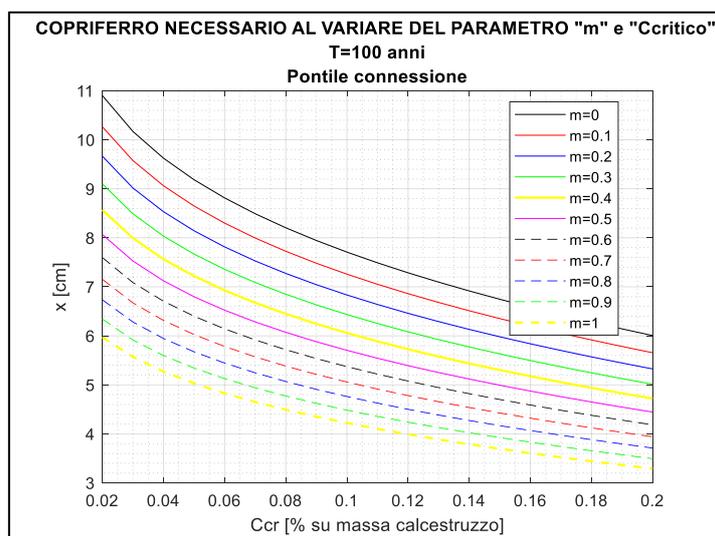
Di seguito, nella Figura 6.41 e nella Figura 6.42, viene confrontata la variazione del copriferro necessario per una vita utile di 50 e 100 anni, al variare del contenuto critico di cloruri, variabile da 0.02% a 0.2% sulla massa di calcestruzzo, per i diversi valori di "m".

Come si può osservare, per una vita utile di 50 anni, all'aumentare del contenuto critico dei cloruri (contenuto necessario all'attivazione della corrosione per pitting), la profondità diminuisce e la distanza tra le curve riferite ai diversi parametri, risulta piccola.

La stessa cosa accade per una vita utile di 100 anni, con la differenza che l'offset tra le diverse curve è ben più grande. Questo significa che per lunghi tempi di esposizione, la sensibilità nei confronti del parametro "m" è molto più grande.



**Figura 6.41** Copriferro necessario per una vita utile di 50 anni, al variare della soglia critica dei cloruri



**Figura 6.42** Copriferro necessario per una vita utile di 100 anni, al variare della soglia critica dei cloruri



La peggiore condizione per un tempo di vita utile di 100 anni, si verifica con un calcestruzzo che presenta un parametro  $m=0$ , con una profondità di copriferro contaminata pari a 11 cm con una concentrazione critica pari allo 0.02%

Alcuni studi in letteratura, propongo di stimare il coefficiente “m” sulla base del rapporto acqua/cemento.

Una prova è stata eseguita, utilizzando la seguente formulazione, proposta [41]:

$$m = 2.5 \cdot \left(\frac{w}{c}\right) - 0.6 \quad (110)$$

La seguente formula è stata ricavata però, sulla base di test a breve termine su diverse tipologie di calcestruzzo. Di conseguenza, utilizzarla per il presente caso studio, basato su test a lungo termine, eseguiti su una struttura esposta all’ambiente contaminante per lunghi periodi di tempo, porta a delle incongruenze. Infatti, la formula (110) fornisce dei valori del parametro “m” tanto maggiori, quanto maggiore è il rapporto di w/c.

Tale risultato entra in contraddizione con quanto detto precedentemente in quanto, un calcestruzzo con un maggior contenuto di acqua e quindi più poroso, presenterebbe un parametro “m” che in realtà dovrebbe identificare un calcestruzzo compatto. Questo porterebbe a delle stime sbagliate del tempo di vita utile.



## 7 Conclusioni

Lo studio della penetrazione dei cloruri all'interno del calcestruzzo, basato sui dati inerenti al porto di Manfredonia, ha condotto all'identificazione del coefficiente di diffusione apparente e del contenuto di cloruri superficiali. Nonostante non siano presenti dati riguardanti le caratteristiche del calcestruzzo, i valori del coefficiente di diffusione si collocano in linea con i valori presenti in letteratura.

Lo stesso studio è stato eseguito considerando il carattere evoluto del coefficiente di diffusione. Una stima univoca però, dei parametri "m" e "D<sub>0</sub>" non è stata possibile per via di un'unica misurazione dei cloruri ad un tempo di esposizione di 30 anni.

È stato allora eseguito uno studio al variare dei possibili parametri, ed è stato dimostrato che, non considerando l'andamento decrescente nel tempo del coefficiente di diffusione, per via della chiusura dei pori nella pasta cementizia per la continua idratazione, porta a sottostimare la resistenza alla penetrazione del coefficiente di diffusione e quindi a prevedere dei copriferri molto grandi.

Mettendo a confronto l'andamento del copriferro necessario, per due tempi di vita utile (50 e 100 anni), al variare del contenuto critico dei cloruri, per ogni parametro "m", è stato dimostrato che la sensibilità nei confronti di tale parametro aumenta nel tempo. Ciò significa che, per stime per una vita utile breve, considerare il coefficiente di diffusione costante, in assenza di altre informazioni, non porta a grossi errori.

È stata eseguita una prova stimando il parametro di invecchiamento "m" sulla base di diversi valori del rapporto w/c, in linea con quelli previsti dalle norme. Tale stima è risultata però, in contraddizione con la realtà dei fatti in quanto, un maggior rapporto w/c, ha fornito delle vite utili maggiori. Tale metodo allora, non può essere applicato sulle basi di test su lungo termine in quanto, basato su test a breve termine.

### Sviluppi Futuri Per Una Migliore Stima Dei Parametri

- Condurre altre misurazioni dei cloruri nella stessa opera oggetto di studio per poter individuare univocamente i parametri "m" e "D<sub>0</sub>";



- Stabilire per mezzo di indagini o di documentazioni progettuali, le caratteristiche del calcestruzzo;
- Prevedere delle misurazioni in funzione della temperatura in modo da poter adattare e utilizzare i risultati ottenibili su strutture simili a quella studiata;



## 8 Indice Figure

Figura 1.1 Classi di esposizione .....	1
Figura 2.1 Velocità di idratazione (da Collepari) .....	4
Figura 2.2 Andamento resistenza meccanica per le diverse componenti del cemento .....	4
Figura 2.3 Idratazione del cemento .....	6
Figura 2.4 Influenza del contenuto di acqua e del grado di idratazione sulla porosità .....	7
Figura 2.5 Flusso di liquido in materiale asciutto (1) e materiale saturo(2) .....	11
Figura 3.1 Cause del degrado del calcestruzzo armato.....	13
Figura 3.2 Effetto del dilavamento su opera in c.a .....	15
Figura 3.3 Degrado di un canale per attacco solfatico.....	17
Figura 3.4 Pop-out in un pavimento industriale per reazione ASR .....	19
Figura 3.5 Macro-fessurazione in una banchina per reazione ASR.....	19
Figura 4.1 Periodo di innesco e periodo di propagazione della corrosione in una struttura in calcestruzzo .....	23
Figura 4.2 Conseguenze strutturali nel calcestruzzo armato .....	24
Figura 4.3 Reazione anodica e catodica .....	25
Figura 4.4 Processo di corrosione.....	26
Figura 4.5 Tasso di carbonatazione in funzione dell'umidità .....	30
Figura 4.6 Influenza della durata dei periodi umidi e asciutti sulla velocità di carbonatazione di un cemento portland cemento con rapporto a/c di 0,6 e durante il ciclo a secco esposto al 65% di umidità relativa .....	31
Figura 4.7 Influenza della durata dei periodi umidi e asciutti sulla velocità di carbonatazione di un cemento portland cemento con rapporto a/c di 0,6 e durante il ciclo a secco esposto al 65% di umidità relativa .....	31
Figura 4.8 Valori massimi, minimi e medi della velocità di corrosione in calcestruzzo carbonatato al variare .....	31
Figura 4.9 Relazione tra umidità relativa e tasso di corrosione nel calcestruzzo sia senza cloruro sia in presenza di cloruri .....	32
Figura 4.10 Schema corrosione per pitting [1] .....	33
Figura 4.11 Relazione tra $Cl^-$ , $OH^-$ e tasso di corrosione.....	34
Figura 4.12 Determinazione del profilo dello ione cloruro in una carota di calcestruzzo .....	35
Figura 4.13 Wet candle device .....	36
Figura 4.14 Schematizzazione e localizzazione delle aree di prova sul pontile di Scheveningen .....	38
Figura 4.15 Schematizzazione e localizzazione delle aree di prova sullo scarico fluviale di Haringvliet..	39
Figura 4.16 Profilo di concentrazione previsto e misurato .....	41
Figura 4.17 Contenuto superficiale di cloruri e coefficiente di diffusione efficace.....	42
Figura 4.18 Composizione chimica e mineralogica del cemento .....	44
Figura 4.19 Composizione e proprietà delle miscele.....	44
Figura 4.20 Contenuto atmosferico di cloruri misurato con la wet candle .....	45

Figura 4.21 $D_1$ e $m$ in funzione delle condizioni di esposizione e del tipo di calcestruzzo .....	47
Figura 4.22 $C_s$ e $n$ in funzione delle condizioni di esposizione e del tipo di calcestruzzo .....	47
Figura 4.23 Diverse zone di una struttura marina, in relazione alla penetrazione del cloruro e alla corrosione delle armature .....	48
Figura 4.24 Esempio di contorni di penetrazione del cloruro in una struttura marina in funzione dell'altezza sopra l'acqua di mare (cemento Portland, $a/c = 0.5$ , $C_3A = 10\%$ ) [1] .....	48
Figura 4.25 Evoluzione nel tempo del contenuto critico di cloruri in funzione del tempo, profondità per la miscela C1 [20].....	50
Figura 4.26 Evoluzione nel tempo del contenuto critico di cloruri in funzione del tempo, profondità per la miscela C1 [20].....	50
Figura 4.27 Evoluzione nel tempo del contenuto critico di cloruri in funzione del tempo, profondità per la miscela C1 [20].....	50
Figura 4.28 Evoluzione nel tempo del contenuto critico di cloruri in funzione del tempo, profondità per la miscela C1 [20].....	51
Figura 4.29 Caratteristiche del cemento utilizzato .....	53
Figura 4.30 Caratteristiche delle tre miscele .....	53
Figura 4.31 Cloro depositato sulla wet candle a 10,100,200,500 e 1100 m dalla costa .....	54
Figura 4.32 Profili di concentrazione per il campione C1 per ogni tempo di esposizione .....	54
Figura 4.33 Profili di concentrazione per il campione C1 dopo 46 mesi al variare della sua distanza dalla costa.....	55
Figura 4.34 Profili di concentrazione per le tre miscele esposte per 46 mesi ad una distanza di 10 m dalla costa.....	55
Figura 4.35 Relazione tra $C_{tot}$ e $D_{ac}$ .....	56
Figura 4.36 $D_0$ ed $m$ ottenuti dall'interpolazione numerica e la funzione di saturazione.....	58
Figura 4.37 Copriferro minimo per una vita di servizio di 50 anni, per diversi calcestruzzi e per diverse condizioni ambientali .....	59
Figura 4.38 Simulazione dell'avanzamento del contenuto critico di cloruri in funzione di diversi livelli di cloruro depositato .....	60
Figura 4.39 Temperature medie annuali.....	62
Figura 4.40 Medie annuali dell'umidità relativa.....	62
Figura 4.41 Profili di concentrazione al variare della temperatura.....	65
Figura 4.42 Profili di concentrazione al variare dell'umidità relativa.....	65
Figura 4.43 Confronto dei livelli di diffusività forniti dalle soluzioni A, B e B modificata ad un fissato tempo $t_l$ .....	67
Figura 4.44 Profili di concentrazioni per cemento Portland ricavati con i tre metodi .....	68
Figura 4.45 Profili di concentrazioni per cemento d'altoforno ricavati con i tre metodi.....	68
Figura 4.46 Schematizzazione delle condizioni di corrosioni in un calcestruzzo integro [1].....	69
Figura 4.47 Schematizzazione delle condizioni di corrosioni in un calcestruzzo inquinato da cloruri .....	70
Figura 4.48 Diagramma di Pedefferri semplificato che indica le regioni di corrosione pitting e di passività perfetta ed imperfetta in funzione del potenziale di acciaio e del contenuto di cloruro [1] .....	71
Figura 5.1 Danneggiamento progressivo per fessurazione, spalling e delaminazione.....	74
Figura 5.2 Geometria della corrosione della barra di armatura: attacco corrosivo uniforme (sinistra), attacco corrosivo da un solo lato (destra).....	76

Figura 5.3 Geometria della corrosione localizzata della barra di armatura da precompresso (Adattato da Val et al., 1998).....	77
Figura 5.4 Influenza del rapporto a/c e della profondità del copriferro sul tasso di corrosione.....	80
Figura 5.5 Variazione nel tempo per $t > t_i$ dell'intensità di corrente predetta.....	80
Figura 5.6 Modello di danno nelle condizioni iniziali.....	84
Figura 5.7 Diagramma del modello di Energia di Fattura, GF.....	85
Figura 5.8 Quadro fessurativo all'istante $t_1$ (in nero) e ad un istante successivo $t_2$ (in rosso).....	86
Figura 5.9 Parametri geometrici.....	88
Figura 5.10 Cilindro a parete spessa non fessurata.....	91
Figura 5.11 Legame costitutivo in trazione del calcestruzzo.....	93
Figura 5.12 Stato non fessurato, stato parzialmente fessurato e stato totalmente fessurato [37].....	93
Figura 5.13 Modello di aderenza: pressione radiale e tangenziale dovute ad N.....	94
Figura 5.14 Spostamenti radiali dovuti alla corrosione ( $U_{rs,corr}$ ) e all'azione dell'aderenza ( $U_{rs,nc}$ ).....	94
Figura 5.15 Decadimento della resistenza attritiva per $\alpha_1=3.75$ e $n=2$ .....	96
Figura 5.16 Idealizzazione della barra corrosa.....	98
Figura 5.17 Legame costitutivo adottato.....	99
Figura 5.18 Decadimento della resistenza di barre compromesse.....	102
Figura 6.1 Foto del porto di Manfredonia.....	104
Figura 6.2 Schematizzazione della struttura studiata.....	105
Figura 6.3 Sezione longitudinale e trasversale del pontile di approccio.....	107
Figura 6.4 Sezione trasversale banchina.....	108
Figura 6.5 Foto reale della banchina.....	108
Figura 6.6 Foto aerea del pontile di connessione.....	109
Figura 6.7 Sezione longitudinale e trasversale dell'impalcato.....	110
Figura 6.8 Sezione trasversale banchine d'attracco A4-A5 (in rosso si evidenzia il solettone).....	111
Figura 6.9 Caratteristiche materiale per pontile connessione.....	113
Figura 6.10 Localizzazione sito di misura.....	114
Figura 6.11 Variazione stagionale temperatura.....	114
Figura 6.12 Variazione stagionale umidità relativa.....	115
Figura 6.13 Fusso per pontile di approccio.....	120
Figura 6.14 Fusso per pulvini banchina.....	121
Figura 6.15 Fusso per parabordi banchina.....	121
Figura 6.16 Fusso per pontile connessione.....	122
Figura 6.17 Fusso per pulvini diga.....	122
Figura 6.18 Fusso per parabordi diga.....	123
Figura 6.19 Andamento generare della %Cl per pontile di approccio, banchina, pontile di connessione e diga.....	123
Figura 6.20 Profili per pontile di approccio.....	129
Figura 6.21 Profili per pulvini banchina.....	130



Figura 6.22 Profili per parabordi banchina.....	131
Figura 6.23 Profili per pontile connessione.....	132
Figura 6.24 Profili per pulvini diga.....	133
Figura 6.25 Profili per parabordi diga.....	134
Figura 6.26 Relazione tra coefficiente di diffusione istantaneo e tempo di esposizione utilizzando test a breve termine.....	137
Figura 6.27 Coefficiente di diffusione apparente calcolato con test di lunga durata.....	139
Figura 6.28 Dipendenza dal tempo del coefficiente di diffusione istantaneo ( linea continua) e del coefficiente di diffusione apparente (linea tratteggiata).....	139
Figura 6.29 Curve di variazione del coefficiente di diffusione al variare del parametro "m", in scala bi-logaritmica.....	142
Figura 6.30 Profili di concentrazione a D=cost.....	142
Figura 6.31 Profili di concentrazione con m=0.3.....	143
Figura 6.32 Profili di concentrazione con m=0.6.....	143
Figura 6.33 Profili di concentrazione con m=0.9.....	143
Figura 6.34 Classi di esposizione EC2.....	145
Figura 6.35 Copriferro minimo per armatura ordinaria.....	146
Figura 6.36 Copriferro minimo per armatura da precompressione.....	146
Figura 6.37 Vita utile al variare di "m" con Ccr=0.05%.....	147
Figura 6.38 Vita utile al variare di "m" con Ccr=0.1%.....	147
Figura 6.39 Vita utile al variare di "m" con Ccr=0.15%.....	148
Figura 6.40 Curve di variazione del coefficiente di diffusione al variare del parametro "m", in scala semi-logaritmica.....	149
Figura 6.41 Copriferro necessario per una vita utile di 50 anni, al variare della soglia critica dei cloruri	150
Figura 6.42 Copriferro necessario per una vita utile di 100 anni, al variare della soglia critica dei cloruri.....	150

## 9 Indice Tabelle

Tabella 2.1 Composizione del cemento portland [1].....	3
Tabella 2.2 Prodotti di idratazione .....	5
Tabella 3.1 %di ossido di sodio equivalente nel cemento .....	18
Tabella 4.1 Valori di K in funzione della compattezza del calcestruzzo .....	29
<b>Tabella 4.2</b> Caratteristiche delle strutture investigate.....	38
Tabella 4.3 Ampiezza copriferro per le aree investigate .....	39
Tabella 4.4 Contenuto iniziale di cloruri e rapporto a/c .....	40
Tabella 4.5 Parametri input modello Dura Crete.....	41
Tabella 4.6 Dati ambientali .....	45
Tabella 4.7 Caratteristiche chimiche dell'acqua di immersione dei campioni.....	46
Tabella 4.8 Parametri ambientali.....	52
<b>Tabella 4.9</b> Dimensioni provini, tempo stagionatura e tempi di esposizione .....	52
Tabella 4.10 Distribuzione delle strutture investigate .....	61
Tabella 4.11 Caratteristiche medie delle strutture investigate.....	61
Tabella 4.12 Parametri della legge modificata di diffusione ottenuti con una regression analysis .....	64
<b>Tabella 4.13</b> Parametri utilizzati per i profili nelle Figura 4.44 e Figura 4.45.....	67
Tabella 4.14 Sintesi dei modelli analizzati.....	72
Tabella 5.1 Parametri utilizzati nel modello Dura Crete .....	82
Tabella 5.2 Configurazioni tensionali e deformativi della barra .....	100
<b>Tabella 6.1</b> Caratteristiche materiali per pontile di approccio .....	112
Tabella 6.2 Caratteristiche materiali per banchina .....	112
Tabella 6.3 Caratteristiche materiali per diga frangiflutti.....	113
Tabella 6.4 Nomenclatura dei saggi eseguiti.....	116
Tabella 6.5 Concentrazione cloruri per carote a 1,5 m.s.l.m. ....	118
Tabella 6.6 Sintesi dei parametri .....	135



## 10 Bibliografia

- [1] E. Bertolini, Corrosion of steel in concrete, Germania: Wiley-VCH, 2013.
- [2] Collepardi, Scienza e tecnologia del calcestruzzo, Hoepli.
- [3] c. d. Wikipedia, « Idratazione del cemento,» Wikipedia, L'enciclopedia libera., 20 6 2019. [Online]. Available: [//it.wikipedia.org/w/index.php?title=Idratazione\\_del\\_cemento&oldid=105847267](https://it.wikipedia.org/w/index.php?title=Idratazione_del_cemento&oldid=105847267).
- [4] T. M. W. B. Gerd Lanz, A cura di, *Manuale del calcestruzzo*, PROVINCIA AUTONOMA DI BOLZANO - ALTO ADIGE.
- [5] A. B. Marco Ormellese, «PC di strutture in calcestruzzo,» *APCE*, Settembre 2016.
- [6] Collepardi, «ABC del calcestruzzo. E di ettringite,» [Online]. Available: <https://www.encosrl.it/ettringite-dott-jekyll-e-mr-hyde/>.
- [7] J. J. O. O. S. T. S. Collepardi, «DEGRADO DEL CALCESTRUZZO PER ATTACCO SOLFATICO,» *Enco - Engineering Concrete*, n. 48, 2010.
- [8] L. R. M. Matteo Felitti, Il degrado delle strutture in calcestruzzo armato: diagnosi, monitoraggio e soluzioni per il recupero, Maggioli editore, 2018.
- [9] S. Peethamparan, «Alkali Silica Reaction (ASR) in Cement Free,» Clarkson University, December 2016.
- [10] T. M. E. P. Mario Berra, «Alkali Release from Aggregates in Long-Service Concrete Structures: Laboratory Test Evaluation and ASR Prediction,» 9 August 2018.
- [11] «Carbonatazione e corrosione del conglomerato cementizio armato,» 10 3 2015. [Online]. Available: <https://www.azichem.it/news/carbonatazione-e-corrosione-del-conglomerato-cementizio-armato/170/>.
- [12] J. Broomfield, Corrosion of steel in concrete, E & FN Spon, 1997.
- [13] D. I. P. M. & L. S. G. Gotti, «Influenza dei fenomeni di degrado sulla modalità di rottura di elementi,» in *Handling Exceptions in Structural Engineering: Structural Systems, Accidental Scenarios, Design Complexity*, Roma, 2010.



- [14] L. Bertolini, «La corrosione delle armature nel calcestruzzo e la sua prevenzione,» Torino,, 2009.
- [15] C. Q. L. Robert E. Melchers, «Phenomenological Modeling of Reinforcement Corrosion in Marine Environments,» Gennaio 2006.
- [16] L. M. E. ., S. Iovino Renato, «La corrosione delle armature per carbonatazione del calcestruzzo,» 3 1 2017. [Online]. Available: <https://www.ingenio-web.it/6349-la-corrosione-delle-armature-per-carbonatazione-del-calcestruzzo>.
- [17] N. B. S. D. Arnon Bentur, Steel Corrosion in Concrete : Fundamentals and Civil Engineering Practice, CRC Press LLC, 2011.
- [18] *PROTEZIONE, RIPRISTINO E RIPARAZIONE DELLE STRUTTURE IN CALCESTRUZZO ARMATO*, General Admixutres.
- [19] A. Costa e J. Appleton, «Chloride penetration into concrete in marine environment - Part I: Main parameters affecting chloride penetration,» 1999.
- [20] J. A. Antonio Costa, «Chloride penetration into concrete in marine environment - Part II: Main parameters affecting chloride penetration,» 1999.
- [21] N. D. Pham, Y. Kuriyama, N. Kasai, S. Okazaki, K. Suzuki e D. T. Nguyen, «A new analysis of wind on chloride deposition for long-term aerosol chloride deposition monitoring with weekly sampling frequency,» *Atmospheric Environment*, 2018.
- [22] R. B. Polder e M. R. d. Rooij, «Durability of marine concrete structures-field investigations and modelling,» *HERON*, vol. 50, n. 3, 2005.
- [23] L. Sgambi, «Analasi del degrado in strutture in calcestruzzo armato, parte2:modelli per la diffusione dei cloruri per la corrosione,» Roma, 2015.
- [24] G. Meira, C. Andrade, C. Alonso, J. B. Jr. e M. P. Jr., «Durability of concrete structures in marine atmosphere zones - The use of chloride deposition rate on the wet candle as an environmental indicator».
- [25] G. Meira, C. Andrade, I. Padaratz, C. Alonso e J. B. Jr., «Chloride penetration into concrete structures in the marine atmosphere zone – Relationship between deposition of chlorides on the wet candle and chlorides accumulated into concrete,» *Cement & Concrete Composites*, 2007.



- [26] Z. Yang, S. Lin, K. Lin e W. Zhuo, «Chloride Penetration in Coastal Concrete Structures: Field Investigation and Model Development,» *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2019, p. 16, 2019.
- [27] I. S. Oslakovic, D. Bjegovic e D. Mikulic, «Evaluation of service life design models on concrete structures exposed to marine environment,» *Materials and Structures*, 2010.
- [28] S. Sgobba, G. C. Marano e M. Borsa, «FORMULAZIONI PER UNA STIMA ACCURATA DELLA VITA UTILE DI ELEMENTI IN C.A. SOGGETTI AD ATTACCHI DI CLORURI».
- [29] M. Diamanti, B. d. Curto, M. Ormellese, F. Bolzoni e G. Cilluffo, «Utilizzo di nitrati come inibitori di corrosione per le armature nel calcestruzzo,» 2017.
- [30] A. Bossio, F. Bellucci, G. P. Lignola, A. Prota, E. Cosenza e G. Manfredi, «La durabilità delle strutture in calcestruzzo armato: modelli per la progettazione e il monitoraggio mediante NDT.,» Milano, 2013.
- [31] P. G. M. I. Luca Sgambi\*, «The influence of degradation phenomena on collapse modes in prestressed concrete beams,» *Int. J. Lifecycle Performance Engineering*, 2012.
- [32] M. Otieno, H. Beushausen e M. Alexander, «Prediction of Corrosion Rate in RC Structures - A Critical Review,» *RILEM*, vol. 5, 2011.
- [33] K. A. T. Vu e M. G. Stewart, «Structural reliability of concrete bridges including improved chloride-induced corrosion models,» *Structural Safety*, n. 22, 2000.
- [34] G. Lignola, A. Prota, G. Manfredi e E. Cosenza, «Unified theory for confinement of RC solid and hollow circular columns,» *Elsevier*, 2008.
- [35] S. Imperatore e Z. Rinaldi, «Cracking in Reinforced Concrete Structures Damaged by Artificial Corrosion: An Overview,» *The Open Construction & Building Technology Journal*, 2019.
- [36] S. Coccia, Z. Rinaldi e S. I. •, «Influence of corrosion on the bond strength of steel rebars in concrete,» *Materials and Structures*, 2014.
- [37] R. K. L. Su e Y. Zhang, «A double-cylinder model incorporating confinement effects for the analysis of corrosion-caused cover cracking in reinforced concrete structures,» *Corrosion Science*, 2015.



- [38] Y. G. Du, L. A. Clark e A. H. C. Chan, «Effect of corrosion on ductility of reinforcing bars,» *Concrete Research*, September 2005.
- [39] Y. Du, G. A. Plizzari, D. W. Law, J. Cairns e C. Franzoni, «Mechanical properties of corrosion-damaged reinforcement,» *ACI Materials Journal*, vol. 102, n. 4, 2005.
- [40] M. Menegotto, A. Guarnieri e C. Carducci, «arpa.puglia,» 20 02 2020. [Online]. Available: <http://www.arpa.puglia.it/web/guest/serviziometeo>.
- [41] P. S. Mangat e B. T. Molloy, «Prediction of long term chloride concentration in concrete,» *Materials and Structures*, n. 27, 1994,.
- [42] L. T e L.-O. Nilsson, « Rapid Determination of the Chloride Diffusivity in Concrete by Applying an Electrical Field[J],» *ACI Materials Journal*, 1992.
- [43] M. Nokken, A. Boddy, R. Hooton e M. Thomas, «Time dependent diffusion in concrete—three laboratory studies,» *Cement and Concrete Research*, pp. 200-207, January 2006.
- [44] S. Luguang, S. Wei e G. Jianming, «Time Dependent Chloride Diffusion Coefficient in Concrete,» *Journal of Wuhan University of Technology-Mater*, vol. 28, 2013.
- [45] T. Maheswaran e a. J. G. Sanjayan, «A semi-closed-form solution for chloride diffusion in concrete with time-varying parameters,» *Magazine of Concrete Research*, 2004.
- [46] D. Chisholm e N. Lee, «Actual and Effective Diffusion Coefficients of Concrete Under Marine Exposure Condition,» Australia, 2001.
- [47] Y. Wang, X. Gong e L. Wu, «Prediction model of chloride diffusion in concrete considering the coupling effects of coarse aggregate and steel reinforcement exposed to marine tidal environment,» *Construction and Building Materials*, 2019.
- [48] F. X. B. Q. D. H. Y. M. & D. P. J. Liu, «New equation for description of chloride ions diffusion in concrete under shallow immersion condition,» *Materials Research Innovations*, 2014.
- [49] G. C. M. GAAL, *Prediction of Deterioration of Concrete Bridges -Corrosion of Reinforcement due to Chloride Ingress and Carbonation*, Netherlands: DUP Science, 2004.
- [50] M. Maage, S. Helland, E. Poulsen, Ø. Vennesland e J. E. Carlsen, «Service Life Prediction of Existing Concrete Structures Exposed to Marine Environment,» *ACI MATERIALS JOURNAL*, n. 93, 1996.

- [51] J. M. Frederiksen, L. Mejlbro e L. Nilsson, «Fick's law\_ Complete solutions for chloride ingress into concrete- with focus on time dependent diffusivity and boundary condition,» Sweden, 2008.
- [52] G. Roa-Rodriguez, W. Aperador e A. Delgado, «Calculation of Chloride Penetration Profile in Concrete Structures,» *International journal of electrochemical science*, 2013.
- [53] *Eurocode 2: Design of concrete structures - Part 1-1: General rules and rules for buildings*, 2004.
- [54] R. B. Polder e M. R. d. Rooij, *Durability of marine concrete structures— field investigations and modelling*, 2005.
- [55] G. C. Marano, S. Sgobba, C. Marti e J. Payá, «Vita utile delle strutture in calcestruzzo armato in presenza di cloruri: comparazione tra il modello standard e quello con coefficiente di diffusione variabile nel tempo,» *CONCRETO*, n. 83, 2008.
- [56] Y.-M. Sun, M.-T. Liang e T.-P. Chang, «Time/depth dependent diffusion and chemical reaction model of chloride transportation in concrete,» *Applied Mathematical Modelling*, 2011.
- [57] Q.-f. Liu, Z. Hu, X.-y. Lu, J. Yang, I. Azim e W. Sun, «Prediction of Chloride Distribution for Offshore Concrete Based on Statistical Analysis,» *Materials* , 2020.
- [58] G. C. Marano, S. Sgobba, C. Marti e J. Payá, «Vita utile delle strutture in calcestruzzo armato in presenza di cloruri: comparazione tra il modello standard e quello con coefficiente di diffusione variabile nel tempo,» *CONCRETO*, n. 83, 2008.
- [59] G. C. Marano e S. Sgobba, «Un modello dipendente dal tempo per l'ingresso dei cloruri all'interno delle strutture in cemento armato.,» *Enco*, n. 45, pp. 21-26, 2009.
- [60] Q. Yuan, C. Shi e G. D. S. & K. Audenaert, «Effect of temperature on transport of chloride ions in concrete,» *Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting II*, 2009.
- [61] T. J. M. alfatlawi, I. A. D. alhydari e R. A. A. alsultani, «Experimental determination and numerical validation of the chloride penetration in cracked hydraulic concrete structures exposed to severe marine environment,» in *International Conference on Materials Engineering and Science* , 2018.



- [62] H. Zhang, W. Zhang, X. Gu, X. Jin e N. Jin, «Chloride penetration in concrete under marine atmospheric environment – analysis of the influencing factors,» *Structure and Infrastructure Engineering*, 2016.
- [63] K. Gode e Riga, «Predicting the Service Life of Concrete Bridges Based on Quantitative Research,» *Construction Science*, 2014/2015.
- [64] Q. Cao, Q. Gao, R. Gao e J. Jia, «Chloride penetration resistance and frost resistance of fiber reinforced expansive self-consolidating concrete,» *Construction and Building Materials*, 2017.
- [65] M. Isteita e Y. Xi, «The effect of temperature variation on chloride penetration in concrete,» *Construction and Building Materials*, 2017.
- [66] G. v. d. Wegen, R. B. Polder e K. v. Breugel, «Guideline for service life design of structural concrete - A performance based approach with regard to chloride induced corrosion,» *HERON*, vol. 57, n. 3, 2012.
- [67] T. Luping e J. Gulikers, «On the mathematics of time-dependent apparent chloride diffusion coefficient in concrete,» *Cement and Concrete Research*, vol. 37, 2007.
- [68] P. Mangata e M. Limbachiya, «Effect of initial curing on chloride diffusion in concrete repair materials,» *Cement and Concrete Research*, vol. 29, 1999.
- [69] K. Anh e M. G. Stewart, «Structural reliability of concrete bridges including improved chloride-induced corrosion models,» *Structural Safety*, vol. 22, 2000.
- [70] M. G. Stewart, D. V. Rosowsky e D. V. Val, «Reliability-based bridge assessment using risk-ranking decision analysis,» *Structural Safety*, vol. 23, 2001.
- [71] L. Basheer, J. Kropp e D. J. Cleland, «Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review,» *Construction and Building Materials*, vol. 15, 2001.
- [72] S. Ahmad, «Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction—a review,» *Cement & Concrete Composites*, vol. 25, 2003.
- [73] B. H. Oh e S. Y. Jang, «Effects of material and environmental parameters on chloride penetration profiles in concrete structures,» *Cement and Concrete Research*, vol. 37, 2007.



- [74] L. Marsavina, K. Audenaert, G. D. Schutter, N. Faur e D. Marsavina, «Experimental and numerical determination of the chloride penetration in cracked concrete,» *Construction and Building Materials*, vol. 23, 2009.
- [75] B. MartõÂn-PeÂrez, H. Zibara, R. Hooton e M. Thomas, «A study of the effect of chloride binding on service life predictions,» *Cement and Concrete Research*, vol. 30, 2000.
- [76] S. Chatterji, «ON THE APPLICABILITY OF FICK'S SECOND LAW TO CHLORIDE ION MIGRATION THROUGH PORTLAND CEMENT CONCRETE.,» *Cement and Concrete Research*, vol. 25, 1995.