

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali

Corso di Laurea magistrale in
Ingegneria dei Materiali



Evoluzione e controllo della corrosione in strutture in c.a. cave a contatto con acqua di mare

Relatore: Prof. Luca Bertolini

Co-relatori: Dott.ssa Ing. Elena Redaelli

Dott. Ing. Andrea Della Pergola

Dott.ssa Ing. Sabrina Grassini

Tesi di laurea di:

Davide AGOSTONI

Matricola 745123

Leonardo STUCCHI

Matricola 755365

Anno Accademico 2010/2011

Abstract

Versione italiana

Le strutture in calcestruzzo armato a contatto con acqua di mare sono soggette alla corrosione per pitting indotta dai cloruri. Inoltre quando le strutture sono cave, ad esempio come tunnel o parcheggi immersi, si possono sviluppare delle condizioni di differente aerazione dovute alla presenza di zone di calcestruzzo saturo a contatto con l'acqua di mare e di zone di calcestruzzo aerato. In questo caso tra le armature nelle due zone possono svilupparsi delle macrocoppie che provocano una polarizzazione delle armature nel calcestruzzo. Le finalità di questa tesi sono lo studio delle macrocoppie che si sviluppano in presenza di condizioni di differente aerazione e il loro controllo mediante sistemi di protezione catodica con anodi sacrificali.

Lo studio è stato effettuato mediante simulazioni numeriche effettuate con un programma a elementi finiti. Inizialmente si sono studiate le condizioni necessarie per l'instaurazione delle macrocoppie e in seguito le conseguenze sul fenomeno corrosivo dovute alla loro presenza. Successivamente si è studiata l'efficacia di un sistema di prevenzione o protezione catodica ad anodi sacrificali. Infine si è effettuata un'analisi di sensitività volta a determinare quale sia l'influenza dei parametri geometrici ed elettrochimici di maggior interesse che caratterizzano i modelli.

È stato dimostrato che fenomeni di macrocoppie all'interno di tali strutture sono possibili per determinate condizioni di esposizione e geometria della struttura e che la loro presenza determina un abbassamento dei tenori critici di cloruri necessari all'innescò della corrosione sulle armature e un aumento della velocità di corrosione. Si rende quindi necessaria l'installazione di un sistema di prevenzione o protezione catodica per salvaguardare l'integrità delle armature. Si è dimostrato come nel caso di strutture in calcestruzzo armato emergenti e sottoposte a macrocoppia il sistema di prevenzione catodica sia l'unico in grado di garantire un livello di protezione adeguato per l'intera vita utile.

Abstract

English version

Reinforced concrete structures in contact with seawater are affected by pitting corrosion induced by chlorides. Moreover when the structures have an aerated surface, for example underwater tunnels or car parks, differential aeration conditions can develop: part of the material is in saturated conditions while the other is in aerated conditions. In this case macrocells can develop and cause a polarization effect on the rebars. The purpose of this thesis is to study these macrocells and how it is possible to control the corrosion rate by installing cathodic protection systems.

Numerical models were created to simulate the corrosion rate of the macrocells that develop in concrete. Firstly the necessary condition for the development of macrocells and the consequences on corrosion phenomena were evaluated. Secondly it was studied the efficiency of cathodic prevention or protection systems with sacrificial anodes. Finally an analysis was conducted in order to understand the influence of the principal geometrical and electrochemical parameters of the models.

It was demonstrated that macrocells can develop only if certain conditions are achieved. The consequences of the macrocells are the lowering of critical chloride contents and the increase in the corrosion rate. It was shown that only the cathodic prevention is able to protect emerging structures for the entire service life.

Indice

<u>Introduzione</u>	1
<u>1 - Corrosione delle armature nel calcestruzzo</u>	2
<u>1.1 - Meccanismi di corrosione</u>	2
1.1.1 - Aspetti termodinamici	3
1.1.2 - Aspetti cinetici	4
1.1.2.1 - Curve di polarizzazione per metallo attivo	5
1.1.2.2 - Curve di polarizzazione per metallo attivo-passivo	6
1.1.2.3 - Caduta ohmica	7
<u>1.2 - Corrosione da cloruri</u>	8
1.2.1 - Innesco della corrosione	8
1.2.2 - Propagazione della corrosione	10
<u>1.3 - Fenomeni di trasporto di umidità e cloruri nel calcestruzzo</u>	11
1.3.1 - Permeazione	12
1.3.2 - Assorbimento capillare	12
1.3.3 - Evaporazione	13
1.3.4 - Diffusione	14
<u>1.4 - Macro Coppie</u>	15
<u>1.5 - Sistemi di prevenzione e protezione catodica</u>	17
1.5.1 - Sistema ad anodi sacrificali	19
1.5.2 - Sistema a correnti impresse	20
<u>2 - Metodologia di studio</u>	21
<u>2.1 - Struttura e zone di studio</u>	21
2.1.1 - Zone di esposizione ambientale	22
2.1.2 - Zone di influenza per le condizioni elettrochimiche delle armature	22
<u>2.2 - Analisi dei parametri di interesse</u>	23
2.2.1 - Analisi dei parametri fisici	24
2.2.1.1 - Zona atmosferica	24
2.2.1.2 - Zona immersa	27
2.2.1.3 - Zona delle maree	27
2.2.1.4 - Zona degli spruzzi	28
2.2.2 - Analisi dei parametri elettrochimici	28
2.2.2.1 - Zona asciutta	29
2.2.2.2 - Zona bagnata (acciaio passivo)	30
2.2.2.3 - Zona bagnata (acciaio attivo)	30
2.2.2.4 - Zona degli spruzzi (acciaio passivo)	32
2.2.2.5 - Zona degli spruzzi (acciaio attivo)	33

2.2.2.6 - Zona del pit	33
2.2.2.7 - Resistività elettrica	35
2.2.2.8 - Anodi sacrificali	35
<u>2.3 - Definizione dei modelli</u>	36
2.3.1 - Struttura parzialmente emersa	36
2.3.2 - Armature soggette a corrosione localizzata (pit)	42
<u>3 - Presentazione dei risultati</u>	44
<u>3.1 - Condizioni fisiche del calcestruzzo</u>	44
3.1.1 - Profilo di umidità	45
3.1.1.1 - Fase 1 (asciugamento superficiale)	45
3.1.1.2 - Fase 2 (trasporto di umidità all'interno del calcestruzzo)	46
3.1.1.3 - Analisi di sensitività sullo spessore della parete	49
3.1.2 - Diffusione dei cloruri	53
3.1.3 - Effetti sulle condizioni elettrochimiche	54
<u>3.2 - Innesco della corrosione</u>	55
3.2.1 - Struttura immersa	57
3.2.2 - Struttura parzialmente emersa	60
3.2.3 - Armature soggette a corrosione localizzata	63
3.2.3.1 - Caso di pit microscopico	64
3.2.3.2 - Caso di pit macroscopico	67
<u>3.3 - Propagazione della corrosione</u>	70
3.3.1 - Una armatura attiva nella zona degli spruzzi	70
3.3.2 - Una armatura attiva nella zona degli spruzzi e una nella zona immersa	75
3.3.3 - Armature tutte attive nella zona degli spruzzi	79
3.3.4 - Armature tutte attive nella zona degli spruzzi e una nella zona immersa	82
<u>3.4 - Prevenzione e protezione catodica</u>	86
3.4.1 - Prevenzione catodica	86
3.4.2 - Protezione catodica	91
<u>3.5 - Analisi di sensitività</u>	94
3.5.1 - Definizione dei parametri di interesse	94
3.5.2 - Potenziale di libera corrosione dell'acciaio attivo in zona bagnata (E_{corr})	96
3.5.3 - Pendenza della curva catodica (β_c)	99
3.5.4 - Densità di corrente di corrosione dell'acciaio attivo in zona bagnata (i_{corr})	102
<u>4 - Discussione dei risultati</u>	105
<u>4.1 - Trasporto di umidità e cloruri nel calcestruzzo</u>	105
<u>4.2 - Innesco e propagazione della corrosione</u>	107
4.2.1 - Innesco della corrosione	107
4.2.2 - Propagazione della corrosione	108

<u>4.3 - Analisi di sensitività</u>	115
<u>4.4 - Prevenzione e protezione catodica ad anodi sacrificali</u>	117
<u>Conclusioni</u>	119
<u>Appendice</u>	122
<u>Bibliografia</u>	169

Introduzione

Quando le strutture in calcestruzzo armato operano a contatto con acqua di mare, a causa dell'umidità e della presenza di cloruri nel calcestruzzo, possono avvenire l'innescò e la propagazione della corrosione delle armature. Nel caso particolare di strutture con cavità aerate, esse possono essere soggette a diverse condizioni di esposizione dovute alla presenza di armature in calcestruzzo saturo d'acqua, con basso contenuto di ossigeno, e di armature in calcestruzzo asciutto. Tali condizioni possono svilupparsi, ad esempio, in strutture scatolari utilizzate per la costruzione di garage e tunnel immersi in acqua di mare o paratie parzialmente emergenti. In questi casi può svilupparsi un accoppiamento galvanico tra le armature nelle diverse condizioni, detto "macro Coppia", che può causare un rapido degrado delle strutture. Infatti è possibile che le macro Coppie provochino un precoce innescò della corrosione da cloruri e un aumento della sua velocità, rispetto a quella che si avrebbe in assenza di accoppiamento.

L'obiettivo di questa tesi è determinare, mediante simulazioni numeriche, in quali condizioni può svilupparsi una macro Coppia e quali possono essere i suoi effetti sul processo di innescò e propagazione della corrosione. Inoltre si intende studiare la possibilità di limitare gli effetti negativi della corrosione tramite l'applicazione di un sistema di prevenzione o di protezione catodica con anodi sacrificali.

Lo studio è stato effettuato tramite modellazione numerica di un'ipotetica struttura rappresentante le principali possibili condizioni di esposizione all'ambiente esterno previste per una costruzione di questo tipo. Sono stati realizzati dei modelli che rappresentano un muro con una faccia esposta all'acqua di mare e all'atmosfera marina e l'altra faccia esposta all'aria. In primo luogo si è analizzata l'evoluzione temporale del profilo di umidità e della penetrazione dei cloruri nella struttura. I risultati di queste simulazioni hanno permesso di determinare in quali condizioni si trovano le armature inglobate nel calcestruzzo. Per studiare la complessa evoluzione della corrosione sono stati realizzati sia modelli tridimensionali, in grado di simulare i primi stadi evolutivi della corrosione localizzata, sia modelli bidimensionali, in grado di simulare un'ampia porzione di struttura interessata dalla corrosione. I parametri che descrivono il comportamento fisico ed elettrochimico della struttura sono stati determinati tramite analisi bibliografica.

Le simulazioni sono state realizzate tramite l'ausilio di un programma ad elementi finiti (Comsol multiphysics) e sono finalizzate a comprendere quali sono le condizioni necessarie all'instaurazione di una macro Coppia e quali possono essere le conseguenze sulla vita della struttura.

Il Capitolo 1 introduce i principi della corrosione, con particolare attenzione ai fenomeni agenti su strutture cave esposte all'acqua di mare, e le tecniche di prevenzione/protezione catodica. Nel Capitolo 2 sono descritti i modelli studiati in questa tesi e è discussa la scelta dei parametri di input, a seguito di un'ampia ricerca bibliografica. Il Capitolo 3 presenta i risultati delle simulazioni, che sono discussi criticamente nel Capitolo 4.

Capitolo 1

Corrosione delle armature nel calcestruzzo

La corrosione è un processo alquanto complesso a causa dell'interazione di numerosi fenomeni fisici e chimici che partecipano al processo globale di deterioramento dei materiali. Il fenomeno corrosivo deriva fundamentalmente dall'interazione tra il metallo di cui è composto un determinato oggetto e l'ambiente a cui esso risulta esposto. Un esempio importante si trova in campo edilizio dove il fenomeno della corrosione delle armature in acciaio contenute nelle strutture in calcestruzzo armato risulta un settore di studio fondamentale soprattutto dal punto di vista della sicurezza e anche per motivi economici. Di seguito vengono illustrati i fondamenti teorici significativi per lo studio della corrosione in ambito edilizio.

1.1 - Meccanismi di corrosione

La maggior parte dei metalli, e con essi l'acciaio, sono ottenuti dai rispettivi ossidi o composti naturali con grande dispendio di energia, di modo da far procedere una reazione chimica (la riduzione di tali ossidi) in senso opposto a quello spontaneo. In altre parole il ferro che compone l'acciaio permane durante il suo utilizzo, in una condizione metastabile. Pertanto esso tende a riportarsi nella sua condizione di equilibrio, convertendosi in composti più o meno simili a quelli in cui il metallo viene reperito allo stato grezzo.

La corrosione è un processo elettrochimico e pertanto può essere suddiviso in due semi-reazioni (un processo anodico e uno catodico) a cui si sommano due trasporti di cariche, elettroni nel metallo e ioni nell'elettrolita a contatto con esso (figura 1.1).

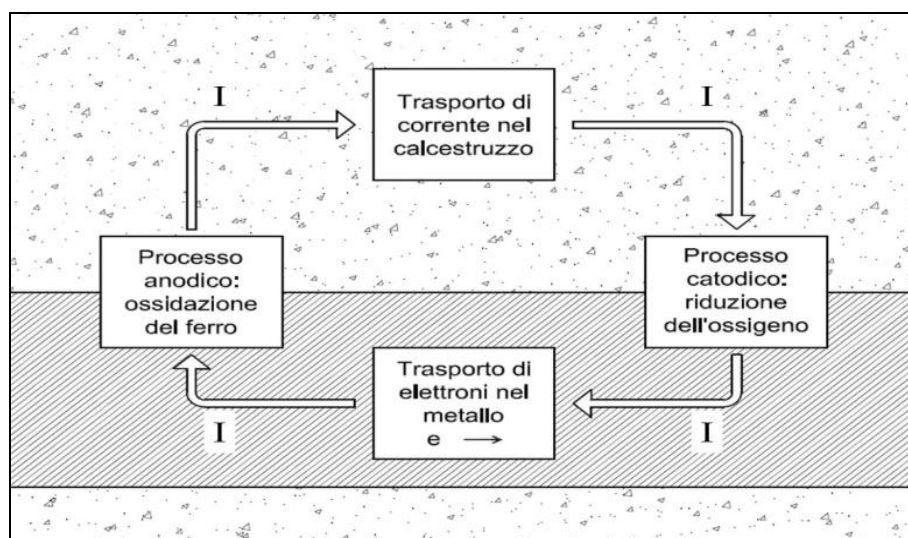


Fig. 1.1 - Processi parziali in cui è suddiviso il processo corrosivo.

Su una parte della superficie il metallo si ossida e va in soluzione sotto forma di ioni, secondo un processo definito reazione anodica, e la superficie in questione si comporta quindi da

anodo. Gli ioni rilasciati generano un eccesso di elettroni sulla superficie del metallo. Il processo corrosivo può continuare se su un'altra zona della superficie del metallo, definita catodo, avviene la semi-reazione complementare. Tale reazione è definita reazione catodica e consiste nella reazione degli elettroni in eccesso prodotti dalla semi-reazione anodica con qualche sostanza riducibile presente sulla superficie. Prendendo in considerazione la dissoluzione del ferro nell'acciaio delle armature [1]:

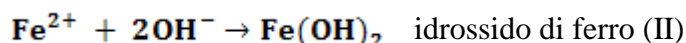
- ✓ Semi-reazione anodica : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
- ✓ Semi-reazione catodica (ci sono due possibilità):
 - ✓ Evoluzione dell'idrogeno: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

Questa semi-reazione ha luogo con velocità apprezzabili in ambienti acidi o in assenza di ossigeno.

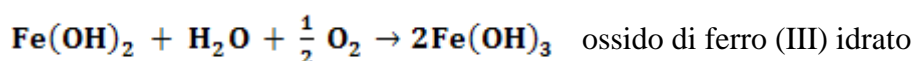
- ✓ Riduzione dell'ossigeno: $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$

Questa invece è la semi-reazione tipica e più comune in un ambiente aerato come quello in cui vengono a trovarsi le strutture in calcestruzzo armato.

La reazione globale dà origine ai prodotti di corrosione, ovvero la formazione di composti dovuti alla reazione dei prodotti della reazione anodica e catodica:



Questo idrossido tende a reagire ulteriormente in presenza di acqua e ossigeno formando un ossido idrato, caratterizzato dal tipico colore rosso e denominato comunemente ruggine:



1.1.1 - Aspetti termodinamici

È noto che ogni reazione chimica può avvenire spontaneamente solo qualora la differenza di energia libera ΔG tra lo stato iniziale e finale del sistema sia negativa [1]. Per il processo elettrochimico di corrosione in questione si ha che:

$$\Delta G = -EnF \quad (1)$$

Dove E è la forza elettromotrice del sistema [V], n è il numero di valenza della data reazione in esame e F è la costante di Faraday [96485,34 C/mol]. Come si è visto precedentemente una generica reazione elettrochimica può essere suddivisa in un semi-processo catodico e uno anodico, e

pertanto il potenziale del sistema è definito dalla differenza tra potenziale anodico E_a e catodico E_c secondo:

$$E = E_c - E_a \quad (2)$$

Risulta evidente come il potenziale debba essere positivo per rispettare la condizione termodinamica $\Delta G < 0$, essenziale per far avvenire il processo corrosivo, e ciò si traduce nella condizione:

$$E_c > E_a \quad (3)$$

Questa condizione è necessaria ma non sufficiente per il procedere del processo corrosivo in quanto è anche necessario che il potenziale del singolo processo anodico sia superiore al potenziale di equilibrio E_{eq} ad esso associato. Ovviamente è impossibile misurare il potenziale di un elemento senza riferirlo a un secondo elettrodo perché per definizione il potenziale si ottiene dalla differenza tra due elettrodi, pertanto esso, da un punto di vista pratico, viene misurato utilizzando particolari elettrodi in modo tale riferire ogni misurazione a un comune sistema di riferimento.

Tutti i dati di potenziale presentati in questo elaborato sono da intendersi come riferiti all'elettrodo SCE, il quale presenta un potenziale +0.244V rispetto all'elettrodo standard SHE, considerato per convenzione a 0V. I potenziali di equilibrio del processo anodico e catodico sono solitamente forniti rispetto alle condizioni standard E^0 ($P = 1 \text{ Atm}$, $T = 298 \text{ K}$, $[M^{z+}] = 1\text{M}$), mentre il potenziale per una qualsiasi reazione in ogni tipo di altra condizione può essere facilmente ricavato tramite l'applicazione della legge di Nernst:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a_{prodotti}}{a_{reagenti}} \right] \quad (4)$$

Dove R è la costante universale dei gas [8,314 J/(K*mol)], T è la temperatura [K], n rappresenta il numero di valenza della data reazione, F è la costante di Faraday [96485,34 C/mol] e $a_{prodotti}$ e $a_{reagenti}$ esprimono le attività dei vari composti coinvolti nella reazione.

1.1.2 - Aspetti cinetici

Sino ad ora si è parlato solo degli aspetti termodinamici, ovvero della possibilità o meno del fenomeno di corrosione di avere luogo. Non è però sufficiente conoscere se il processo può avvenire, siccome sussiste anche la possibilità che il processo abbia sì luogo, ma con una cinetica talmente lenta da poter essere trascurato (da un punto di vista ingegneristico, interessato al periodo di vita utile della struttura). La velocità di corrosione v_{corr} associata al processo corrosivo è direttamente collegabile alla densità di corrente i_{corr} uscente dalle superfici metalliche che si comportano da anodo.

1.1.2.1 - Curve di polarizzazione per metallo attivo

Un utile strumento in grado di collegare il potenziale a cui il metallo attivo si trova (rispetto all'equilibrio), alla densità di corrente corrispondente consiste nel metodo di estrapolazione di Tafel [1], tramite cui è possibile costruire le curve di polarizzazione **E vs Log(i)** partendo dalla curva globale misurabile sperimentalmente. Tale curva descrive il comportamento complessivo del metallo e quindi non è possibile osservare le due semi-reazioni in gioco se non spingendosi a valori di potenziali tali da farne prevalere nettamente una sull'altra (si possono individuare nel momento in cui la curva assume la forma di una retta). Tali rette sono in grado di rappresentare sia la semi-reazione anodica che la semi-reazione catodica secondo:

$$E - E_{eq} = \pm \beta \text{Log} \left(\frac{i}{i_{eq}} \right) \quad (5)$$

Dove **E** e **E_{eq}** sono rispettivamente il potenziale a cui si trova il materiale e il suo potenziale di equilibrio [mV], **i** e **i_{eq}** sono le corrispettive densità di corrente di scambio per i potenziali sopracitati [mA/m²] e **β** rappresenta la pendenza della retta (in scala semi-logaritmica) [mV/dec], positiva o negativa a seconda che il processo in questione sia la semi-reazione anodica o catodica rispettivamente. In figura 1.2 è possibile osservare un esempio qualitativo di curva globale e delle rette descriventi le semi-reazioni.

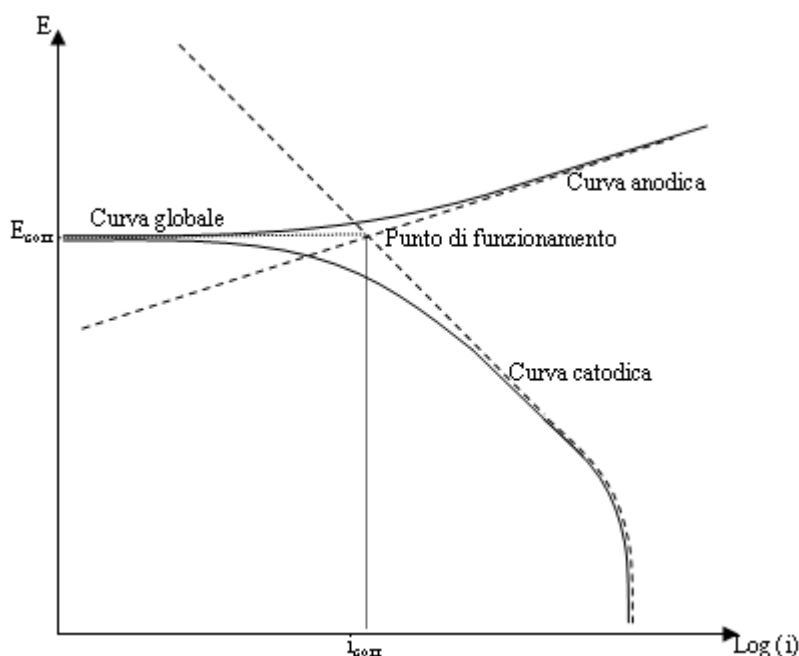


Fig. 1.2 - Curve di polarizzazione per un metallo attivo con relativo punto di funzionamento.

Prendendo ad esempio ancora una volta il ferro, costituente principale dell'acciaio delle armature nelle strutture in calcestruzzo armato, la semi-reazione anodica è l'ossidazione del ferro. L'andamento del potenziale rispetto alla densità di corrente è descrivibile dalla retta di Tafel costruita conoscendo la pendenza anodica **β_a** e un punto qualsiasi di tale retta. Da un punto di vista teorico la pendenza è funzione del tipo del comportamento elettrochimico del metallo e della

temperatura, mentre praticamente viene ricavato da dati sperimentali ottenuti nelle condizioni di esercizio.

La semi-reazione catodica invece è la riduzione di ossigeno sulla superficie delle armature, trasportato per diffusione all'interno del calcestruzzo dall'ambiente esterno, sia esso l'acqua di mare o l'atmosfera. L'andamento del potenziale rispetto alla densità di corrente è descrivibile da una retta formalmente equivalente a quella anodica la cui unica differenza è il valore (negativo) della pendenza, espressa dal simbolo β_c , definito pendenza catodica [2]. Tale retta può presentare però un asintoto verticale che rappresenta la corrente limite i_{lim} [mA/m²] dovuta al limite cinetico imposto dal processo diffusivo dell'ossigeno nel calcestruzzo [2]:

$$i_{lim} = \frac{nFD_{ox}}{\delta} \quad (6)$$

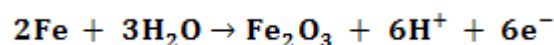
Dove n è il numero di ossidazione dell'ossigeno (4 per la reazione in questione), F è la costante di Faraday [C/mol], C esprime la concentrazione superficiale di ossigeno sulle armature [mol/m³], D_{ox} il coefficiente di diffusione dell'ossigeno nel materiale [m²/s] e δ lo strato di diffusione limite [m]. Tale corrente limite risulta quindi proporzionale al coefficiente D_{ox} , il quale è a sua volta funzione del contenuto di umidità del calcestruzzo [3], e alla concentrazione superficiale C , dipendente dalle condizioni di esposizione nelle varie parti della struttura. In particolare essa risulta più bassa per le zone in cui il calcestruzzo risulta più umido e l'ambiente più povero di ossigeno (ad esempio scendendo in profondità nel mare).

Per la determinazione di tali rette è possibile utilizzare un punto qualsiasi per ognuna delle due rette, tuttavia risulta una scelta conveniente utilizzare per entrambe il loro punto di intersezione, esprimibile da E_{corr} e i_{corr} , chiamati rispettivamente potenziale e densità di corrente di libera corrosione [2]. Tale punto rappresenta la condizione di lavoro globale del metallo, ossia il "punto di funzionamento", osservabile in figura 1.2.

1.1.2.2 - Curve di polarizzazione per metallo attivo-passivo

Risulta importante anche introdurre un altro aspetto fondamentale della cinetica, ovvero il comportamento denominato attivo-passivo che i metalli possono assumere in determinate condizioni. Per esempio il ferro delle armature presenta tale comportamento in ambiente basico, tipico in un calcestruzzo senza cloruri e non carbonatato.

In questo caso la semi-reazione anodica è la seguente:



In queste condizioni l'ossido di ferro prodotto crea un film passivo compatto e insolubile sulle armature, determinando un netto abbattimento della cinetica del processo anodico, e di conseguenza di quello globale. La curva di polarizzazione che descrive questo fenomeno viene detta curva attivo-passiva e presenta alcuni punti di interesse osservabili in figura 1.3 [4]:

- ✓ Potenziale di equilibrio (E_{eq}): come già descritto a questo potenziale la velocità di reazione è bilanciata in ambo i sensi.
- ✓ Potenziale di passività (E_{pass}): a questo livello si osserva il cambiamento del comportamento elettrochimico del metallo da attivo a passivo.
- ✓ Potenziale di transpassività (E_{tr}): è il potenziale corrispondente alla fine della regione di passività e al punto iniziale dell'evoluzione anodica dell'ossigeno. Può corrispondere al potenziale di pitting (E_{pit}), che verrà illustrato nel paragrafo 1.2.1.
- ✓ Densità di corrente critica (i_{cr}): la massima densità di corrente osservata nella regione attiva.
- ✓ Densità di corrente di passività (i_{pass}): la minima densità di corrente osservabile, dovuta all'azione protettiva del film passivo (in caso di funzionamento in passività del materiale corrisponde alla i_{corr}).

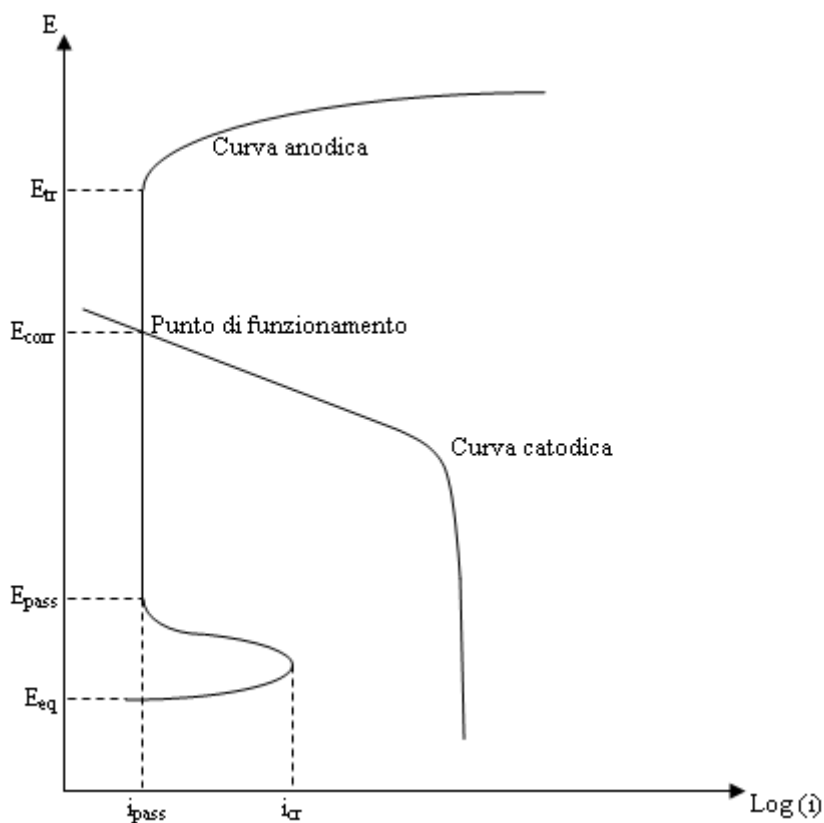


Fig. 1.3 - Curva di polarizzazione di un metallo attivo-passivo con relativo punto di funzionamento.

Osservando il grafico qualitativo risulta chiaro come il punto di funzionamento globale del processo corrosivo ricada nell'intervallo di passività, caratterizzato da una densità di corrente di corrosione ingegneristicamente trascurabile.

1.1.2.3 - Caduta ohmica

Per caduta ohmica si intende la differenza di potenziale ad opera dell'effetto resistivo del mezzo in cui la corrente circola, ossia il calcestruzzo costituente la struttura. Un aumento del contenuto di umidità del calcestruzzo ha come effetto principale una diminuzione inversa della resistività ρ dell'ambiente in cui le armature sono collocate, e dunque l'entità della caduta ohmica

associata alla circolazione di corrente all'interno del calcestruzzo. Anche il contenuto di cloruri nella soluzione presente all'interno dei capillari del calcestruzzo influenza nettamente la resistività con la stessa modalità.

Oltre che dal contenuto di umidità e di cloruri la resistività ha una forte dipendenza dal tipo di calcestruzzo, ovvero dal rapporto acqua/cemento, maggiore o minore presenza di pasta cementizia rispetto ad aggregati e l'utilizzo di additivi ad effetto pozzolanico [5]. Inoltre il rapporto acqua/cemento influenza la porosità, quindi della quantità di acqua contenibile nel materiale, al cui aumento si deve un aumento della conducibilità. La presenza infine di aggiunte pozzolaniche (fumo di silice, loppa d'altoforno, etc.) determina generalmente un aumento della resistività del materiale cementizio in quanto causa una diminuzione della porosità del calcestruzzo.

1.2 - Corrosione da cloruri

Nelle strutture in calcestruzzo armato le armature si trovano in un ambiente basico (pH 13-14) e ciò favorisce la formazione di un film passivo sulla superficie dell'acciaio garantendo la loro protezione. Tuttavia il calcestruzzo è anche un materiale poroso e questo consente la penetrazione di agenti aggressivi e potenzialmente dannosi al suo interno. Un esempio di tali agenti sono i cloruri, i quali entrano in contatto con la strutture in calcestruzzo armato tramite l'acqua di mare o i sali antigelo e penetrano in profondità fino a raggiungere le armature. Quando la loro concentrazione sulla superficie dell'acciaio raggiunge un valore limite, chiamato tenore critico, si verifica la rottura localizzata del film passivo con conseguente innesco di un particolare processo corrosivo, denominato pitting [6]. Tale forma di corrosione è particolarmente dannosa in quanto si tratta di una tipologia di degrado fortemente localizzata e di elevata velocità di penetrazione all'interno del metallo. Esso causa svariati effetti negativi tra cui la riduzione della sezione resistente delle armature, minore aderenza tra metallo e calcestruzzo e distacchi di materiale con possibili problemi di sicurezza ed estetici.

1.2.1 - Innesco della corrosione

Una volta raggiunto il tenore critico di cloruri sulla superficie dell'armatura la curva di polarizzazione anodica dell'acciaio passivo (figura 1.3) si interrompe in corrispondenza del cosiddetto potenziale di pitting (E_{pit}). Tale potenziale dipende da svariati fattori:

- ✓ **Concentrazione di cloruri sulla superficie delle armature:** all'aumentare della concentrazione, E_{pit} diminuisce.
- ✓ **pH dell'ambiente:** all'aumentare del pH dell'ambiente circostante il potenziale di pitting aumenta (come avviene nel calcestruzzo, in cui diversi tipologie di cementi portano ad avere diversi valori di pH).
- ✓ **Potenziale di libera corrosione delle armature:** le armature poste in un determinato ambiente assumono un dato valore di potenziale, il quale influenza notevolmente la quantità di cloruri necessaria per innescare la corrosione, questo perché tanto è più basso tale valore

di potenziale tanto la concentrazione di cloruri deve aumentare per portare il potenziale di pitting allo stesso valore del potenziale di libera corrosione per entrare nel ramo attivo della curva di polarizzazione anodica dell'acciaio. In figura 1.4 è possibile osservare tale situazione: a parità di E_{pit} la corrosione si innesca solo in un ambiente aerato (curva catodica 1) mentre in caso di ambiente non aerato la corrosione non si innesca (curva catodica 2) perché il potenziale di libera corrosione è ancora minore del potenziale di pitting e si trova ancora nella zona passiva dell'acciaio [4].

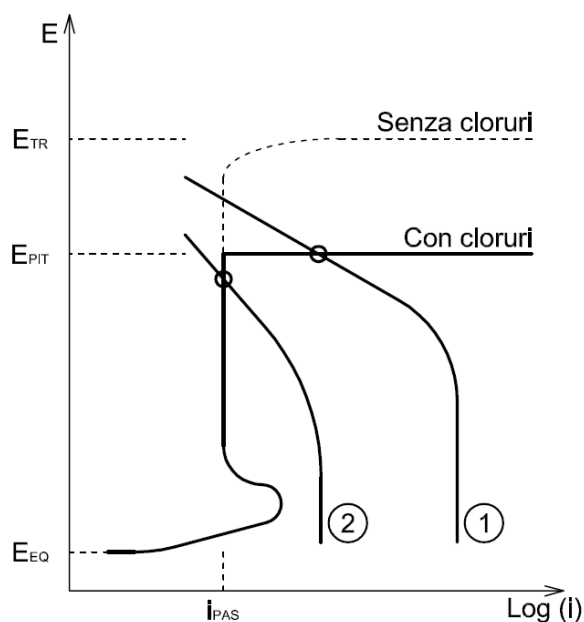


Fig. 1.4 - Curva di polarizzazione anodica e catodica dell'acciaio nel calcestruzzo in diverse condizioni ambientali.

Le condizioni più critiche sono dunque quelle in cui:

- ✓ Si ha la compresenza di ossigeno e cloruri, come ad esempio nella zona degli spruzzi in strutture emergenti dal mare, le quali subiscono continui cicli di asciutto-bagnato. Tale andamento ciclico è fortemente dannoso per la struttura in quanto la presenza di ossigeno innalza il potenziale di libera corrosione, avvicinandolo al potenziale di pitting, favorendo quindi l'innescò della corrosione, ma è causa anche di una velocità di corrosione delle armature molto più elevata della zona immersa. Il ciclo asciutto-bagnato favorisce anche la penetrazione dei cloruri [6] i quali raggiungono più velocemente le armature e il tenore critico necessario per l'innescò della corrosione rispetto alle condizioni di perenne immersione.
- ✓ Le armature interessate dalla presenza di cloruri vengono polarizzate anodicamente dalla presenza di una macrocoppia (vedi paragrafo 1.4) come ad esempio in strutture immerse cave, dove si ha una superficie esposta all'acqua di mare (poco ossigeno e penetrazione di cloruri) e una esposta all'atmosfera (grandi quantità di ossigeno disponibile).

1.2.2 - Propagazione della corrosione

La corrosione per pitting è un processo localizzato in quanto la rottura del film passivo avviene inizialmente solo dove i cloruri hanno raggiunto il tenore critico e la reazione anodica (ossidazione del ferro) tende a concentrarsi in aree dunque molto piccole. All'interno di esse la velocità di corrosione risulta molto elevata a causa della grande disparità tra area anodica (il pit) e catodica (il resto dell'armatura ancora passiva) la quale risulta invece protetta in quanto su di essa avviene la semi-reazione catodica e un conseguente allontanamento dei cloruri con rafforzamento del film di passività [6]. Inoltre, le condizioni ambientali all'interno del pit si aggravano sempre di più per la produzione di ioni H^+ intrinseci alla idrolizzazione degli ioni Fe^{2+} , i quali abbassano ulteriormente il pH della zona attiva e per il trasporto di altri ioni Cl^- in zona a causa della corrente ionica circolante nel calcestruzzo (figura 1.5) [4]. La combinazione di questi fattori genera quindi un ambiente sempre più aggressivo all'interno del pit.

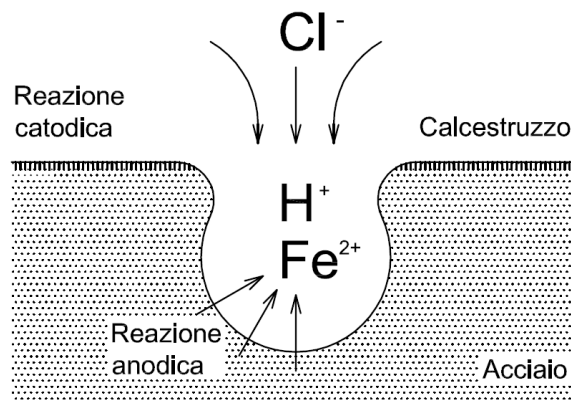


Fig. 1.5 - Schematizzazione dell'aumento delle condizioni di aggressività all'interno del pit.

A causa di questo peggioramento della situazione se si volesse riportare l'acciaio nelle condizioni di passività non sarebbe più sufficiente riportare il potenziale sotto E_{pit} (il pit si trova in un ambiente più aggressivo di quello esterno), ma risulterebbe necessario portare l'acciaio ad un potenziale più basso, chiamato potenziale di protezione (E_{pro}), sotto il quale tornerebbe a formarsi ovunque il film di passività. Questo è uno dei motivi per cui conviene intervenire nella protezione di una struttura prima che il danno si sia verificato in quanto "curare" comporterebbe portare la struttura a potenziali più bassi.

Il comportamento dell'acciaio in funzione di potenziale e concentrazione di cloruri è stato studiato e riassunto nel diagramma sperimentale denominato "diagramma di Pedefferri", osservabile in figura 1.6.

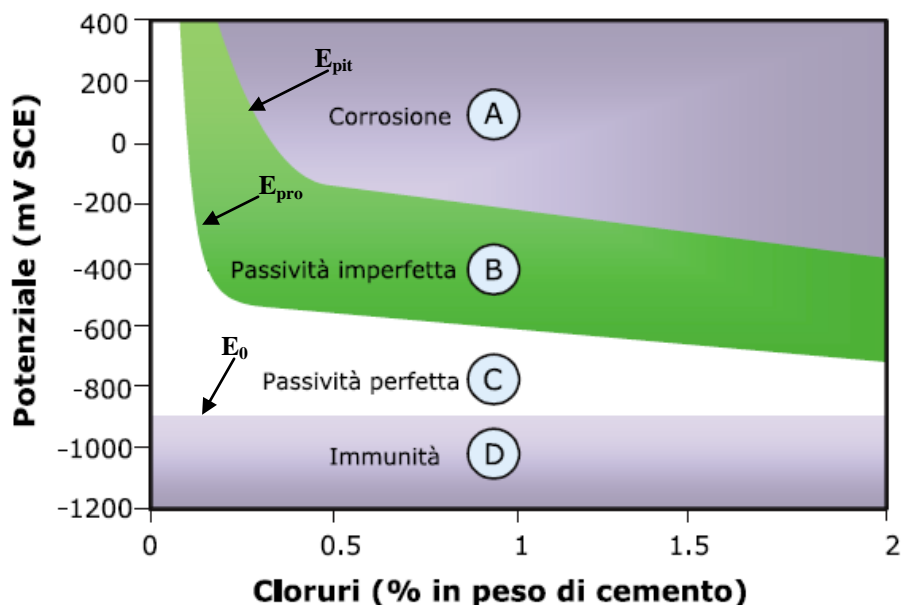


Fig. 1.6 - Diagramma di Pedeferri per acciaio al carbonio a temperatura ambiente [1].

Da tale diagramma è possibile individuare 4 zone:

- A. Corrosione: in tale situazione si ha l'innescò della corrosione per pitting.
- B. Passività imperfetta: in questo zona si possono osservare 2 comportamenti dell'acciaio:
 - ✓ Se il metallo è in stato passivo rimane tale anche in questo campo.
 - ✓ Se il metallo per qualche ragione è diventato precedentemente attivo non tornerà allo stato passivo ma continuerà a corrodersi.
- C. Passività perfetta: in questo intervallo l'acciaio è sempre protetto, se passivo mantiene il film protettivo, se attivo ricostruisce il film.
- D. Immunità: in questo caso il potenziale risulta talmente basso che per nessuna concentrazione di cloruri è possibile innescare il processo corrosivo.

1.3 - Fenomeni di trasporto di umidità e cloruri nel calcestruzzo

Per analizzare l'evolversi del degrado delle armature situate all'interno delle strutture in calcestruzzo, risulta necessario comprendere a fondo i fenomeni fisici relativi al trasporto di umidità e cloruri che si instaurano nel tempo nelle varie zone della stessa, e le conseguenze che essi hanno sulle proprietà dei materiali (resistività e diffusione dell'ossigeno nel calcestruzzo) e le condizioni di corrosione delle armature. È quindi necessario analizzare i diversi fenomeni di trasporto coinvolti e i principali fattori in grado di influenzarli.

1.3.1 - Permeazione

Tale fenomeno si instaura in un mezzo poroso saturo ed è relativo al caso di un flusso forzato da un gradiente di pressione, ad esempio in una parete in calcestruzzo armato a contatto diretto con il mare su un lato e sull'altro con aria tale fenomeno si manifesta come un flusso in entrata sulla faccia della parete a contatto con l'acqua del mare. Esso viene determinato dalla differenza di pressione tra il lato immerso, esposto ad una pressione esercitata dalla colonna di acqua soprastante e il fronte saturo all'interno del calcestruzzo, esposto a pressione atmosferica.

Il fenomeno di ingresso alla superficie è descrivibile dalla legge di Darcy [7]:

$$J = \frac{\rho_w k_w \Delta P}{\mu_w L} \quad (7)$$

Dove **J** è il flusso in ingresso nel calcestruzzo [kg/(m²*s)], **ρ_w** è la densità del fluido [kg/m³], **k_w** è il coefficiente di permeabilità [m²], **ΔP** è la differenza di pressione dovuta alla profondità del mare all'altezza desiderata [Pa], **L** è la lunghezza del tratto da percorrere [m], e infine **μ_w** esprime la viscosità del fluido in ingresso [Pa*s]. Risulta importante notare che **k_w** ha come principale fattore di dipendenza la porosità del calcestruzzo stesso, sia dal punto di vista della quantità (frazione di vuoti) sia dal punto di vista della qualità (tortuosità e continuità della rete capillare). Tali fattori contribuiscono in maniera, rispettivamente, proporzionale e inversamente proporzionale all'entità del flusso generato. La proprietà del materiale è espressa dunque dal coefficiente di permeabilità **k_w**, pertanto rapporti acqua/cemento bassi e aggiunte ad effetto pozzolanico determinano coefficienti di permeabilità minori, così come il grado di compattazione e i tempi e le modalità di stagionatura hanno un effetto rilevante su di esso. La permeazione dell'acqua marina all'interno della struttura ha come effetto associato l'ingresso dei cloruri in essa contenuti.

1.3.2 - Assorbimento capillare

Questo meccanismo di trasporto si manifesta in un mezzo poroso non saturo a contatto con un liquido, secondo un meccanismo indotto dalle tensioni superficiali agenti all'interno dei pori capillari [8]. Condizioni simili possono instaurarsi in tutte le parti della struttura dove non si hanno condizioni di saturazione [9,10]. È possibile anche la presenza di risalita capillare in senso verticale in una struttura solo parzialmente a contatto diretto con il liquido dalla zona satura verso la zona asciutta.

L'entità della frazione di vuoti e la struttura dei pori stessi influenza l'entità dell'assorbimento, in particolare l'assorbimento è più rilevante con una maggiore grado di interconnessione e con pori caratterizzati da minore tortuosità. Anche le dimensioni dei singoli pori influenzano il fenomeno in quanto a parità delle altre condizioni un minor raggio degli stessi determina una maggiore risalita verticale. Associata alla penetrazione dell'acqua, si deve considerare anche il trasporto dei cloruri in essa contenuti all'interno della struttura [11-13].

1.3.3 - Evaporazione

Un corpo poroso, esposto a un'atmosfera con contenuto di umidità inferiore a quello dell'aria sulla sua superficie cede umidità all'ambiente. Tale flusso risulta proporzionale alla variazione di pressione di vapore tra l'atmosfera esterna e la superficie del corpo, o meglio dell'aria contenuta nei pori superficiali del corpo. Si può schematizzare il processo di evaporazione agente sulla parete del calcestruzzo in due fasi successive [14]:

- 1) Inizialmente il processo di evaporazione di un materiale saturo d'acqua è regolato dalla velocità con cui l'umidità sulla sua superficie viene ceduta all'ambiente.
- 2) In seguito all'asciugamento della superficie del corpo, il processo di evaporazione è limitato dalla velocità con cui avviene il trasporto di umidità dal suo interno verso la superficie.

Nella fase 1 il flusso uscente viene espresso dalla seguente formula [15-17]:

$$J = (r_o e_{so} - r_a * e_{sa}) f(V) \quad (8)$$

Dove J è il flusso di massa uscente [$\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$], la parentesi rappresenta la forzante (differenza tra pressione di vapore saturo dell'aria sulla superficie del calcestruzzo e_{so} e la tensione di vapore saturo nell'aria esterna e_{sa} [kPa], moltiplicata per l'umidità relativa dell'aria sulla superficie r_o ed esterna r_a [-]) e $f(V)$ è una funzione della velocità del vento da cui dipende la modalità di evaporazione alla superficie del calcestruzzo. Tale formula è dipendente in minor parte dalle proprietà superficiali del calcestruzzo, ossia nel caso in esame la finitura e la porosità della parete di calcestruzzo ma sensibilmente dalle condizioni atmosferiche, ossia temperatura e velocità del vento. Una volta che l'aria nei pori superficiali della parete in asciugamento ha raggiunto il valore di umidità atmosferico, si instaurano condizioni definibili stazionarie tra la superficie del calcestruzzo e l'ambiente esterno proprie della fase 2.

Nonostante il flusso di umidità all'interno del calcestruzzo sia dovuto principalmente ai meccanismi di permeazione e capillarità, in accordo con la letteratura [8,15-17] nel caso di strutture immerse cave la situazione in tale fase può essere schematizzata formalmente come un moto diffusivo all'interno del calcestruzzo, imposti due valori di umidità costanti alle pareti, uno pari al valore di umidità costante esibito dal calcestruzzo a contatto con atmosfera e uno pari al contenuto di umidità del calcestruzzo saturo. Il coefficiente di proporzionalità tra il flusso di acqua nel calcestruzzo e la differenza di umidità alle pareti dipende dal "coefficiente di diffusione efficace" del calcestruzzo D [m^2/s].

Per quanto riguarda il trasporto dei cloruri, l'evaporazione non concorre direttamente al loro trasporto, ma ha come conseguenza un aumento della concentrazione superficiale di cloruri sulla faccia delle superfici sottoposte ad evaporazione e interagisce con i fenomeni responsabili del loro trasporto (assorbimento capillare, diffusione, etc.).

1.3.4 - Diffusione

Il trasporto degli ioni cloruro è possibile tramite l'instaurazione di un flusso di massa nella soluzione acquosa contenuta all'interno dei pori del calcestruzzo, determinato dalla presenza di un gradiente di concentrazione di cloruri [18-20]. La diffusione può essere sia un meccanismo di ingresso dei cloruri, nelle zone in cui il calcestruzzo risulta saturo, sia il modo in cui i cloruri penetrati all'interno della struttura per capillarità, o altri meccanismi, diffondono in profondità.

La proprietà che descrive la propensione alla diffusione dei cloruri in un materiale poroso è il coefficiente di diffusione D_{Cl} , inserito all'interno della seconda legge di Fick [21-23] che permette la determinazione della concentrazione in un determinato punto e tempo di interesse:

$$C(x, t) = C_s - (C_s - C_i) \operatorname{erf} \left[\frac{x}{\sqrt{4D_{Cl}t}} \right] \quad (9)$$

Dove $C(x,t)$ è la concentrazione alla profondità e al tempo di interesse [%m_{cem}], C_s è la concentrazione superficiale dei cloruri [%m_{cem}], C_i esprime la concentrazione iniziale interna [%m_{cem}], x è la distanza dalla superficie di ingresso dei cloruri [m], D_{Cl} il coefficiente di diffusione [m²/s] e t il tempo [s]. Un profilo di cloruri può essere dunque stimato, noto D_{Cl} e C_s , tramite soluzione analitica della seconda legge di Fick.

Si noti come nel caso di strutture a contatto non costante con l'acqua di mare la concentrazione superficiale sia da intendersi non come la concentrazione di cloruri misurata sulla superficie della parete, dal momento che su di essa la concentrazione risulta di molto inferiore ad opera di fenomeni di dilavamento promossi da eventuali moti ondosi, e dalla pioggia. Tale concentrazione viene ricavata tramite interpolazione di dati sperimentali con la seconda legge di Fick, escludendo dai dati quelli relativi allo strato sottoposto a dilavamento [24-27]. A parità di calcestruzzo la concentrazione superficiale è principalmente influenzata dalle condizioni di esposizione, come la salinità del mare, la quota rispetto alla superficie marina, la frequenza ed entità dei moti ondosi [28].

Il coefficiente di diffusione è influenzato dalla porosità del calcestruzzo, e quindi dalla composizione scelta, dalle modalità della stagionatura e dal contenuto di umidità. Oltre a ciò è fondamentale ricordare che l'azione di fenomeni di trasporto congiunti, quali diffusione-capillarità nella zona degli spruzzi, può essere rappresentata da un coefficiente di diffusione effettivo (detto anche efficace) sensibilmente più elevato di quello riscontrabile in una situazione di pura diffusione. Inoltre coefficienti di diffusione non relativi a caso di pura diffusione e non misurati in stato stazionario, possono variare nel tempo, e introducono quindi possibilità di errore se usati per stimare un profilo di cloruri a tempi diversi da quelli della prova a cui si riferiscono. Riguardo tale problematica esistono approcci volti ad esprimere il coefficiente di diffusione come una funzione del tempo per vari tipi calcestruzzo [25,29].

1.4 - Macro Coppie

Nel caso di corrosione generalizzata le aree anodiche e catodiche che si formano sulla superficie dell'acciaio non sono distinguibili, e possono considerarsi alternate nel tempo uniformemente su tutta la superficie delle armature. Oltre alla corrosione indotta da cloruri, esistono altri fenomeni che possono diventare la causa di una localizzazione della corrosione. Uno di essi viene definito macrocoppia ed è caratterizzato da una separazione tra area catodica e anodica all'interno della struttura a livello macroscopico. Affinché una macrocoppia si possa instaurare in un struttura in calcestruzzo armato devono verificarsi fondamentalmente tre condizioni [4]:

- ✓ Presenza di zone in cui l'acciaio delle armature si trovi a potenziali di libera corrosione diversi.
- ✓ Presenza di continuità elettrica tra le armature agenti da anodo e quelle che funzionanti da catodo.
- ✓ Continuità elettrica dell'elettrolita.

Prendendo ad esempio una parete a contatto con acqua di mare su un lato e con aria sull'altro, la prima condizione si ritiene soddisfatta per la presenza di condizioni di differente aerazione tra i due lati della parete, come osservabile in figura 1.7.

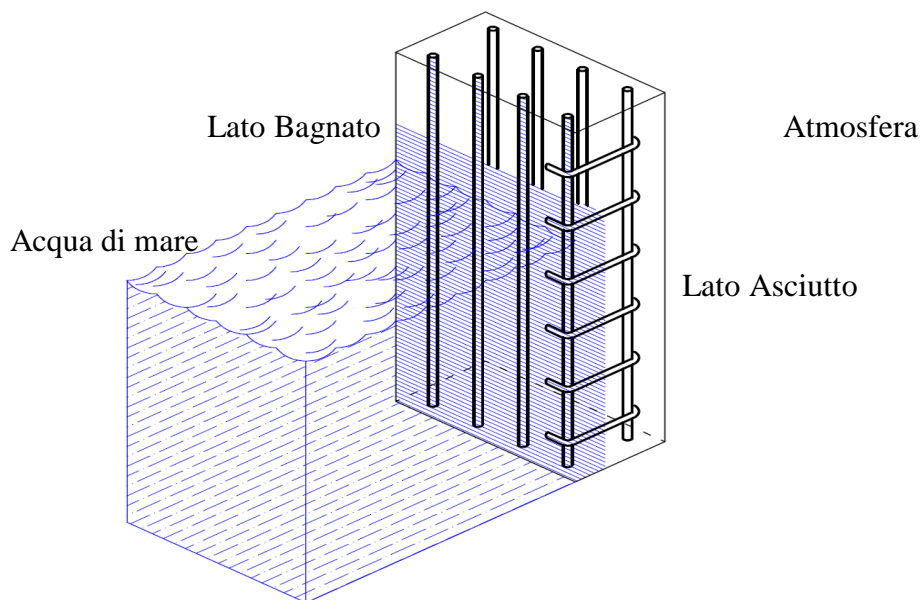


Fig. 1.7 - Esempio di struttura soggetta a differenti condizioni di aerazione.

In questo scenario infatti le armature esposte ad una zona aerata si trovano ad un potenziale maggiore e fungono da catodo rispetto alle armature immerse nel calcestruzzo saturo d'acqua, che fungono da anodo. Anche l'innesco della corrosione in una zona localizzata della struttura (ad esempio in presenza di un pit) determina la presenza di acciaio attivo, a potenziale inferiore e dunque funzionante da anodo, accoppiato con l'acciaio ancora passivo delle armature sane e ciò determina un aggravio dell'entità del fenomeno corrosivo sull'acciaio attivo. La seconda condizione è da considerarsi verificata per la presenza di staffe colleganti le armature, mentre la terza viene assicurata dalla presenza del calcestruzzo, se sufficientemente umido da permettere il passaggio di

corrente. Soddisfatte queste condizioni, la differenza di potenziale instauratasi tra l'area anodica e quella catodica funge da forza elettromotrice per la circolazione della corrente [4,13,20]. Per l'equilibrio del sistema, la somma delle correnti erogate dall'anodo I_a è uguale e contraria alla somma delle correnti erogate dal catodo I_c .

$$\sum I_a + \sum I_c = 0 \quad (10)$$

Se le zone anodiche e catodiche hanno la stessa area A , allora questa condizione vale anche per la densità di corrente i :

$$\frac{\sum I_a}{A} + \frac{\sum I_c}{A} = i_a + i_c = 0 \quad (11)$$

Qualora le aree in questione differiscano, come ad esempio nel caso di macrocoppie indotte da attivazione localizzata di una parte delle armature, le densità di corrente scambiate tra il metallo funzionante da anodo e quello funzionante da catodo possono essere anche molto diverse. Se consideriamo la corrente anodica infatti avremo, per un'area anodica minore dell'area catodica:

$$\frac{I_a}{A_a} > \frac{I_c}{A_c} \quad (12)$$

Se il calcestruzzo ha una resistività elettrica bassa, allora la caduta ohmica nel calcestruzzo risulta trascurabile: in questo caso, quando le zone anodiche e catodiche sono messe in contatto elettrico, si portano allo stesso potenziale E_{macro} senza perdite di potenziale per effetto della caduta ohmica. A questo valore di potenziale corrisponde uno scambio di corrente tra le due zone pari a I_{macro} .

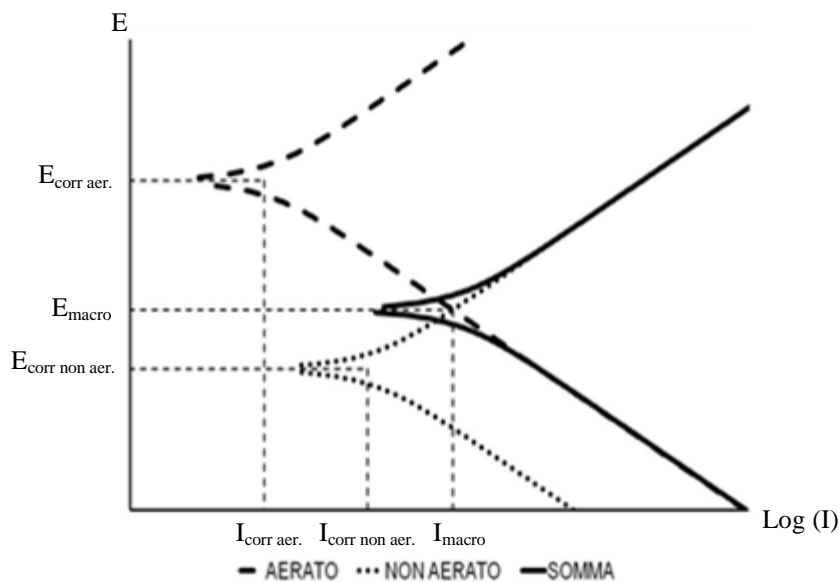


Fig. 1.8 - Esempio di curve di polarizzazione che formano una macrocoppia.

Come si osserva dal grafico in figura 1.8, a causa della macrocoppia le armature nel calcestruzzo aerato subiscono una polarizzazione catodica, cioè il loro potenziale diminuisce da $E_{\text{corr aer.}}$ a E_{macro} [4]. In queste condizioni le armature ricevono una corrente catodica pari a I_{macro} , questo significa che sulla loro superficie avviene prevalentemente la reazione catodica di riduzione dell'ossigeno, mentre la velocità della reazione anodica di ossidazione dell'acciaio diventa trascurabile. Al contrario, il potenziale delle armature nel calcestruzzo non aerato aumenta, quindi le armature subiscono una polarizzazione anodica (da $E_{\text{corr non aer.}}$ a E_{macro}) ed erogano una corrente anodica pari a I_{macro} .

Dunque, per effetto della macrocoppia, Le armature "aerate" vengono polarizzate catodicamente e sono quindi maggiormente protette dalla corrosione, mentre su quelle in ambiente saturo viene favorito l'innesco della corrosione a causa della polarizzazione anodica e la semi-reazione anodica avviene più velocemente rispetto alle condizioni di libera corrosione. In questo modo la macrocoppia porta all'aumento della densità di corrente erogata dalle sezioni delle armature funzionanti da anodo e quindi un aumento della velocità di un'eventuale corrosione già in atto [23,30,31].

Oltre a ciò è interessante notare che, nel caso in cui l'acciaio sia ancora passivo, un cambiamento nel potenziale delle armature è associabile a una variazione del tenore critico di cloruri necessario per l'innesco della corrosione, con conseguenze dirette sui tempi di innesco. In particolare le armature passive polarizzate anodicamente (le armature nel calcestruzzo bagnato in strutture cave immerse o emergenti) si portano a un potenziale più vicino a quello delle armature nel calcestruzzo asciutto, determinando quindi una diminuzione del tenore critico di cloruri.

1.5 - Sistemi di prevenzione e protezione catodica

Nei paragrafi precedenti si è visto come si origini e propaghi la corrosione sulle armature in calcestruzzo e come, mettendo in contatto elettrico le armature nel calcestruzzo bagnato e le armature nel calcestruzzo asciutto, si formi una macrocoppia. Per impedire l'innesco del processo corrosivo o per limitarne la propagazione qualora esso sia già in atto è possibile utilizzare due tecniche elettrochimiche dette prevenzione e protezione catodica [1]. Questi sistemi sono ampiamente diffusi per la protezione di strutture in ambienti di esposizione severi, come l'ambiente marino. Tali sistemi consistono nel far circolare nel calcestruzzo una corrente catodica diretta verso le armature, così da abbassare il loro potenziale e, se l'acciaio è attivo, abbassare la velocità della reazione anodica. Al crescere della densità di corrente ricevuta dalle armature, esse vedono aumentare la loro polarizzazione catodica, e quindi il loro potenziale diminuisce. Qualora poi le armature in corrosione siano portate ad un potenziale inferiore rispetto al potenziale di equilibrio dell'acciaio, la corrosione non può avvenire per i motivi termodinamici esposti precedentemente; si parla in questo caso di immunità alla corrosione (campo D in figura 1.6).

In genere non è necessario polarizzare le armature fino a portarle in condizioni di immunità, ma è sufficiente polarizzarle finché la velocità di corrosione delle armature diventi trascurabile, e questo avviene quando il loro potenziale scende al di sotto di un valore detto potenziale di protezione E_{pro} , dove torna a formarsi il film di passività sulla superficie delle armature attive danneggiato in precedenza dalla presenza dei cloruri. Si noti come portare le armature a potenziali eccessivamente bassi (sotto il potenziale di sviluppo di idrogeno ad esempio), possa determinare effetti di sovrapprotezione dannosi quali fragilimento da idrogeno in caso di utilizzo di acciai ad

alta resistenza nelle armature utilizzate per la realizzazione di strutture in calcestruzzo precompresso.

Nel caso in cui il sistema di protezione sia applicato alla struttura precedentemente all'insacco della corrosione si parla di "prevenzione" catodica. In questo caso non risulta necessario polarizzare le armature in condizioni di passività perfetta, ovvero a $E < E_{pro}$, ma è sufficiente portare l'acciaio a potenziali inferiori al potenziale di pitting E_{pit} . Essendo il potenziale di pitting superiore a quello di protezione, questo effetto può essere ottenuto più facilmente; inoltre si evitano eventuali problematiche relative ai fenomeni di sovraprotezione.

La differenza tra protezione e prevenzione catodica è illustrata nel grafico in figura 1.9: la protezione catodica non viene applicata quando le armature sono ancora passive (punto 1), ma quando il contenuto di cloruri sulla superficie delle armature è tale da aver provocato l'insacco della corrosione per pitting (punto 2). Viste le condizioni di aggressività determinate dalla propagazione della corrosione per pitting non è più sufficiente riportare le armature nella zona di passività imperfetta (punto 3), ma è necessario polarizzarle catodicamente fino al valore del potenziale di protezione (punto 4). Al contrario, la prevenzione catodica viene applicata quando i cloruri non hanno ancora raggiunto la superficie delle armature, le quali sono ancora passive (punto 1) abbassando il potenziale (punto 5). Di conseguenza, anche quando i cloruri penetrano nel calcestruzzo, la corrosione per pitting non si innesca (punto 6). Infatti, come si è detto nel paragrafo 1.2.2, nel campo B del diagramma di Pedeferris (figura 1.6) la corrosione può propagarsi solo se si è già precedentemente innescata.

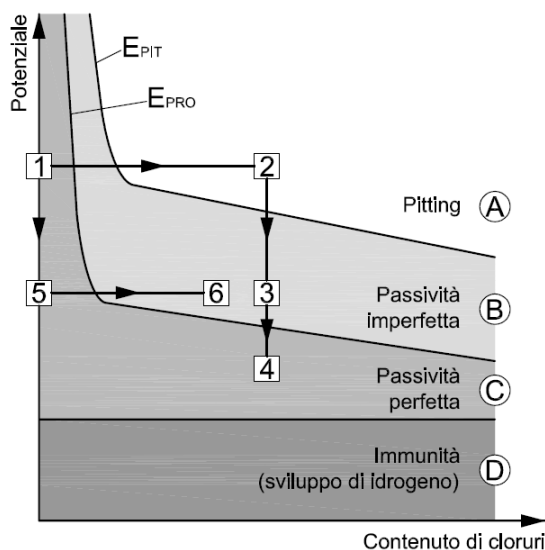


Fig. 1.9 - Procedura di prevenzione (1-5-6) e protezione (1-2-3-4) catodica.

Si noti che la polarizzazione catodica è inferiore per i sistemi di prevenzione catodica (percorso 1 – 6) rispetto ai sistemi di protezione catodica (percorso 1 – 4). Inoltre, come effetto benefico secondario, la protezione e la prevenzione catodica inducono un effetto di elettromigrazione dei cloruri dalle armature che ricevono la corrente catodica verso l'anodo sacrificiale, tuttavia questo effetto risulta rilevante solamente nel caso in cui la corrente coinvolta nel processo sia di entità rilevante [1].

Esistono principalmente due metodi per applicare la protezione e la prevenzione catodica in strutture in calcestruzzo immerse o parzialmente emergenti in ambiente marino: l'utilizzo di anodi sacrificali o di correnti impresse.

1.5.1 - Sistema ad anodi sacrificali

In questo tipo di sistema viene utilizzato come anodo un metallo attivo meno nobile dell'acciaio in grado di erogare una densità di corrente molto elevata senza modificare sostanzialmente il proprio potenziale (anodo impolarizzabile). La corrente ricevuta dalle armature è generata dalla corrosione dell'anodo, definito appunto sacrificiale. I metalli impiegati per la produzione degli anodi sacrificali sono solitamente zinco, magnesio, alluminio e le loro leghe; di seguito si elencano tali materiali con una breve descrizione delle loro proprietà elettrochimiche [1].

- ✓ Anodi di magnesio: il potenziale associato a un anodo di magnesio standard è di -1550 mV (SCE) e la capacità teorica associata, cioè la capacità di erogare carica elettrica (ossia corrente per tempo) per unità di massa, è calcolabile in 2206 Ah/kg. L'efficienza di tali anodi, ovvero il rapporto percentuale tra capacità teorica e pratica (cioè quella misurata), è però piuttosto limitata e stimabile in circa il 50-70%.
- ✓ Anodi di zinco: lo zinco viene ampiamente utilizzato in ambiente marino e manifesta un tipico potenziale di lavoro intorno a -1050 mV (SCE) con capacità teorica di soli 820 Ah/kg. L'efficienza raggiunge però valori molto alti, pari a 95-99%.
- ✓ Anodi di alluminio: l'alluminio, spesso in forma di leghe con zinco e indio, è ampiamente sfruttato in campo marino e presenta solitamente un potenziale di lavoro intorno a -1100 mV (SCE) con capacità teorica di 2981 Ah/kg. L'efficienza può variare nell'intervallo 75-90%.

È opportuno ricordare come l'efficienza dell'anodo non sia una costante ma tenda a decrescere in funzione del tempo e della velocità di corrosione dell'anodo, infatti l'efficienza presenta un calo per elevate densità di corrente erogate; ciò a causa della possibile instaurazione di un ambiente più aggressivo in seguito a formazione di rivestimenti non protettivi sulla superficie dell'anodo, o a causa di una corrosione superficiale poco uniforme che può portare a distacco di parti dell'anodo stesso durante il funzionamento. Per questi motivi è suggeribile l'utilizzo di valori di efficienza, o capacità effettiva, cautelativi durante la fase di progettazione e dimensionamento del sistema di prevenzione/protezione. Il sistema ad anodi sacrificali presenta in definitiva svariati vantaggi, ma anche alcuni svantaggi:

- ✓ Vantaggi:
 - Non richiede fonte di energia esterna.
 - Non richiede predisposizione della struttura.
 - È facilmente installabile (e in alcuni casi sostituibile).

✓ Svantaggi:

- Necessità di sostituzione periodica degli anodi.
- Possibilità di proteggere solo un'area limitata per ogni singolo anodo.
- Difficile controllo della polarizzazione delle armature.
- Possibili fenomeni dannosi derivanti dalla sovraprotezione.

1.5.2 - Sistema a correnti impresse

In questo sistema la corrente necessaria a proteggere le armature è fornita da un generatore di corrente continua ed erogata tramite un dispersore anodico, solitamente una rete di titanio attivato inserita in un mezzo conduttivo [1]. Il sistema è sicuramente più complesso, nella sua struttura, rispetto a quello ad anodi sacrificali. Anche il sistema a correnti impresse esibisce una serie di vantaggi e svantaggi che possono facilitare la scelta tra i due diversi sistemi a seconda di esigenze e condizioni al contorno.

✓ Vantaggi:

- Maggior controllo sulla polarizzazione delle armature.
- Possibilità di proteggere un'area ampia con una sola installazione.

✓ Svantaggi:

- Maggiore complessità.
- Necessità di monitoraggio frequente.
- Necessità di una fonte di energia, che deve essere costantemente mantenuta in funzione senza interruzioni.
- Possibilità di causare interferenza in strutture adiacenti.

La corrente da erogare deve essere ovviamente dimensionata in funzione della struttura da proteggere, di modo che le armature risultino protette, sia nel caso di protezione sia in quello di prevenzione.

Capitolo 2

Metodologia di studio

Lo studio effettuato ha come scopo quello di indagare i fenomeni corrosivi individuabili in strutture in calcestruzzo armato a contatto con diverse zone di esposizione, in cui si possono instaurare condizioni differenti nelle rispettive zone esposte e interagenti fra loro, ponendo le basi per l'innescio di macrocoppie (paragrafo 1.4). Tale studio è stato effettuato mediante l'utilizzo di modelli numerici, sviluppati tramite un software commerciale, finalizzati a determinare i valori di potenziale e la distribuzione di corrente elettrica all'interno di un dominio finito. In questo paragrafo sono descritti dettagliatamente sia il caso di studio che si è analizzato in questa tesi, sia i modelli che sono stati sviluppati per simularlo.

2.1 - Struttura e zone di studio

Si riporta di seguito una rappresentazione qualitativa della situazione rappresentante il caso di studio. Le diverse zone, rappresentate in maniera semplificata in figura 2.1, sono state descritte separatamente in termini fisici (umidità e cloruri) ed elettrochimici (condizioni delle armature) per poter descrivere i diversi fenomeni in gioco, tra cui ad esempio il trasporto di umidità e cloruri nella struttura e lo sviluppo di macrocoppie tra le diverse zone mostrate in figura 2.1.

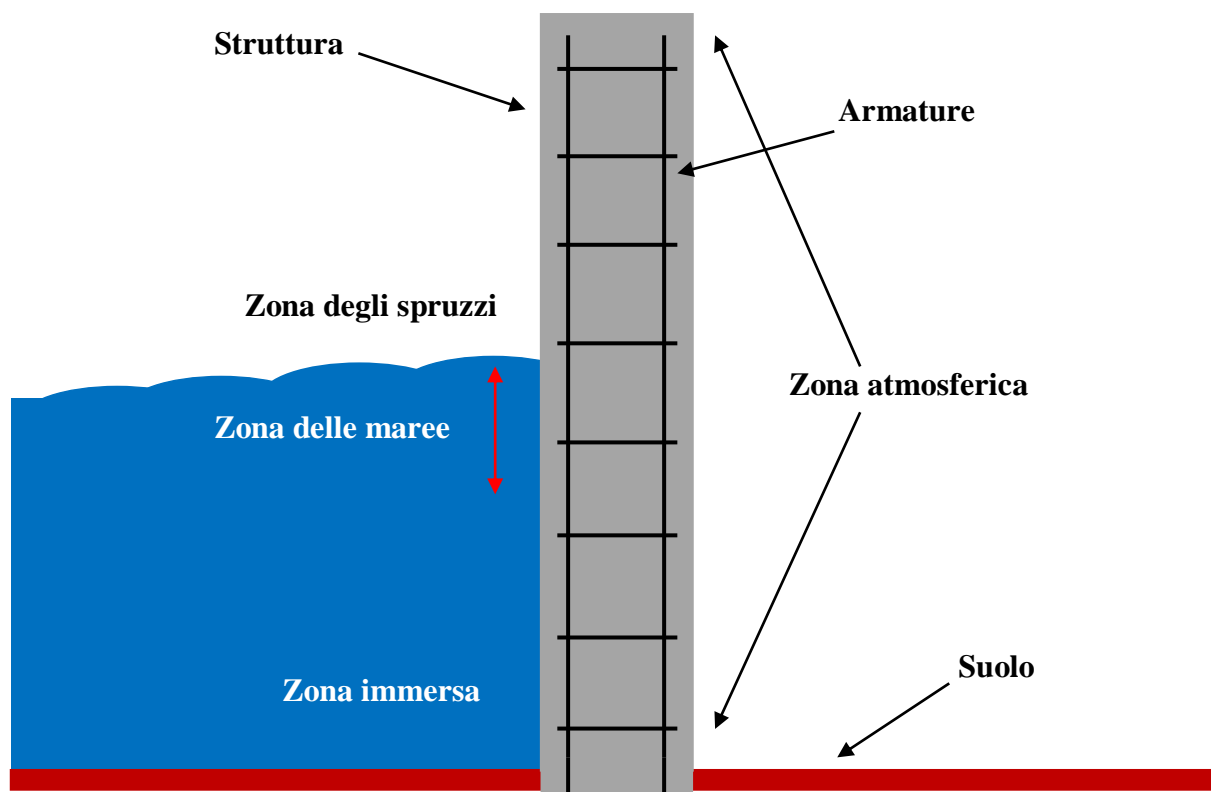


Fig. 2.1 - Schema qualitativo della struttura presa in esame nei seguenti studi.

2.1.1 - Zone di esposizione ambientale

La figura 2.1 mostra 4 zone principali a cui il calcestruzzo della struttura si trova esposto, determinando la sua evoluzione in termini di grado di saturazione e contenuto di cloruri:

- ✓ Zona immersa: in tale zona la struttura rimane perennemente a contatto con l'acqua marina contenente cloruri, ma povera di ossigeno.
- ✓ Zona delle maree: ogni mare e oceano è soggetto a fluttuazioni periodiche del suo livello, le maree appunto, e le strutture esposte all'ambiente marino presentano una zona in cui a intervalli regolari di circa 12 ore si ha un ciclo completo di immersione (contatto con acqua di mare) e di emersione (contatto con l'atmosfera marina). Tuttavia l'intervallo tra le due situazioni non è sufficientemente lungo da permettere un asciugamento della struttura, che in genere rimane sempre satura d'acqua [11,12,27].
- ✓ Zona degli spruzzi: questa è senza dubbio la zona più critica per l'innescò della corrosione (paragrafo 1.2.1) in quanto la struttura è soggetta a una presenza costante di acqua ricca di cloruri, che possono dunque penetrare facilmente [6], ma anche esposta ad atmosfera ricca di ossigeno, il quale può essere trasportato all'interno con maggiore facilità grazie al fatto che la struttura tende ad asciugarsi parzialmente determinando una situazione favorevole all'ingresso dell'ossigeno.
- ✓ Zona atmosferica: è la zona non a diretto contatto col mare, sia nella parte interna di strutture immerse cave (tunnel, garage, etc...), sia nella parte più elevata di pareti emergenti dall'acqua di mare.

2.1.2 - Zone di influenza per le condizioni elettrochimiche delle armature

Per questa classe di interesse si definiscono 4 "zone" principali in cui le armature sono inserite, la condizione del calcestruzzo in tali zone influenza il comportamento elettrochimico delle armature e per questo risulta necessario illustrarle:

- ✓ Zona asciutta: tale zona rispecchia la parte interna (o completamente emersa) di una struttura cava e immersa a contatto con l'aria in cui o non si ha penetrazione di cloruri (parte interna) o essa avviene molto più lentamente che nelle altre zone di esposizione (zona completamente emersa sul lato marino). Quindi le armature in tale zona possono essere considerate sempre passive dal punto di vista corrosivo.

✓ Zona bagnata:

- Acciaio passivo: questa zona consiste nelle facce perennemente immerse e esposte alle maree all'inizio della vita della struttura, in cui i cloruri non hanno avuto ancora modo di raggiungere il tenore critico e quindi le armature possono essere ragionevolmente considerate passive, ma immerse sempre in un calcestruzzo saturo d'acqua. Nel nucleo della struttura nella zona immersa e delle maree è ragionevole supporre condizioni di saturazione per l'intera vita della struttura; il profilo di umidità e la sua evoluzione nel tempo sono illustrati nel capitolo 3.
- Acciaio attivo: tale zona rappresenta l'evoluzione nel tempo della zona immersa e delle maree esposte all'acqua di mare, cioè riproduce la situazione in cui i cloruri sono riusciti ad arrivare sulla superficie delle armature e a raggiungere la concentrazione sufficiente ad innescare la loro corrosione portandole allo stato attivo.

✓ Zona degli spruzzi:

- Acciaio passivo: all'inizio della vita della struttura le armature nella zona degli spruzzi, come tutte le altre, sono passive, tuttavia la maggiore disponibilità di ossigeno e cloruri rende questa zona diversa dalle altre e quindi classificabile separatamente.
- Acciaio attivo: una volta penetrati i cloruri e innescata la corrosione sulle armature le caratteristiche elettrochimiche cambiano facendo diventare le armature in tale zona attive.

- ✓ Zona del pit: tale zona fa riferimento ad un microambiente in grado di formarsi sulle armature in caso di corrosione localizzata determinata da attacco da cloruri. All'interno del pit l'acciaio si trova in stato attivo in un ambiente acido, fortemente deaerato e ricco di cloruri, come spiegato nel paragrafo 1.2.2.

2.2 - Analisi dei parametri di interesse

Dopo aver analizzato qualitativamente quali sono i fenomeni fisici ed elettrochimici in gioco, le loro interazioni (capitolo 1) e definito le zone di interesse, si passa all'analisi critica dei parametri di input con cui poter effettuare le simulazioni numeriche.

Nota: i dati di input di seguito proposti sono stati ricavati da vari autori e l'elenco completo di tutti i dati trovati in bibliografia è stato raccolto in schede apposite suddivise per autori esposte in appendice A.

2.2.1 - Analisi dei parametri fisici

In questa analisi si prendono in considerazione i dati di input riguardanti i due principali fenomeni “fisici” in atto in strutture come quella qui considerata: il trasporto dell’umidità nella struttura e la penetrazione di cloruri nel calcestruzzo. Essi sono i principali fattori da tenere in considerazione per la determinazione dei parametri elettrochimici del calcestruzzo (resistività, potenziale di libera corrosione, potenziale di pitting, etc.) necessari nelle simulazioni elettrochimiche.

Per quanto riguarda il tipo di calcestruzzo utilizzato nelle simulazioni, si definisce un calcestruzzo adatto alle condizioni di esposizione del caso di studio. Esistono principalmente due tipologie comunemente usate per strutture marine (classi di esposizione XS1, XS2 e XS3 secondo normativa UNI EN 206 - 2006), caratterizzate dall’utilizzo nel mix-design dei seguenti cementi e rapporto acqua/cemento:

- ✓ **OPC** (Ordinary Portland Cement) con $a/c = 0,4$.
- ✓ **GGBS** (Cemento con Loppa d’Altoforno) con $a/c = 0,4$.

In questo lavoro ci si concentra solo su dati relativi a calcestruzzi con cemento OPC in quanto più abbondanti in letteratura e ricavati da prove sperimentali, quindi ritenuti i più affidabili. Per tale motivo si propone l’utilizzo di una tipologia di calcestruzzo usato anche nella realtà con miscela e caratteristiche riportate in tabella 2.1 [5]:

Tab. 2.1 - Composizione del calcestruzzo preso in esame [5].

Dato	Valore	Unità di Misura
OPC	338	kg/m ³
Acqua	143	
a/c	0,4	
Aggregati	1780	-
Porosità	6	% Vol.

Per quanto riguarda la porosità si sceglie un valore medio pari al 6 % Vol. in quanto i dati trovati in letteratura mostrano dei valori medi per queste tipologie di calcestruzzi compresi tra 4 e 8 % Vol. [5,12,24].

2.2.1.1 - Zona atmosferica

In questa zona si ha l’evaporazione dell’umidità contenuta nel calcestruzzo, considerato saturo all’inizio della vita della struttura, sulla superficie a contatto con l’atmosfera che viene espressa da una equazione di flusso di massa J [kg/(m²*s)] attraverso tale superficie [15-17,28] su cui gli autori citati concordano:

$$J = [0,313 * (0,253 + 0,06V)] * (r_o e_{so} - r_a e_{sa}) * 3600 \quad (13)$$

Dove:

- J = flusso d'acqua uscente [$\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$]
- $V = 3 \text{ km/h}$, velocità media del vento sulla superficie della parete (tipica di ambienti chiusi ma areati tramite sistemi di ventilazione forzata [32]).
- e_{so} = tensione di vapore saturo sulla superficie del calcestruzzo [kPa].
- e_{sa} = tensione di vapore saturo nell'aria [kPa].
- $r_o = RH_{sup}/100 = 1$ umidità relativa dell'aria sulla superficie del calcestruzzo [-] (si parte da calcestruzzo saturo d'acqua).
- $r_a = RH_{amb}/100 = 0,5$ umidità relativa dell'aria [-] (tipica di ambienti chiusi e scelta come valore univoco in tutte le zone di interesse) [.

Il flusso d'acqua uscente dalla parete risulta costante nel tempo in quanto la formula considera per tutto il tempo la forzante come costante e uguale al valore al tempo iniziale. Tale approssimazione può essere considerata realistica solo finché la superficie del calcestruzzo è molto umida, ossia nella “fase 1” definita nel paragrafo 1.3.3.

Le tensioni di vapore saturo sono calcolate tramite la seguente formula, utilizzata dall'organizzazione mondiale di meteorologia [17]:

$$e_s = 0,61 * e^{\frac{17,3 \cdot T}{237,3 + T}} \quad (14)$$

Dove:

- e_s = tensione di vapore nelle condizioni di interesse [kPa].
- T = temperatura ambiente, in questa tesi considerata costante e pari a 25°C [17].

Dall'equazione (8) si ottiene un flusso J pari a $5,6 \cdot 10^{-5} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$. Tale flusso di massa verso l'esterno provoca un gradiente di umidità all'interno della struttura tale da innescare fenomeni di trasporto interagenti, i quali possono essere descritti formalmente in prima approssimazione dalla seconda legge di Fick [15,16]. Per quanto riguarda il coefficiente di trasporto dell'umidità, definito in letteratura come “coefficiente di diffusione” (anche se sono coinvolti diversi meccanismi di trasporto contemporaneamente), si propone una formula che tenga in considerazione l'influenza del grado di saturazione del calcestruzzo [15,16]:

$$D_w(m) = D_1 \left[\alpha + \frac{1 - \alpha}{1 + \left(\frac{m_s - m}{m_s - m_c} \right)^n} \right] \quad (15)$$

Dove:

- D_w = coefficiente di “diffusione” dell'umidità in ogni punto della struttura [m^2/s].
- $D_1 = 2,88 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ coefficiente di “diffusione” in caso di calcestruzzo saturo.
- $\alpha = 0,05$ rapporto tra D_0/D_1 con D_0 = coefficiente di “diffusione” con calcestruzzo secco.
- $m_s = 60 \text{ kg}/\text{m}^3$ contenuto d'acqua per unità di volume nel calcestruzzo saturo (con il 6 % Vol. di porosità considerata).
- m = concentrazione d'acqua contenuta nel calcestruzzo nel punto considerato [kg/m^3].

- $m_c = 48 \text{ kg/m}^3$ contenuto d'acqua per unità di volume nel calcestruzzo in cui $D_w = D_1/2$ (RH interno 80%).
- $n = 15$ esponente sperimentale.

In seguito all'asciugamento della superficie del calcestruzzo (fase 1), il processo di evaporazione è limitato dalla velocità con cui l'acqua presente nei pori capillari del materiale riesce a raggiungere la superficie del calcestruzzo (fase 2). Per simulare questa situazione è stata considerata una struttura in cui si ha solo il trasporto di umidità all'interno e come condizioni al contorno i diversi gradi di saturazione raggiunti sulle superfici diversamente esposte. Sulla superficie esposta all'atmosfera si ha dunque un'umidità relativa esterna del 50% e da tale dato è possibile risalire al grado di saturazione interno del calcestruzzo esposto grazie alla relazione che lega l'umidità del calcestruzzo all'umidità dell'ambiente a cui è esposto, espressa dal grafico in figura 2.2 [2]:

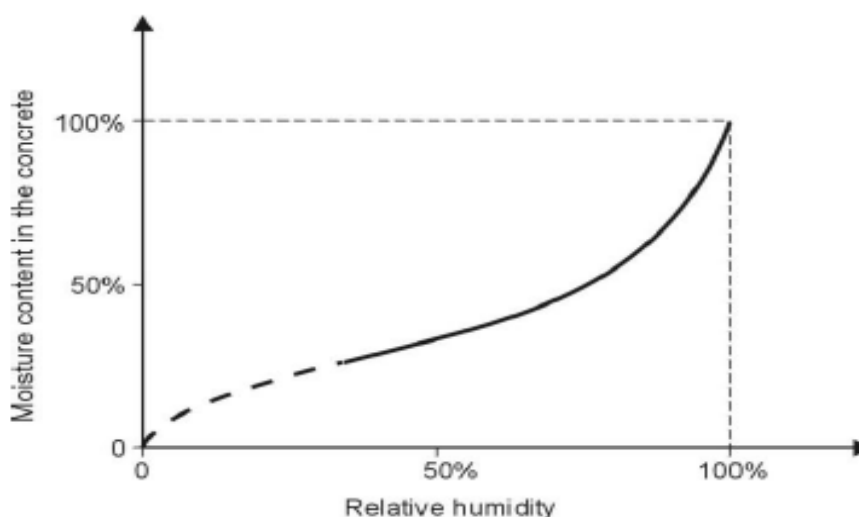


Fig. 2.2 - Grado di saturazione nei pori del calcestruzzo in funzione dell'umidità relativa esterna in condizioni di equilibrio.

Da esso si ricava l'informazione sul grado di saturazione del calcestruzzo, necessaria per poter imporre la giusta condizione al contorno (si ricorda infatti che il grado di saturazione dell'aria posta all'esterno della struttura non corrisponde a quello interno della struttura in quanto i due ambienti sono diversi).

Per quanto riguarda invece la penetrazione di cloruri tutti gli autori esaminati offrono la stessa metodologia di analisi con esposizione all'ambiente marino (artificiale o reale) di campioni di calcestruzzo [7,15,16] analizzando il fenomeno tramite la seconda legge di Fick. Da analisi critica di valori ricavati da diversi autori in diverse condizioni di lavoro è emersa una grande variabilità di risultati [7,15,16,24-26,28].

Si prendono dunque in considerazione dei dati che mettano in evidenza l'influenza sul processo delle diverse condizioni di esposizione (immerso, zona degli spruzzi...) rimanendo fedeli a una classe di risultati [24] più vicina alle ipotetiche condizioni di lavoro previste. Risulta qui importante ricordare che ogni zona ha il suo coefficiente di diffusione efficace (D_{CI}), cioè un coefficiente che tenga in considerazione tutti i meccanismi con cui i cloruri liberi possono muoversi all'interno della struttura (diffusione, permeazione, assorbimento capillare, etc.). Tali coefficienti reperiti in letteratura sono relativi a prove sperimentali sul campo e dunque sono preferibili a quelli

non giustificati e di cui non si conosce quindi la provenienza. Di seguito (tabella 2.2) è possibile osservare i dati di input per i cloruri selezionati per questa zona di esposizione.

Tab. 2.2 - Dati di input per i cloruri della zona atmosferica.

Dato	Intervallo	Valore	Unità di Misura	Rif.	Note
C_i	0 / 0,008	0	%m _{cem}	[19]	cls non contaminato
C_s	0,2 / 0,27	0,27		[24]	
D_{Cl}	0,83 / 0,88*10 ⁻¹²	0,83*10 ⁻¹²	m ² /s	[24]	

2.2.1.2 - Zona immersa

Nella zona immersa l'acqua di mare è a perenne contatto con il calcestruzzo e questo comporta due conseguenze immediate:

- ✓ Si considera la superficie del calcestruzzo a contatto con il mare sempre satura d'acqua (RH = 100%).
- ✓ La penetrazione di cloruri viene favorita sia perché tale zona è costantemente a contatto con l'acqua di mare (fonte degli ioni cloruro), sia perché si ha l'ulteriore spinta dovuta alla pressione idrostatica esercitata dalla colonna d'acqua sovrastante la zona di interesse (questo fattore assume però scarsa rilevanza a basse profondità) non contrastata da una pressione equivalente sul lato interno della struttura cava.

Anche in questo caso si assume valida la seconda legge di Fick e si sceglie come D_{Cl} e C_s dei valori pari a 6,5*10⁻¹² m²/s e 2,4 %m_{cem} derivanti da prove sperimentali [24] e raccolti in tabella 2.3.

Tab. 2.3 - Dati di input per i cloruri della zona immersa.

Dato	Intervallo	Valore	Unità di Misura	Rif.	Note
C_i	0 / 0,008	0	%m _{cem}	[19]	cls non contaminato
C_s	2,4 / 3,2	2,4		[24]	
D_{Cl}	2,4 / 6,5*10 ⁻¹²	6,5*10 ⁻¹²	m ² /s	[24,27]	

2.2.1.3 - Zona delle maree

In tale zona si è soggetti ad un'alternanza delle due situazioni sopra analizzate, cioè si ha l'alternanza continua di periodi in cui la superficie viene esposta all'aria e altri in cui invece rimane immersa.

Per quanto riguarda l'umidità, vari autori [11,12,27] concordano sul considerare la zona delle maree come perennemente bagnata dall'acqua in quanto i tempi di alternanza tra bassa e alta marea e gli spruzzi continui sulla superficie (nei momenti di bassa marea) non consentono alla superficie del calcestruzzo di asciugarsi in modo significativo, tantomeno in prossimità delle armature. Perciò si assume che tale zona sia caratterizzata dagli stessi fenomeni di evaporazione e trasporto presenti nella zona immersa. Tuttavia bisogna comunque considerare anche

l'evaporazione dell'acqua dalla superficie esposta all'aria durante la bassa marea nonché la deposizione dell'aerosol marino su tale superficie i quali lasciano come residui proprio i sali tipicamente contenuti nell'acqua di mare.

Questi due fenomeni causano entrambi un aumento medio del C_s rispetto alla zona atmosferica, determinando un valore di 1,5 % m_{cem} (appunto una via di mezzo tra valore della zona immersa e zona atmosferica). D_{Cl} invece risulta molto simile a quello trovato per la zona immersa, come si può osservare in tabella 2.4, e ciò conferma l'ipotesi di partenza di calcestruzzo perennemente saturo d'acqua in superficie.

Tab. 2.4 - Dati di input per i cloruri della zona delle maree.

Dato	Intervallo	Valore	Unità di Misura	Rif.	Note
C_i	0 / 0,008	0	% m_{cem}	[19]	cls non contaminato
C_s	1,5 / 4,67	1,5		[24]	
D_{Cl}	3 / $6,88 \cdot 10^{-12}$	$6,88 \cdot 10^{-12}$	m^2/s	[24]	

2.2.1.4 - Zona degli spruzzi

Questa zona risulta del tutto particolare e di difficile modellazione, soprattutto per quanto riguarda la distribuzione nel tempo dell'umidità. Osservando la situazione nel dettaglio si nota che l'abbattimento delle onde contro la struttura non consente alla superficie del calcestruzzo di asciugarsi, quindi ai fini dell'analisi numerica si è deciso di considerare la superficie esterna del calcestruzzo sempre satura, benché a contatto con l'atmosfera.

Riguardo i cloruri essi sono soggetti a una penetrazione favorita dalla grande quantità di ioni in arrivo sulla superficie grazie agli spruzzi continui e ai cicli frequenti di asciutto bagnato a cui la superficie è soggetta, determinando il più alto valore di C_s . Tali peculiarità si traducono anche in un elevato D_{Cl} attestato da prove sperimentali [5,24,25,27] su un valore di $6,83 \cdot 10^{-12} m^2/s$ dovuto ancora una volta ad azione combinata di diffusione e assorbimento capillare. Tutti i dati di input riguardanti i cloruri sono raccolti ed esposti in tabella 2.5.

Tab. 2.5 - Dati di input per i cloruri della zona degli spruzzi.

Dato	Intervallo	Valore	Unità di Misura	Rif.	Note
C_i	0 / 0,008	0	% m_{cem}	[19]	cls non contaminato
C_s	2,2 / 3,4	3,4		[24]	
D_{Cl}	1 / $8,7 \cdot 10^{-12}$	$6,83 \cdot 10^{-12}$	m^2/s	[24]	

2.2.2 - Analisi dei parametri elettrochimici

Per lo studio delle condizioni elettrochimiche delle armature è necessario definire equazioni in grado di rappresentare le curve di polarizzazione per il comportamento globale (anodico e catodico) sia in caso di metallo attivo-passivo, che attivo. I parametri necessari per definire tali equazioni sono:

- ✓ E_{corr} : potenziale di libera corrosione [mV (SCE)].
- ✓ i_{corr} : densità di corrente di libera corrosione (nel caso di passività viene chiamata i_{pass}) [mA/m²].
- ✓ β_a : pendenza retta anodica [mV/dec].
- ✓ β_c : pendenza retta catodica [mV/dec].
- ✓ $i_{lim} O_2$: densità di corrente limite di diffusione di ossigeno [mA/m²].

2.2.2.1 - Zona asciutta

In tale zona le armature sono allo stato passivo in quanto, come già espresso in precedenza, si trascura la carbonatazione e si riscontrano valori di potenziale e densità di corrente di libera corrosione ampiamente condivisi, rispettivamente -100 mV (SCE) e 0,1 mA/m² [4,12,18,19].

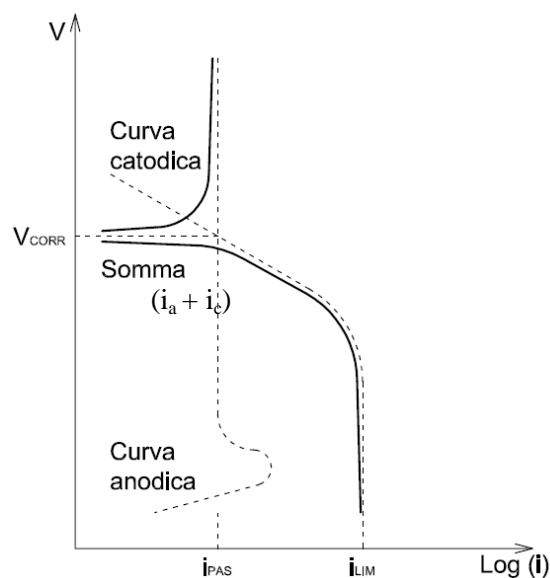


Fig. 2.3 - Curva di polarizzazione di un metallo passivo.

In tale caso, illustrato in figura 2.3, per descrivere la curva di polarizzazione dell'acciaio si ricorre all'uso dell'equazione di corrente limite di ossigeno, in modo da rappresentare curve di polarizzazione con 2 asintoti verticali (anodico e catodico) a densità di corrente diverse [4]:

$$i = \frac{1 - 10^{\frac{-(E-E_{corr})}{\beta_c}}}{\frac{i}{i_{corr}} + 10^{\frac{-(E-E_{corr})}{\beta_c}}} \quad (16)$$

Per quanto riguarda la pendenza della curva catodica (rientrante nell'equazione utilizzata) si riscontrano diverse proposte che attestano il valore di β_c tra 100 e 300 mV/dec [18,19,23,33-36]. A questo proposito si prende come dato di input il valore 160 mV/dec in quanto è il dato su cui si ha maggiore accordo [23,33-36]. Tuttavia, vista la grande variabilità riscontrata in letteratura e il lavoro di tesi precedentemente fatto [4], che ha mostrato la grande importanza di tale parametro, in seguito si porrà particolare attenzione su questo valore di partenza studiando la sua influenza sul processo corrosivo tramite un'adeguata analisi di sensitività. In zona asciutta a $i_{lim} O_2$ viene dato un

valore molto elevato per rappresentare la grande disponibilità di ossigeno sulla superficie delle armature, dovuta all'assenza di acqua nei pori che altrimenti ostacolerebbe la diffusione del gas all'interno del calcestruzzo [4]. Tutti i dati di input scelti vengono riassunti in tabella 2.6.

Tab. 2.6 - Dati di input elettrochimici per le armature (sempre passive) nella zona asciutta.

Dato	Intervallo	Valore	Unità di Misura	Rif.	Note
E_{corr}	-86 / -145	-100	mV (SCE)	[12,18,19]	
i_{corr}	0,04 / 1,2	0,1	mA/m ²	[18,19]	
β_c	100 / 300	160	mV/dec	[33-36]	
$i_{lim O_2}$	-	1000	mA/m ²	[4]	Esposto all'aria

2.2.2.2 - Zona bagnata (acciaio passivo)

In tale zona il potenziale di libera corrosione e la relativa densità di corrente rispecchiano la situazione di passività precedente, con la sola differenza di trovarsi in un ambiente saturo d'acqua, il che provoca un abbassamento del potenziale a -450 mV (SCE) [11,33,37]. In letteratura non si trova un dato univoco [3,20,33,38] della corrente limite applicabile alla condizione di calcestruzzo saturo d'acqua. Perciò si utilizza come dato di input quello utilizzato nella tesi precedentemente svolta pari a 0,2 mA/m² [4] in quanto maggiormente aderente alle condizioni rappresentate in questa zona elettrochimica, ovvero una condizione di perenne immersione e dunque un apporto limitato di ossigeno alle armature. Di seguito (tabella 2.7) si riportano i dati di input necessari alla caratterizzazione elettrochimica delle armature in tale zona.

Tab. 2.7 - Dati di input elettrochimici per le armature passive nella zona bagnata.

Dato	Intervallo	Valore	Unità di Misura	Rif.	Note
E_{corr}	-400 / -500	-450	mV (SCE)	[11]	
i_{corr}	0,04 / 1,2	0,1	mA/m ²	[4,12,19]	
β_c	100 / 300	160	mV/dec	[33-36]	
$i_{lim O_2}$	-	0,2	mA/m ²	[4]	Imm. in acqua

2.2.2.3 - Zona bagnata (acciaio attivo)

Una volta raggiunta dai cloruri in quantità superiore al tenore critico, l'armatura perde il film passivo di protezione e comincia a corrodersi diventando attiva. Il comportamento elettrochimico globale dell'acciaio in questa situazione è osservabile in figura 2.4.

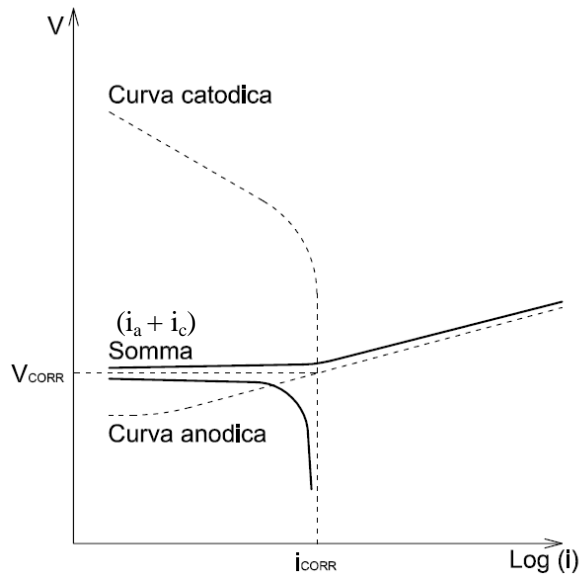


Fig. 2.4 - Curva di polarizzazione di un metallo attivo.
(in questo caso i_{corr} coincide con la i_{lim} di diffusione dell'ossigeno)

In tale situazione si può ricorrere all'equazione di Butler-Volmer per descrivere l'andamento della curva di polarizzazione risultante dalla somma della curva anodica e catodica [4,37,39]:

$$i = i_a + i_c = i_{corr} * 10^{\frac{(E-E_{corr})}{\beta_a}} - i_{corr} * 10^{\frac{-(E-E_{corr})}{\beta_c}} \quad (17)$$

Per quanto riguarda E_{corr} la condizione di attività si traduce in un valore di -800 mV (SCE), condiviso sia da autori che hanno effettuato prove sperimentali, sia da autori che hanno ricavato il dato partendo da valori teorici ipotizzati [33,40].

Per quanto riguarda invece i_{corr} non si riscontra lo stesso accordo tra gli autori considerati [4,12,19,31,33,40] in quanto vengono presi in considerazione valori diversi tra loro e in apparente disaccordo. È possibile che tale disaccordo dipenda dalla grande variabilità del parametro A_A/A_C , e cioè del diverso rapporto tra area anodica e catodica instauratosi nelle diversi casi presi in esame, ad esempio possono essere state studiate armature aventi come zona anodica un solo pit o vaste superfici. Si ricorda inoltre che i dati di potenziale e densità di corrente di libera corrosione rappresentano, in coppia, un punto di funzionamento, e risulta quindi necessario utilizzare due dati identificanti lo stesso punto, e quindi la stessa curva di polarizzazione. Sarebbe infatti errato accoppiare dati di potenziale e densità di corrente provenienti da casi di studio diversi, a meno di volere utilizzarli per costruire una curva di polarizzazione che non rifletta né l'uno né l'altro ipotetico studio. Volendo rappresentare nella zona immersa, come già detto, una condizione di perenne immersione e un processo corrosivo caratterizzato da controllo diffusivo, dovuto al limitato apporto di ossigeno, si considera un valore pari a 0,2 mA/m², pari alla $i_{lim} O_2$ già selezionata al paragrafo precedente, e inoltre utilizzato anche nella tesi precedente dovuto all'azione limitante della corrente limite di diffusione [4]. In figura 2.5 si riportano le curve di polarizzazione proposte da diversi autori per descrivere la situazione in esame e quindi considerati per la ricerca dei dati di input.

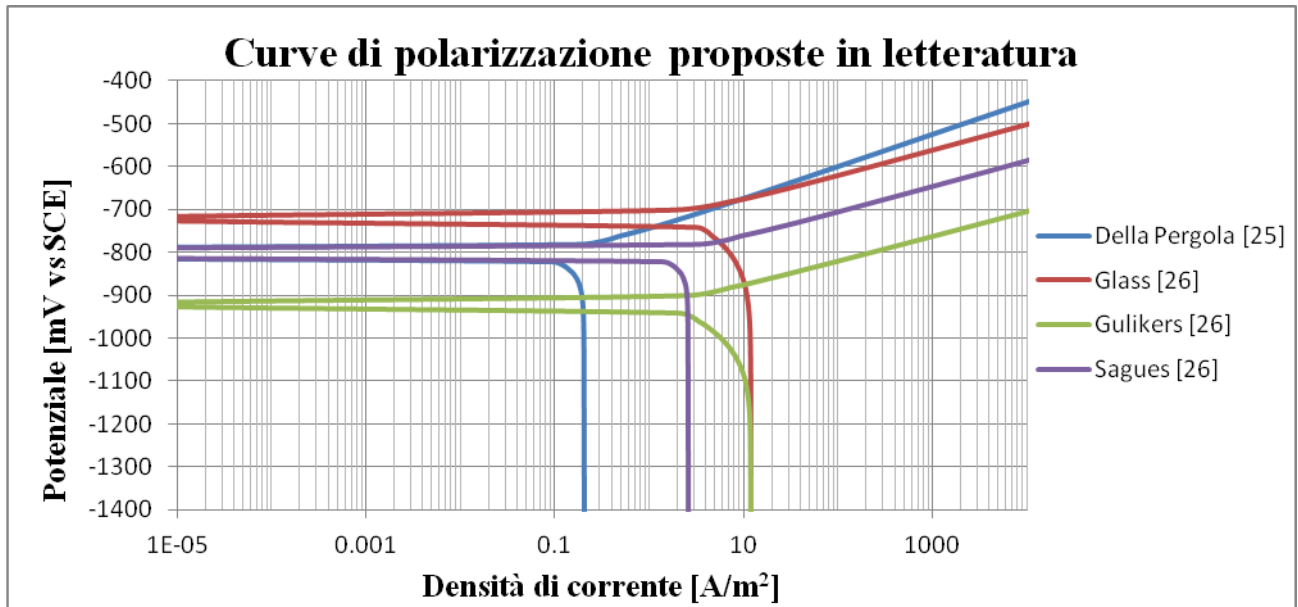


Fig. 2.5 - Curve di polarizzazione dell'acciaio attivo proposte dai diversi autori.

Passando alle pendenze si evidenzia un sostanziale accordo tra i vari autori [4,18,19,33] e si mantiene il valore di 75 mV/dec per la pendenza anodica e 100000 mV/dec per quella catodica (il tratto catodico deve rappresentare una retta verticale a causa del raggiungimento della corrente limite di ossigeno, che è quindi pari alla corrente di libera corrosione). Tutti i dati selezionati si possono osservare in tabella 2.8 nella stessa modalità usata in precedenza.

Tab. 2.8 - Dati di input elettrochimici per le armature attive nella zona bagnata.

Dato	Intervallo	Valore	Unità di Misura	Rif.	Note
E_{corr}	-682 / -916	-800	mV (SCE)	[4,33,40,41]	
i_{corr}	0,2 / 3,2	0,2	mA/m^2	[4]	
β_a	60 / 90	75	mV/dec	[4,18,19,33]	
β_c	-	100000		[4,18,19,33]	

2.2.2.4 - Zona degli spruzzi (acciaio passivo)

Nella definizione dei parametri fisici si è scelto di considerare tale zona come satura d'acqua, questo per poterla modellare in termini numerici. Tuttavia nella realtà tale zona non è completamente satura e questo permette all'ossigeno di raggiungere le armature in maggiori quantità, fatto che viene confermato dal diverso comportamento corrosivo mostrato da tale zona [11,12]. Per tale motivo è ragionevole assumere che i parametri elettrochimici (tabella 2.9) siano diversi rispetto a quelli della zona immersa. In tale zona si ha la presenza combinata di acqua con cloruri e anche ossigeno, il che porta ad avere una corrente limite (si usa per le zone passive l'equazione di corrente limite di ossigeno) compresa tra le due situazioni precedenti, pari cioè a 40 mA/m^2 (si ricorda che il valore di 1000 mA/m^2 dato alla zona asciutta è un valore fittizio scelto per rappresentare l'elevata disponibilità di ossigeno) avvalorato da test sperimentali [18,19]. Riguardo invece E_{corr} non si sono trovati valori in letteratura, per tale motivo si ricava tale dato interpolando la curva catodica nota con la presupposta curva anodica passiva dell'acciaio, imponendo cioè una

corrente di passività pari a $0,1 \text{ mA/m}^2$ (valore costante in caso di acciaio passivo in qualunque zona di esposizione) ottenendo un valore di -270 mV (SCE) [41].

Tab. 2.9 - Dati di input elettrochimici per le armature passive nella zona degli spruzzi.

Dato	Intervallo	Valore	Unità di Misura	Rif.	Note
E_{corr}	-	-270	mV (SCE)	[41]	
i_{corr}	0,04 / 1,2	0,1	mA/m^2	[4,41]	
β_c	100 / 300	160	mV/dec	[33-36]	
$i_{\text{lim O}_2}$	-	40	mA/m^2	[18,19]	

2.2.2.5 - Zona degli spruzzi (acciaio attivo)

In questa zona il comportamento elettrochimico delle armature viene descritto utilizzando l'equazione di corrente limite precedentemente esposta opportunamente modificata rispetto al caso di armature passive, di modo da rappresentare la somma di una curva anodica attiva e di una catodica che non ha ancora raggiunto le condizioni di corrente limite.

$$i = \frac{10^{\frac{(E-E_{\text{corr}})}{\beta_a}} - 10^{\frac{-(E-E_{\text{corr}})}{\beta_c}}}{\frac{i}{i_{\text{corr}}} + 10^{\frac{-(E-E_{\text{corr}})}{\beta_c}} \frac{1}{i_{\text{lim}}}} \quad (18)$$

Passando dallo stato passivo a quello attivo (tabella 2.10) si hanno cambiamenti sia per E_{corr} , che passa a -510 mV (SCE) , un valore intermedio tra le due situazioni estreme di asciutto attivo (-200 mV (SCE) [12,13]) e bagnato attivo (-800 mV (SCE)), sia per i_{corr} , che passa da $0,1$ a 3 mA/m^2 [41]. La pendenza catodica invece si mantiene costante a 160 mV/dec in quanto non cambia la natura della reazione catodica di riduzione dell'ossigeno, si introduce anche la pendenza anodica data dalla condizione di attività dell'acciaio con un valore pari a 75 mV/dec , identico alla situazione di attivazione delle armature in zona bagnata, in quanto dipendente solo dalla reazione elettrochimica in gioco, ovvero la dissoluzione del ferro.

Tab. 2.10 - Dati di input elettrochimici per le armature attive nella zona degli spruzzi.

Dato	Intervallo	Valore	Unità di Misura	Rif.	Note
E_{corr}	-	-510	mV (SCE)	[41]	
i_{corr}	2 / 8	3	mA/m^2	[18,19,41]	
β_a	60 / 90	75	mV/dec	[4,18,19,33]	
β_c	100 / 300	160		[33-36]	
$i_{\text{lim O}_2}$	-	40	mA/m^2	[18,19]	

2.2.2.6 - Zona del pit

In questo microambiente l'acciaio si trova allo stato attivo a causa della locale rottura del film passivo ed è a contatto con un ambiente sempre più acido e in condizioni di assenza di ossigeno. Per tale motivo la reazione catodica non avviene all'interno del pit, ma solo sul resto

dell'armatura (ancora passivo) in grado di ricevere ossigeno, determinando quindi l'instaurazione di una macrocoppia tra il pit e il resto dell'armatura ancora passiva, caratterizzata da un rapporto tra l'area anodica e catodica di svariati ordini di grandezza. Per descrivere il comportamento elettrochimico dell'acciaio all'interno del pit si utilizza un'equazione descrivente una pura curva anodica:

$$i = i_0 * 10^{\frac{(E-E_0)}{\beta_a}} \quad (19)$$

Dove E_0 e i_0 sono rispettivamente potenziale di equilibrio [mV (SCE)] e densità di corrente di equilibrio [mA/m^2]. Vari autori hanno affrontato il problema di modellare la corrosione localizzata su di un'armatura, proponendo curve diverse [33,36,42].

Considerando la reazione di dissoluzione del ferro agente all'interno del pit in ambiente acido, in letteratura si possono reperire valori di potenziale e corrente di equilibrio caratterizzanti il fenomeno elettrochimico in condizioni di equilibrio [1]. Si ricorda infatti che la concentrazione di ioni ferro ha influenza sul potenziale di equilibrio; non disponendo di dati su tale concentrazione all'interno del pit si è deciso di considerare valide le condizioni standard: $[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{M}$. Come già ricordato, potenziale e densità di corrente sono dati che solo accoppiati definiscono una determinata curva di polarizzazione. Per meglio comprendere le curve collegate ai dati proposti dai vari autori o reperiti da analisi della letteratura teorica a riguardo, si riportano di seguito le rette anodiche relative in figura 2.6.

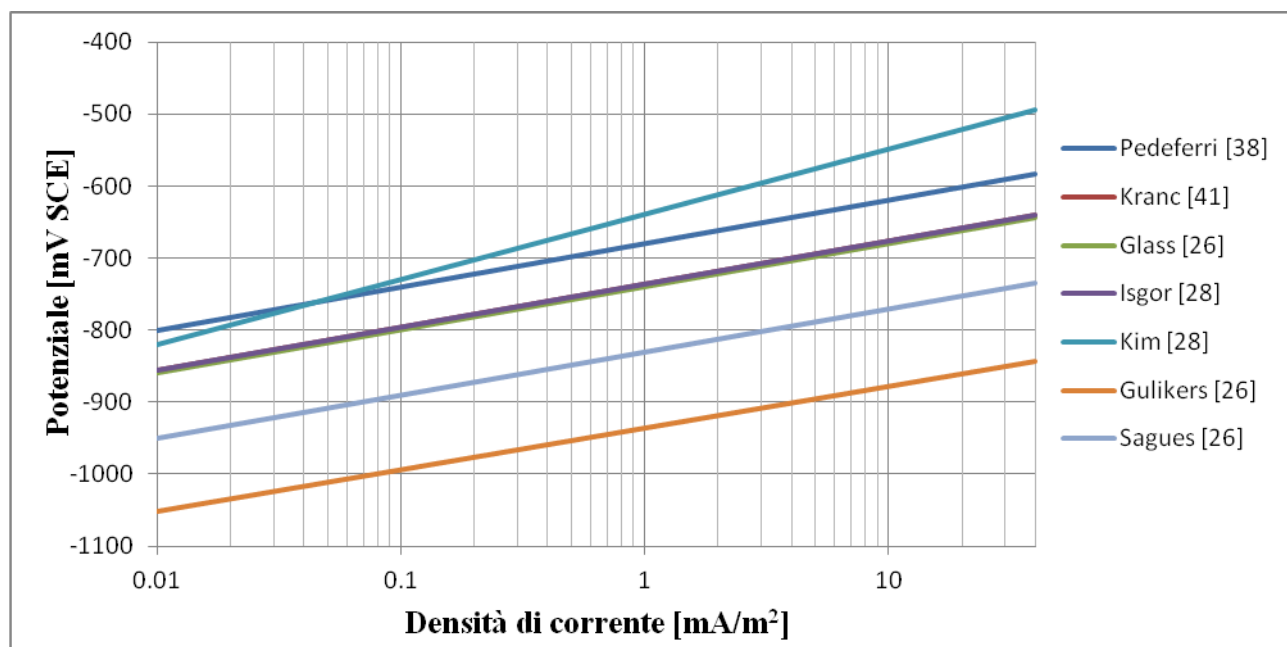


Fig 2.6 - Confronto tra curve di polarizzazione anodiche reperibili in letteratura per il caso in esame.

Come si può notare dalla figura 2.6 esiste un discreto accordo tra vari autori, pur comparando decise eccezioni. Ai fini delle simulazioni successive si considera la seguente serie di valori riportati in tabella 2.11 [33].

Tab. 2.11 - Dati di input elettrochimici per la zona del pit (zona attiva puramente anodica).

Dato	Intervallo	Valore	Unità di Misura	Rif.	Note
E_0	-680 / -1200	-800	mV (SCE)	[1,33,35,42]	
I_0	0,00003 / 1	0,1	mA/m ²		
β_a	60 / 90	60	mV/dec		

2.2.2.7 - Resistività elettrica

Nelle future simulazioni numeriche dello stato elettrochimico non sono necessarie solo le condizioni al contorno appena illustrate ma anche quelle sui sottodomini, che in questo caso consistono nella resistività elettrica dei mezzi materiali attraverso i quali circola la corrente elettrica. I sottodomini da prendere in considerazione sono principalmente 4: zona asciutta, zona bagnata senza e con cloruri ed infine la zona di mare. La geometria di queste aree a diversa resistività viene ricavata e illustrata in seguito (paragrafo 3.3) alle simulazioni sull'umidità e sui cloruri, che sono necessarie per tale determinazione. Per i valori numerici da assegnare a queste zone si fa riferimento al precedente lavoro di tesi da cui parte la seguente analisi [4] (tabella 2.12) e i cui valori sono giustificabili in letteratura [43,44] e considerano l'influenza del grado di saturazione e della presenza di cloruri all'interno del calcestruzzo.

Tab. 2.12 - Dati di input per la resistività delle diverse zone presenti nel caso in esame.

Zona	Resistività (Ωm)	Conducibilità (S/m)
Asciutta	1500	$6,67 \cdot 10^{-4}$
Bagnata senza cloruri	100	$1 \cdot 10^{-2}$
Bagnata con cloruri	30	$3,33 \cdot 10^{-2}$
Mare	0,2	5

2.2.2.8 - Anodi sacrificali

Nella sezione riguardante l'applicazione di un sistema di protezione catodica con anodi sacrificali come introdotto nel paragrafo 1.5.1, si è introdotto l'anodo come ulteriore elemento da considerare nell'analisi dei parametri di interesse. Nella tabella 2.13 si riportano le caratteristiche principali degli anodi realizzati con leghe di zinco e leghe di alluminio commerciali, le più diffuse in questo ambito [45]. I dati necessari si identificano nel potenziale di lavoro E_{corr} (in quanto si modella lo stesso come un elemento impolarizzabile, scelta giustificata dai valori trascurabili di pendenza anodica ricavabili in letteratura [46,47]), capacità teorica C_{th} , efficienza pratica e (che è stata considerata in modo cautelativo la minima registrata in letteratura [45-47]) e infine la densità del materiale ρ necessaria per il calcolo del consumo pratico di massa durante il suo funzionamento.

Tab. 2.13 - Caratteristiche principali delle due tipologie di anodi sacrificali presi in esame.

Dato	Valore	Unità di Misura	Anodo	Rif.
E_{corr}	-1050	mV (SCE)	Zn	[44-47]
C_{th}	820	Ah/kg		
e	0,95	-		
ρ	7,14	g/cm ³		

E_{corr}	-1100	mV (SCE)	Al	[44-47]
C_{th}	2981	Ah/kg		
e	0,75	-		
ρ	2,7	g/cm ³		

Due dimensioni dell'anodo sono stabilite e inserite nel modello, ovvero un'altezza di 20 cm e una base di 10 cm. La terza dimensione, e quindi la massa dell'anodo, saranno scelte una volta determinata la corrente richiesta dalla struttura tramite simulazione numerica, di modo da garantire il funzionamento del sistema per l'intera vita richiesta (questo perché il modello bidimensionale utilizzato non consente di apprezzare la terza dimensione se non considerando l'intera geometria bidimensionale come estrusa di una lunghezza fittizia pari a 1 m). Si introduce quindi una formula utile a calcolare la massa di anodo m_a [kg] richiesta per garantire la protezione della sezione di struttura in esame in base alla corrente richiesta all'anodo dalle armature e al tempo per il quale si vuole garantire la protezione [46,47].

$$m_a = \frac{I_a * t_f * 8760}{C_{th} * e * u} \quad (20)$$

Dove:

- I_a = corrente richiesta all'anodo [A].
- t_f = tempo di funzionamento richiesto per il sistema [anni].
- C_{th} = capacità teorica dell'anodo [Ah/kg].
- e = efficienza dell'anodo [-].
- u = fattore di utilizzo dell'anodo [-].

Il fattore di utilizzo dell'anodo corrisponde alla quantità di anodo effettivamente utilizzabile prima che esso cessi di funzionare in maniera accettabile e dipende dalla geometria dello stesso e dalla distanza dalla superficie da proteggere; per anodi corti ed installati superficialmente si considera un valore cautelativo di 0.8.

2.3 - Definizione dei modelli

Nel seguente lavoro di tesi si sviluppano diversi modelli per la realizzazione delle simulazioni numeriche previste. Ai punti seguenti si descrivono dettagliatamente la geometria e i dati di input utilizzati per sviluppare tali modelli.

2.3.1 - Struttura parzialmente emersa

Tale modello viene sviluppato per rappresentare la situazione descritta in figura 2.1, e riguardante il caso di studio di una struttura parzialmente emersa dall'acqua di mare e cava. Il dominio rappresenta quindi la sezione verticale di una paratia parzialmente immersa in acqua di mare in cui è possibile individuare le 4 zone di esposizione prese in esame: zona immersa, delle

maree, degli spruzzi e zona atmosferica. Il modello della paratia illustrato in figura 2.7 ha dimensioni di 1 m di larghezza per 5,54 m di altezza con il lato sinistro esposto all'ambiente esterno (una sezione di mare di 2 m di larghezza e 3 m di altezza durante l'alta marea e 2 m durante la bassa marea) e quello destro esposto all'atmosfera. Le armature di diametro pari a 20 mm sono disposte su 2 file a 86 cm di distanza con 0,15 m di passo tra due armature adiacenti.

Per analizzare l'evoluzione del profilo di umidità, la struttura è suddivisa nelle quattro zone di esposizione con altezze rispettivamente di 2 m per la zona immersa, 1 m per quella delle maree, 0,5 m per la zona degli spruzzi e infine 2,04 m per la zona atmosferica (emersa). Il valore di copriferro viene scelto pari a 6 cm più 1 cm per il posizionamento delle staffe.

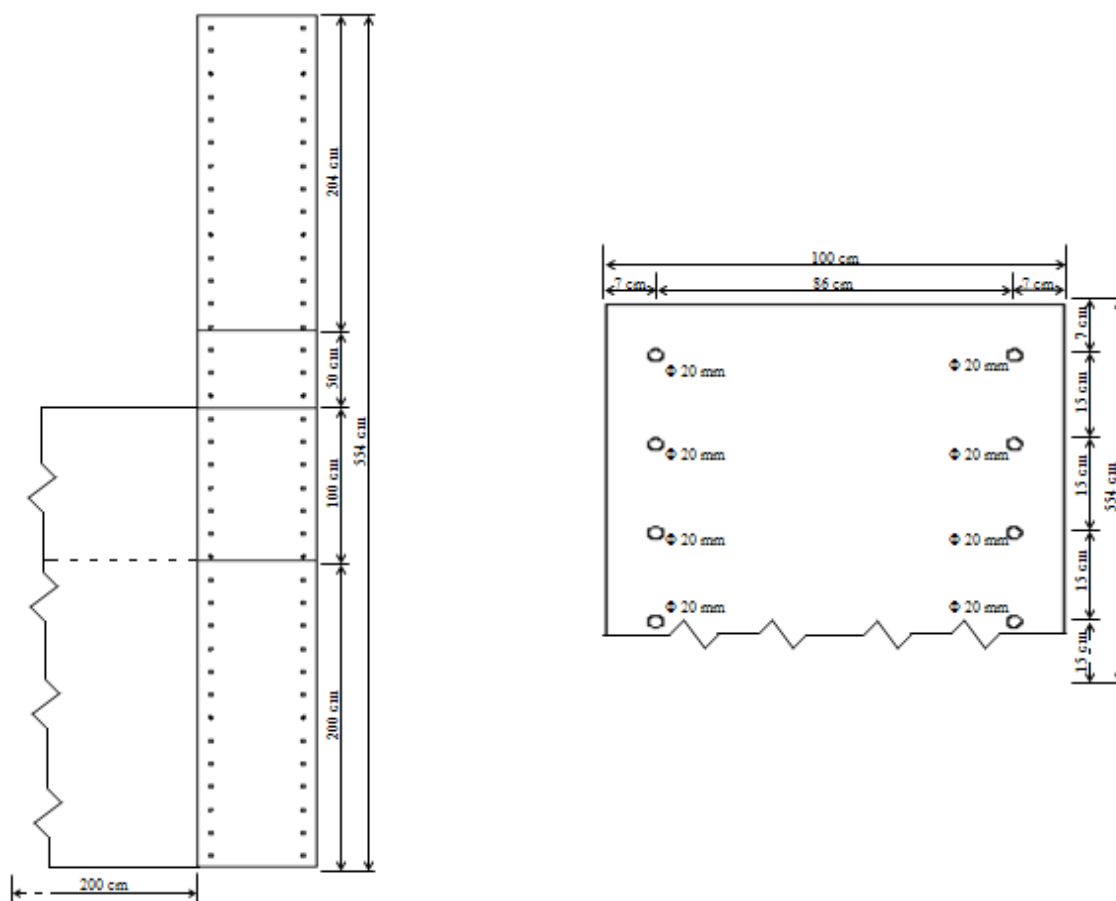


Fig. 2.7 - Geometria del modello generale.

Questa configurazione del modello serve per lo studio dell'evoluzione temporale delle condizioni di umidità e del contenuto di cloruri all'interno della struttura. Le condizioni al contorno e sui sottodomini sono state riassunte nelle tabelle sottostanti riferibili alla figura 2.8. Si noti come le condizioni per l'umidità siano suddivise per le due fasi in cui si può riassumere il processo evolutivo dell'evaporazione all'interno della struttura, descritte nel paragrafo 1.3.3. Per quanto riguarda le condizioni per la diffusione dei cloruri si ricorda come i meccanismi di trasporto siano già stati illustrati nel capitolo 1 ed è opportuno ricordare a questo punto come il coefficiente di diffusione dei cloruri D_{Cl} sia, dal momento che non rappresenta una situazione di stato stazionario, un valore apparente che è funzione del tempo. Diversi autori affermano che il coefficiente di diffusione decresce nel tempo in maniera lineare, in scala doppio logaritmica, e pertanto si utilizza un approccio proposto in letteratura in grado di descrivere tale comportamento [25,29]:

$$D_{Cl}(t) = D_{Cl}(t_{ref}) \left(\frac{t_{ref}}{t} \right)^m \quad (21)$$

dove D_{Cl} rappresenta il coefficiente di diffusione [m^2/s], t_{ref} esprime un tempo di riferimento nel primo periodo dell'esposizione [s], mentre t il tempo di interesse [s] e m un coefficiente adimensionale sperimentale, con valori in genere compresi tra 0 e 1.7 [29], dipendente dal tipo di calcestruzzo. Tale coefficiente risulta significativamente più basso per calcestruzzi con OPC e più elevato per calcestruzzi con cementi di miscela, caratterizzati da più lenti e complessi fenomeni di idratazione. Questa espressione rappresenta efficacemente un andamento lineare in scala doppio logaritmica per tempi maggiori del tempo di riferimento, che è preso il più possibile nei primi periodi di esposizione. Per un calcestruzzo con OPC con $a/c = 0.4$ si sono reperiti valori sperimentali per il coefficiente adimensionale m nell'ordine di 0.1-0.14 [25].

In figura 2.8 si riporta una schematizzazione del modello utilizzato, suddiviso nei vari sottodomini bidimensionali e in cui sono indicate con lettere maiuscole le superfici di interesse. In tabella 2.14 e 2.15 sono riportate le condizioni al contorno imposte sulle varie superfici e le condizioni ai sottodomini, con i relativi dati di input utilizzati.

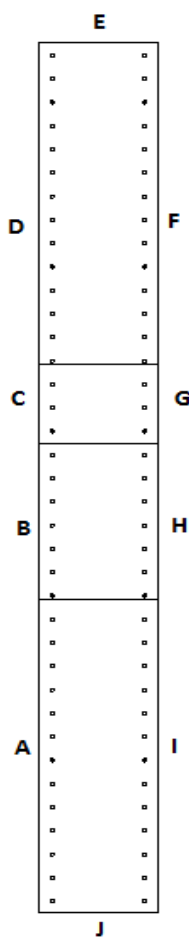


Fig. 2.8 - Posizione sulla struttura delle superfici al contorno per profilo di umidità e cloruri.

Tab. 2.14 - Dati di input per i cloruri riguardanti tutte le zone del modello in esame.

Cloruri			
Superficie	Condizione	Dato	Unità di Misura
A	Concentrazione superficiale costante	2,4	% m _{cem}
B		1,5	
C		3,4	
D		0,27	
E		0	
F			
G			
H			
I			
J		Isolamento	
Dominio Immerso	Coeff. Diff. di riferimento (90g) ed esponente m $D_{cl}(t) = D_{cl}(t_{ref}) \left(\frac{t_{ref}}{t}\right)^m$ (21)	$6,5 \cdot 10^{-12}$	m ² /s
Dominio Maree		0,1	-
		$6,88 \cdot 10^{-12}$	m ² /s
Dominio Spruzzi		0,1	-
		$6,83 \cdot 10^{-12}$	m ² /s
		0,1	-
Dominio Atmosfera		$0,83 \cdot 10^{-12}$	m ² /s
			0,1

Tab. 2.15 - Dati di input per l'umidità riguardanti tutte le zone del modello in esame nelle due fasi del processo di asciugamento.

Umidità						
Sup.	Fase 1			Fase 2		
	Condizione	Dato	U.d.M.	Condizione	Dato	U.d.M.
A	Conc. Costante	60	kg/m ³	Conc. Costante	60	kg/m ³
B						
C						
D	Flusso in uscita	Eq. (13)	kg/m ² *s		18	
E						
F						
G						
H						
I						
J	Isolamento	-	-	Isolamento	-	-
Dominio	Coeff. Diff. costante	$2,88 \cdot 10^{-9}$	m ² /s	Coeff. Diff. funzione della conc.	Eq. (15)	m ² /s

Nella prima fase il processo è dominato dall'evaporazione sulla superficie del calcestruzzo esposta all'atmosfera, processo numericamente esplicito attraverso l'equazione (13) che esprime il flusso di materia uscente e che viene quindi inserito come condizione al contorno sulle superfici interessate. Sulle restanti superfici (esposte all'acqua di mare e considerate sempre sature) si impone come contenuto di acqua il valore di saturazione del calcestruzzo in esame, pari a 60 kg/m^3 (m_s). Per quanto riguarda i vari domini (immerso, maree, etc.) si pone come concentrazione di acqua iniziale quella del calcestruzzo saturo (m_s) e come "coefficiente di diffusione efficace" solo quello tipico del calcestruzzo saturo, cioè il solo D_1 dell'equazione (15), considerando quindi il calcestruzzo ancora saturo in tutto il suo spessore per tutta la fase 1. La scelta dipende dalla considerazione che tale fase si esaurisce nel primo periodo di vita della struttura, cioè fino a quando la superficie esposta all'aria non si asciughi e in cui tutto lo spessore della parete si può considerare ancora saturo d'acqua.

Nella seconda fase di asciugamento invece il processo viene limitato, e quindi regolato, dal trasporto dell'umidità all'interno della struttura (paragrafo 1.3.3). In questa fase come condizioni al contorno si impone un valore di contenuto di acqua di 60 kg/m^3 per le superfici esposte all'acqua (100% di saturazione) e di 18 kg/m^3 per quelle esposte all'aria (30% di saturazione), cioè il valore di equilibrio con l'atmosfera (termine fase 1 ricavato dalla figura 2.2). Per quanto riguarda le condizioni sui sottodomini si fissa su tutta la parete un contenuto iniziale di acqua nel calcestruzzo di 60 kg/m^3 poiché all'inizio della fase 2 la struttura al suo interno è ancora satura d'acqua, mentre per quanto riguarda il coefficiente di trasporto questa volta si è inserita la formula completa (15) per D_w dal momento che in questa fase il calcestruzzo non è più sempre saturo al suo interno ma varia il contenuto di acqua alle diverse profondità con il passare del tempo a causa dei fenomeni di trasporto in atto già precedentemente illustrati nel paragrafo 1.3.

Per effettuare invece le simulazioni sulle condizioni elettrochimiche per lo studio della corrosione si procede ad una diversa suddivisione in sottodomini (paragrafo 3.3) caratterizzate da un determinato valore di resistività elettrica con parametri illustrati nel paragrafo 2.2.2.7. Di seguito invece si riporta la suddivisione di tutte le armature nella struttura (figura 2.9) e un richiamo riassuntivo (tabella 2.16) concernente tutti i parametri necessari illustrati e giustificati al paragrafo 2.2.2. Si deve notare come nell'esposizione si consideri anche la presenza dell'anodo sacrificiale per lo studio della prevenzione/protezione catodica (per lo studio della corrosione invece basta togliere tale elemento al modello). Per quanto riguarda le condizioni al contorno su tutte le superfici perimetriche del modello si impone l'isolamento elettrico.

Tab. 2.16 - Richiamo riassuntivo dei dati di input elettrochimici utilizzati nel modello.

Dato	Bagnato		Spruzzi		Asciutto
	Attivo	Passivo	Attivo	Passivo	Passivo
Stato					
E_{corr} [mV (SCE)]	-800	-450	-510	-270	-100
i_{corr} [mA/m ²]	0,1	0,2	3	0,1	0,1
β_c [mV/dec]	100000	160	160	160	160
β_a [mV/dec]	75	-	75	-	-
$i_{lim} O_2$ [mA/m ²]	-	0,2	-	40	1000
Equazione	(17)	(16)	(18)	(16)	(16)

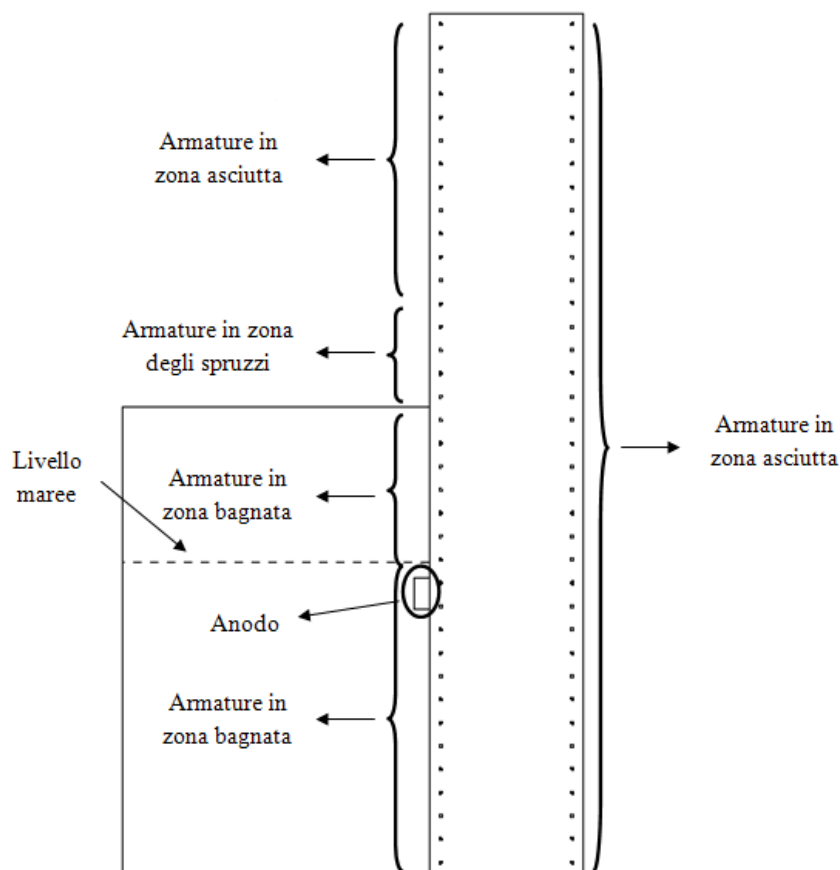


Fig. 2.9 - Posizione delle armature, anodo e livello maree nel modello generale.

In figura 2.10 si rappresentano le curve di polarizzazione costruite tramite i parametri scelti per le simulazioni numeriche. Grazie a tali curve è possibile comprendere meglio il comportamento delle armature nelle loro diverse condizioni elettrochimiche in quanto esse illustrano l'andamento della densità di corrente in funzione del potenziale assunto dalle stesse.

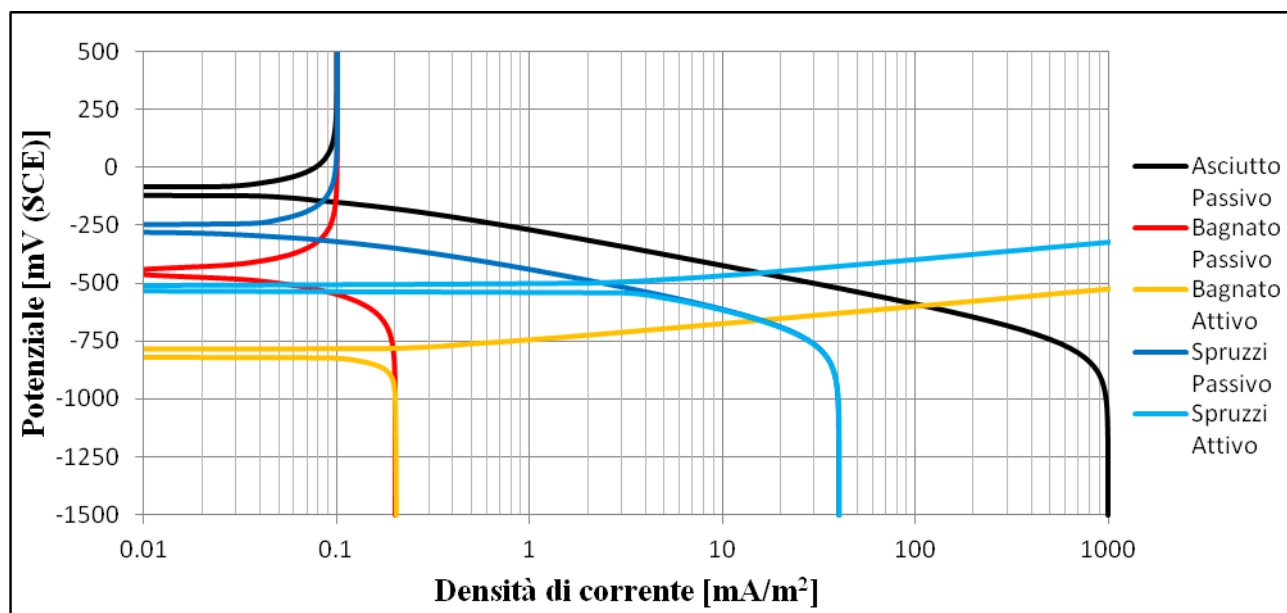


Fig. 2.10 - Curve di polarizzazione nelle diverse condizioni costruite tramite i parametri scelti.

Per studiare in che modo la parte di struttura emergente dal mare può influenzare il risultato delle simulazioni, è stato creato un modello “di confronto” che rappresenta solamente la parte immersa della struttura. Il modello usato corrisponde ad una sezione di altezza 1,05 m della zona immersa nel modello di struttura parzialmente emersa sopra illustrato con medesime condizioni al contorno e sui sottodomini.

2.3.2 - Armature soggette a corrosione localizzata (pit)

Per lo studio della corrosione localizzata sulla superficie delle armature nei primi stadi evolutivi (innescò di un pit microscopico e sua crescita a dimensioni macroscopiche) si realizzano dei modelli 3D che riproducano una sezione di una singola armatura passiva immersa nel calcestruzzo saturo in condizioni di immersione e sulla quale è presente una zona attiva di imposta dimensione. Tale scelta nasce dalla volontà di studiare il comportamento del pit nel suo intorno senza riprodurre l'intera struttura, le cui dimensioni sarebbero state incommensurabilmente maggiori dell'area di interesse (e non simulabili tramite modelli tridimensionali). Per le condizioni al contorno delle armature si richiamano in tabella 2.17 tutti i parametri necessari già presentati e giustificati, mentre per quanto riguarda le superfici periferiche anche in questo caso si è imposto l'isolamento elettrico. Le condizioni sui sottodomini riprendono quelle della struttura generale con resistività tipica del calcestruzzo bagnato e asciutto.

Tab. 2.17 - Richiamo riassuntivo dei dati di input elettrochimici utilizzati nei modelli per lo studio del pit su armature bagnate passive e in macrocoppia con armature asciutte passive.

Dato	Bagnato	Pit	Asciutto
Stato	Passivo	Attivo	Passivo
E_0 [mV (SCE)]	-	-800	-
i_0 [mA/m ²]	-	0,1	-
E_{corr} [mV (SCE)]	-450	-	-100
i_{corr} [mA/m ²]	0,2	-	0,1
β_c [mV/dec]	160	-	160
β_a [mV/dec]	-	60	-
$i_{lim} O_2$ [mA/m ²]	0,2	-	1000
Equazione	(16)	(19)	(16)

Le geometrie dei due modelli utilizzati per lo studio dell'influenza del pit sulla singola sezione di armature (figura 2.11) si compongono di un semplice cilindro di 11 cm di diametro al cui interno ospita l'armatura con diametro di 1 cm. Su questa armatura si ricava alla base (per sfruttare le condizioni di simmetria) un'area anodica di dimensioni 0,005 mm² per il modello del pit microscopico e 0,75 cm² per quello macroscopico. Per quanto riguarda l'altezza del cilindro si prende in considerazione un'altezza variabile a seconda delle simulazioni per consentire l'indagine in condizioni di rapporto area anodica/catodica diversi, tale parametro verrà quindi introdotto al momento dell'esposizione dei risultati su tali simulazioni.

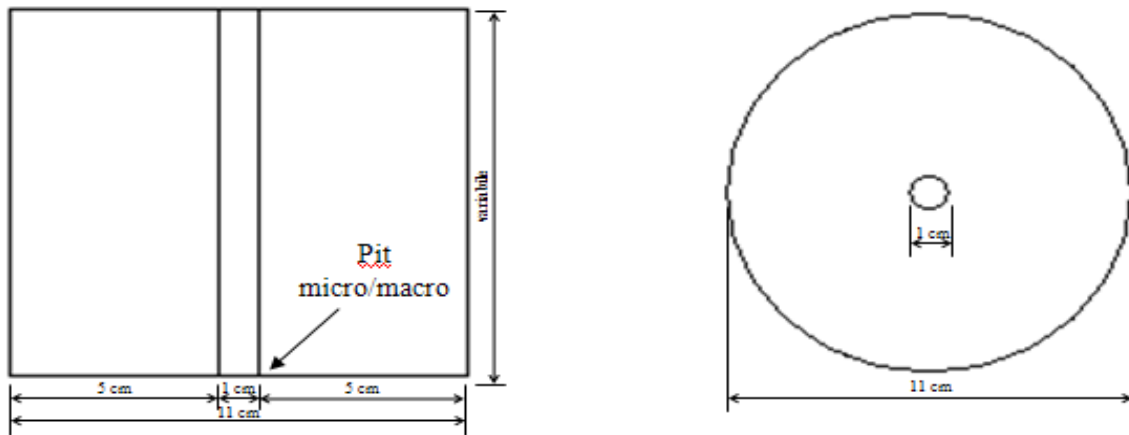


Fig. 2.11 - Geometria dei primi due modelli per armature soggette a corrosione localizzata.

Gli altri due modelli impiegati per lo studio dell'influenza tra pit macroscopico e microscopico e tra armatura affetta da pit in calcestruzzo saturo e armatura passiva in calcestruzzo asciutto sono stati realizzati come un parallelepipedo di 11x22 cm di base e altezza variabile per le medesime motivazioni sopra esposte con due sezioni di armature a distanza di 10 cm tra loro e poste centralmente nel blocco di calcestruzzo. Il primo modello presenta due armature passive, di cui una affetta da pit macroscopico e la seconda da pit microscopico, mentre il secondo presenta sempre l'armatura affetta da pit microscopico, mentre invece l'altra è totalmente passiva e immersa nella zona asciutta, con resistività e potenziale maggiori. La figura 2.12 rappresenta solo la seconda geometria ma essa può riassumerle tutte e due in quanto è possibile ricavare anche la prima semplicemente eliminando la suddivisione in due zone a resistività diversa e cambiando l'armatura asciutta con quella affetta da pit macroscopico.

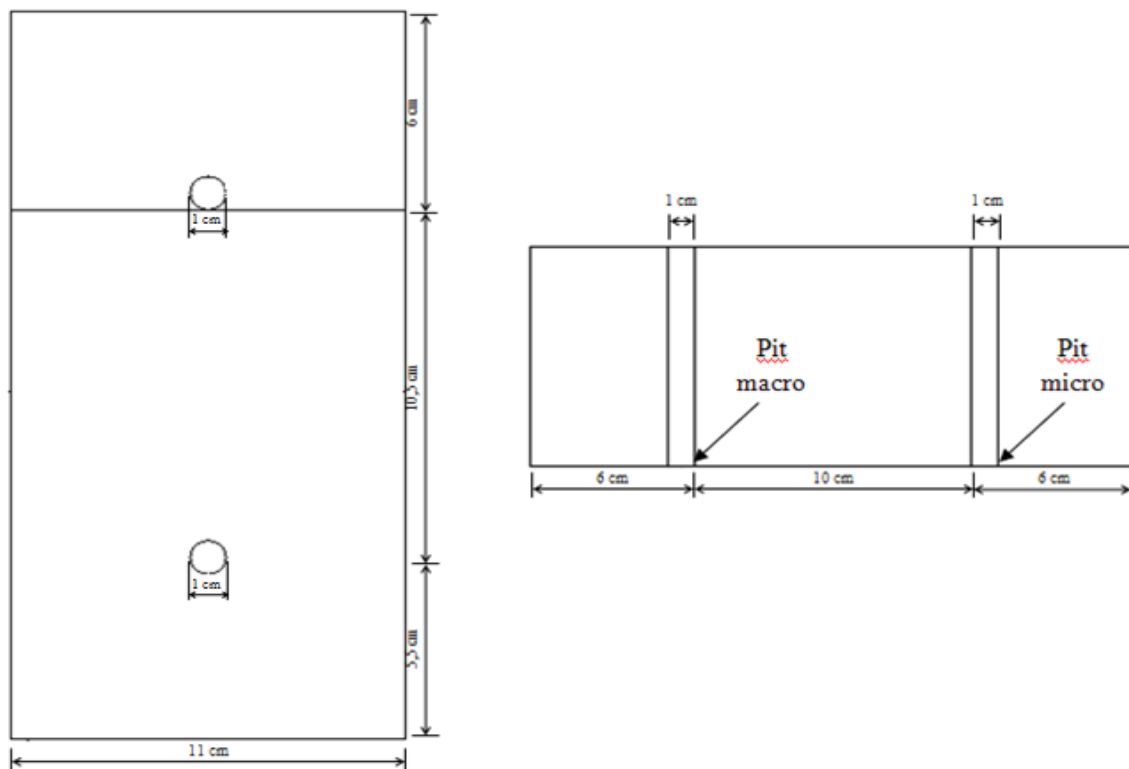


Fig. 2.12 - Geometria degli ultimi due modelli per armature soggette a corrosione localizzata.

Capitolo 3

Presentazione dei risultati

In questo capitolo si riportano tutti i risultati ottenuti dalle simulazioni numeriche effettuate. Dapprima si illustrano i risultati riguardanti i fenomeni di trasporto nel calcestruzzo durante la vita utile della struttura (paragrafo 3.1), la condizione elettrochimica delle armature prima dell'innesco del processo corrosivo e nei primi tempi successivi all'innesco (paragrafo 3.2). In seguito si presentano i risultati sull'effetto che la propagazione della corrosione ha sulle armature nella struttura (paragrafo 3.3) e sull'installazione di un ipotetico sistema di prevenzione o protezione catodica (paragrafo 3.4). Infine si riporta l'analisi di sensitività effettuata sui parametri di maggior interesse usati nei modelli (paragrafo 3.5).

3.1 - Condizioni fisiche del calcestruzzo

L'analisi dei fenomeni fisici interessanti il calcestruzzo, in particolare il trasporto dell'umidità e la penetrazione dei cloruri, è propedeutica allo sviluppo dei modelli per lo studio corrosionistico. Queste due analisi risultano essenziali per comprendere alcuni aspetti elettrochimici di base su cui poi si fonderanno le simulazioni successive, come ad esempio il valore di resistività da associare alle diverse zone della struttura e le condizioni di corrosione delle armature.

Le simulazioni dello stato fisico infatti servono a:

- ✓ Determinare la resistività elettrica nelle diverse zone della parete (rappresentate la zona soggetta all'instaurazione di macrocoppie di una struttura cava a contatto con acqua di mare), tramite dati presi da letteratura che mettano in relazione la condizione fisica (umidità e cloruri) alla resistività;
- ✓ Verificare l'effettiva possibilità della formazione di macrocoppie nella struttura, cioè osservare se l'asciugamento dal lato della parete esposto all'atmosfera raggiunga la profondità a cui si trovano le armature in modo tale da ottenere due ambienti diversi sulle due contrapposte file di armature (a contatto con calcestruzzo saturo sul lato esposto all'acqua di mare e asciutto sull'altro);
- ✓ Analizzare i meccanismi di trasporto dei cloruri in funzione di tempo e spessore del copriferro per individuare la zona di esposizione più critica in termini di raggiungimento del tenore critico, dove quindi si può ragionevolmente ipotizzare avvenga prima l'innesco del fenomeno corrosivo.

3.1.1 - Profilo di umidità

Come spiegato nel paragrafo 1.3.3 il trasporto dell'umidità può essere schematicamente suddiviso in una fase iniziale di asciugamento della superficie del calcestruzzo a contatto con l'aria, seguita da una fase dominata dal trasporto dell'umidità nello spessore della parete in esame. Per tale motivo si procede a simularle entrambe tramite due simulazioni distinte. Per quanto riguarda il modello utilizzato con le relative condizioni sui contorni e sui sottodomini si richiama al paragrafo 2.3.1.

3.1.1.1 - Fase 1 (asciugamento superficiale)

Per iniziare vengono effettuate simulazioni a tempi crescenti con l'obiettivo di individuare il momento in cui la superficie in asciugamento raggiunge l'equilibrio con l'ambiente esterno, partendo da una condizione iniziale di calcestruzzo completamente saturo, e quindi si esaurisce la forzante del flusso. Raggiunta tale condizione si ha il passaggio dalla fase 1 alla fase 2 del processo di asciugamento del calcestruzzo (paragrafo 1.3.3). Ciò avviene quando la superficie del calcestruzzo raggiunge un grado di saturazione del 30% (considerando un'umidità relativa esterna del 50% (figura 2.2)). Tale percentuale corrisponde a un contenuto di acqua nel calcestruzzo di 18 kg/m^3 (30% rispetto al valore di saturazione ipotizzato di 60 kg/m^3).

Dalle simulazioni si può ricavare il contenuto di acqua in kg/m^3 in qualunque punto della parete ad un determinato tempo. In figura 3.1 si riportano i gradi di saturazione del calcestruzzo in funzione della distanza dalla superficie a contatto con l'acqua di mare al tempo di esaurimento della forzante (raggiungimento del 30% di saturazione alla superficie esposta all'aria) per le diverse zone di esposizione e riferiti alla sola zona terminale della parete, cioè alla zona prossima alla superficie interessata dal processo di evaporazione. Per quanto riguarda il tempo di esaurimento della fase 1 si riscontra un valore di circa 0,5 ore che risulta essere aderente alla realtà sperimentale osservata [17,29,42]. Si ricorda che tale risultato è ottenuto considerando un flusso in uscita costante nel tempo (paragrafo 2.2.1.1) e quindi comporta una sottostima del tempo reale di asciugamento che risulta dell'ordine di alcune ore [29,42].

Si osserva in figura 3.1 che i profili ottenuti nelle diverse zone di esposizione sono identici (si sovrappongono). Ciò è dovuto alla condizione comune da cui partono (calcestruzzo saturo e umidità relativa esterna al 50%).

Tali profili vengono determinati considerando i dati di output forniti dal programma presi ad altezze dalla base della struttura fisse di 1 m per la zona immersa, 2,5 m per la zona delle maree, 3,25 m per la zona degli spruzzi e 4,52 m per la zona atmosferica. Tale scelta viene dettata dalla volontà di realizzare dei profili di umidità rappresentativi delle condizioni delle zone in esame che non risentissero degli effetti di bordo, come ad esempio della risalita capillare nella zona atmosferica. Questi effetti tuttavia vengono presi in considerazione al momento di determinare le condizioni elettrochimiche della zona interessata.

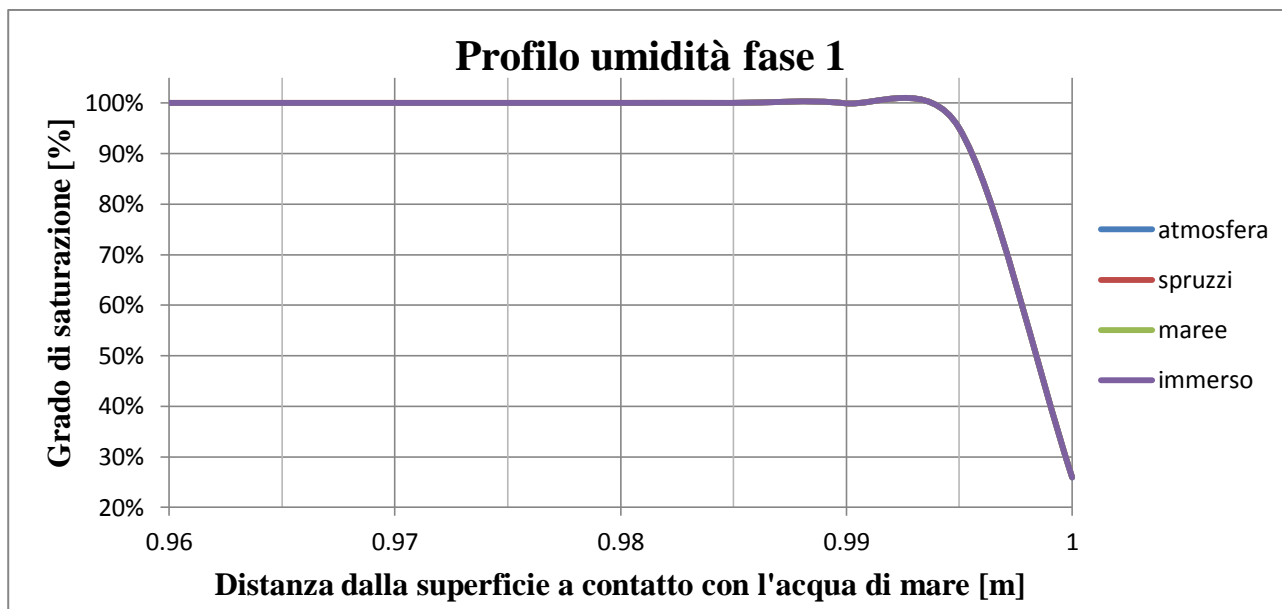
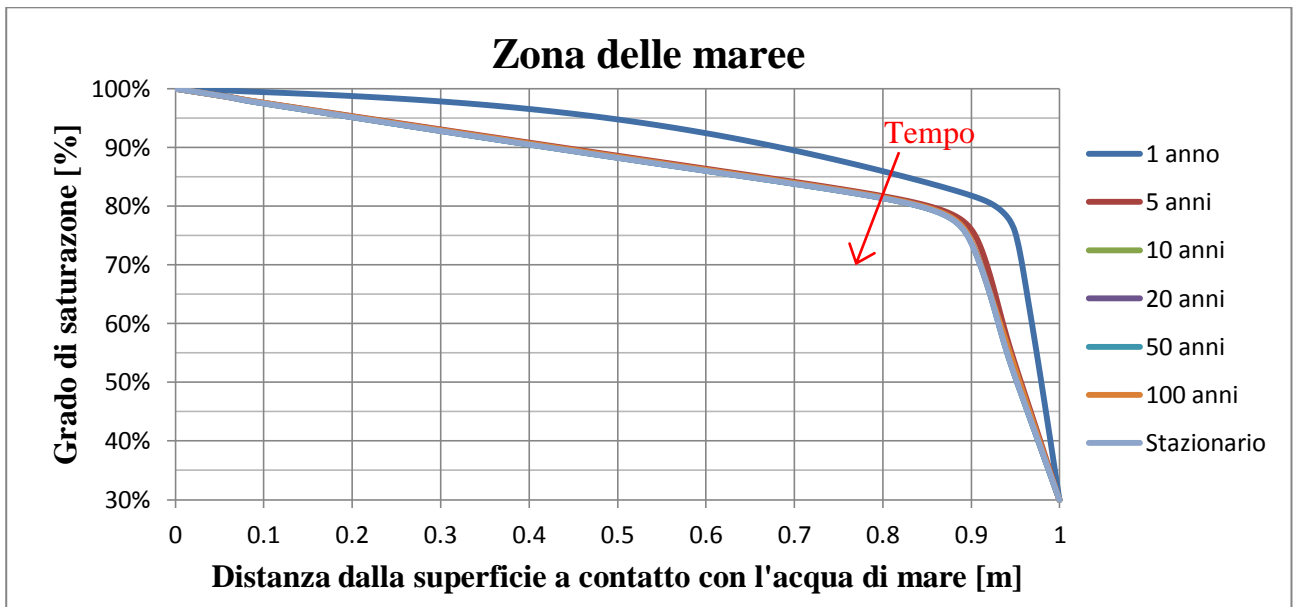
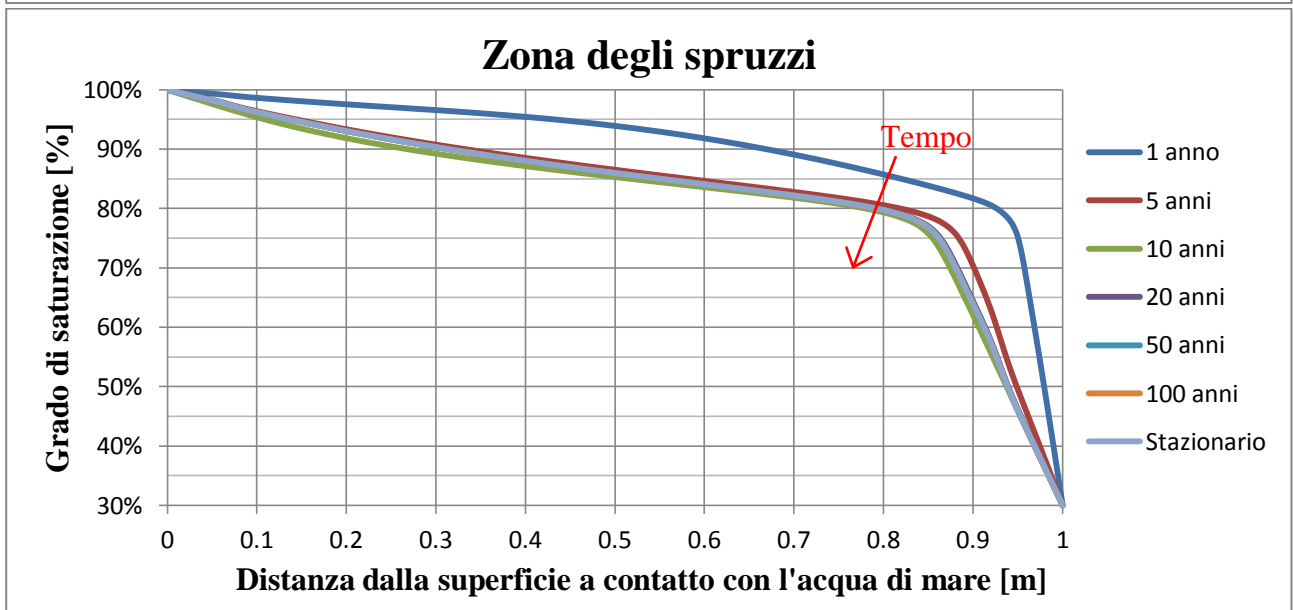
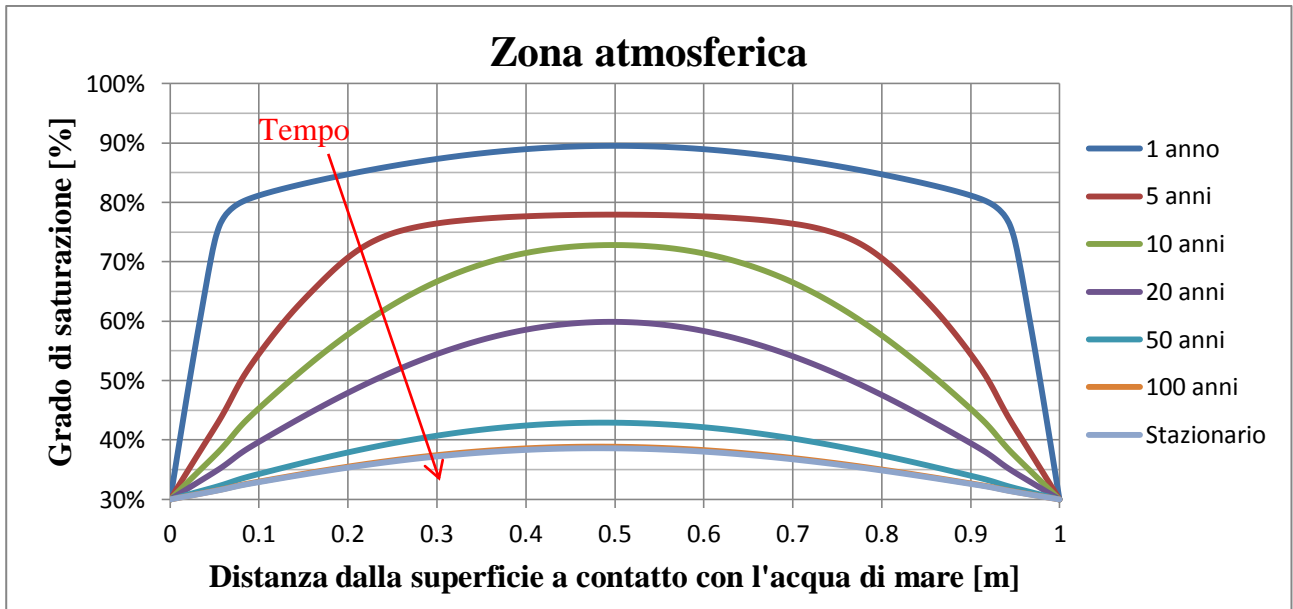


Fig. 3.1 - Profilo di umidità delle diverse zone di esposizione al termine della fase 1 (0,5 ore).

3.1.1.2 - Fase 2 (trasporto di umidità all'interno del calcestruzzo)

Obiettivo delle simulazioni riguardanti la fase 2 del processo di trasporto dell'umidità è calcolare il tempo in cui la parete raggiunge lo stato stazionario e ricavare i profili di umidità stazionari che caratterizzeranno la struttura per il resto della sua vita utile. Come già esposto in precedenza questi profili vengono utilizzati, in combinazione con le informazioni ricavate dall'analisi della diffusione dei cloruri, per determinare il valore della resistività elettrica nelle diverse zone della struttura.

Dalle simulazioni effettuate si sono ricavati i dati necessari alla realizzazione dei profili di umidità per le varie zone di esposizione (figura 3.2) e si riscontra un periodo totale di assestamento compreso tra 5 e 10 anni, fatta eccezione per la sola zona atmosferica. Questo dato viene confermato da ulteriori simulazioni effettuate a tempi più lunghi (10, 20, 50, 100 anni), in cui non si osservano variazioni apprezzabili nei vari profili e anche da un'ulteriore simulazione finale rappresentante l'ipotetico stato stazionario che verrebbe raggiunto a tempo infinito, da cui si è ricavato un profilo aderente a quello raggiunto dopo circa 5 anni.



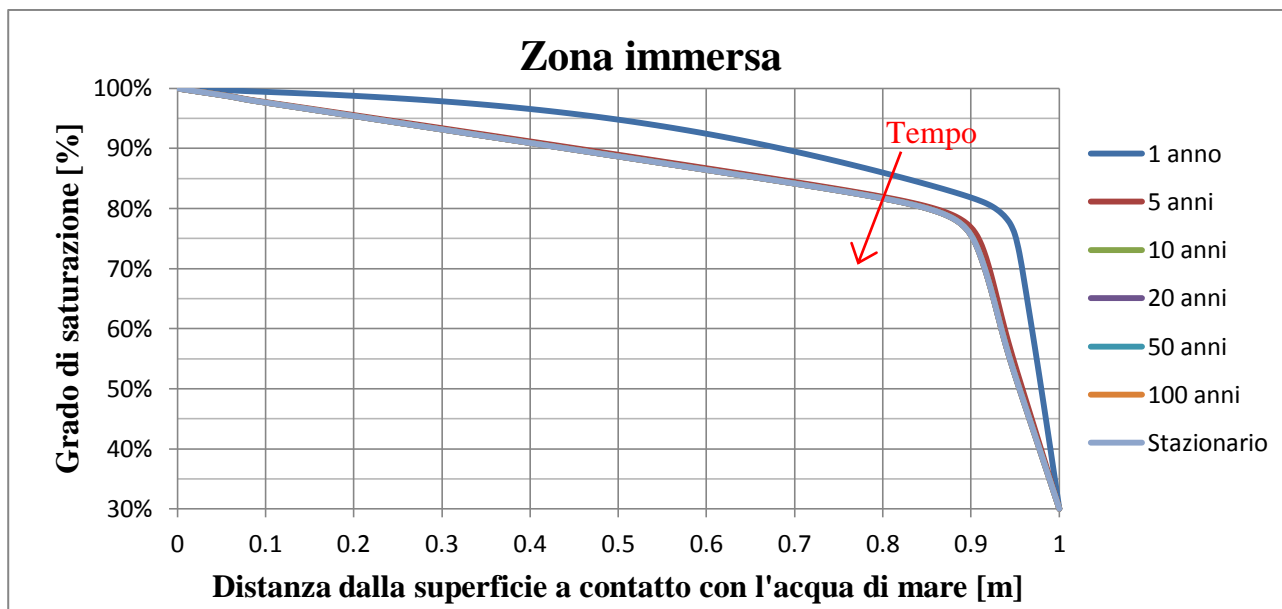


Fig. 3.2 - Profilo di umidità a tempi prestabiliti per le diverse zone di esposizione nella fase 2.

Riguardo la zona atmosferica, invece, il contenuto interno di umidità continua a diminuire nel tempo con una previsione di assestamento finale per un tempo pari a circa 100 anni (profilo coincidente con quello riferibile allo stato stazionario) corrispondente al periodo di vita utile di una struttura civile di interesse pubblico. È possibile osservare tale comportamento anche in figura 3.3 dove si mostrano diverse fasi temporali dell'evoluzione del profilo di umidità sull'intera struttura in falsi colori. Il continuo asciugamento della zona atmosferica è dovuto al fatto che tale zona non gode del contatto diretto e continuo con l'acqua del mare, e subisce inoltre l'evaporazione su una superficie totale più ampia. Queste due condizioni portano ad una situazione di asciugamento nella zona atmosferica maggiormente spinta rispetto alle altre, specialmente alla profondità delle armature, le quali si trovano dopo poco tempo in un calcestruzzo asciutto.

Da queste osservazioni si può ragionevolmente concludere che nella zona atmosferica il copriferro raggiunge un basso grado di saturazione nei primi anni di vita della struttura, mentre nel nucleo della parete l'asciugamento procede più lentamente.

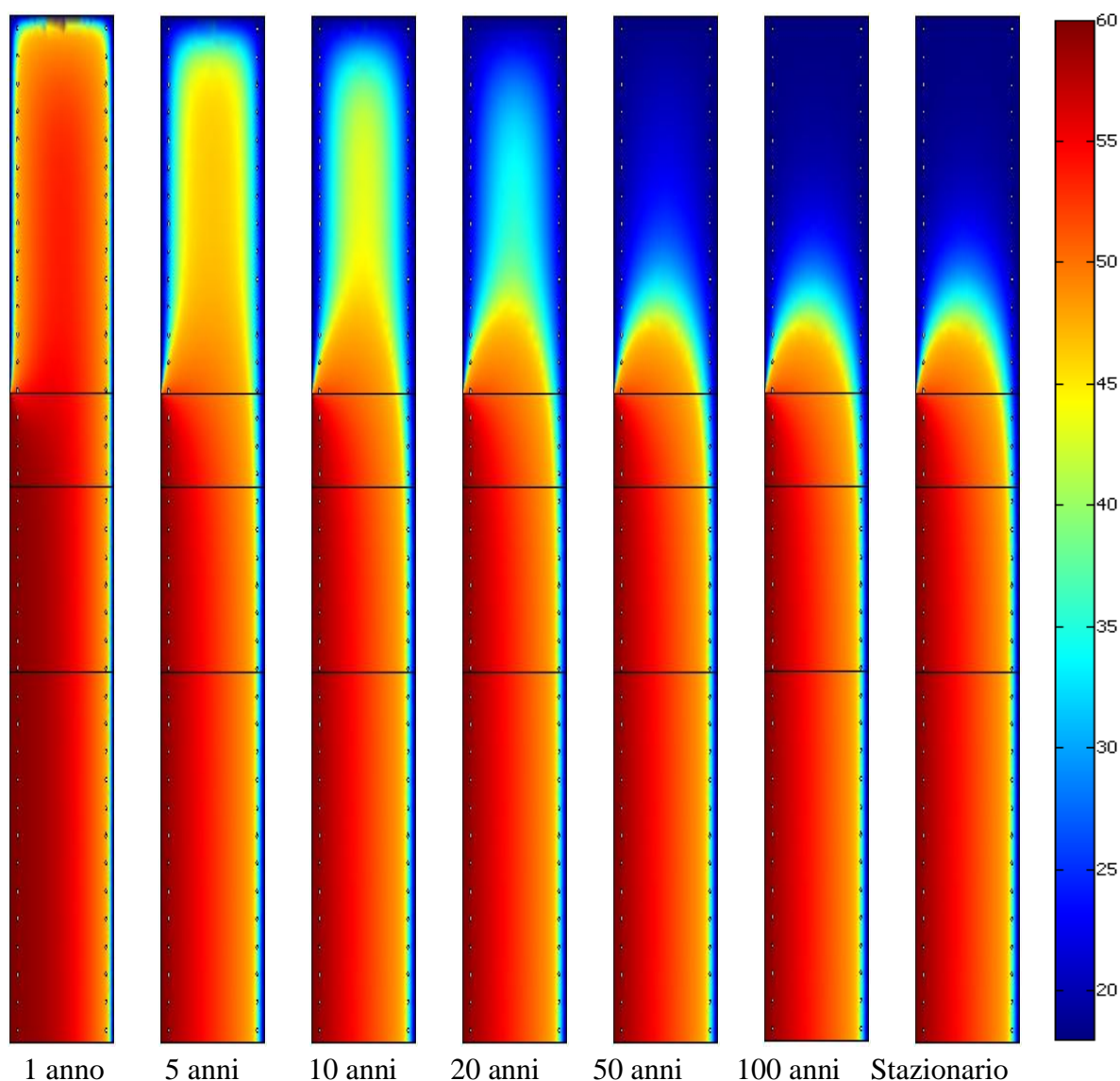


Fig. 3.3 - Evoluzione temporale del contenuto di umidità all'interno della struttura [kg/m³].

3.1.1.3 - Analisi di sensitività sullo spessore della parete

Analizzando i risultati ottenuti nel paragrafo precedente si comprende come lo spessore della parete, o meglio il rapporto tra lo spessore del copriferro e lo spessore totale della parete in esame, sia un parametro importante per comprendere il grado di saturazione alla profondità delle armature. Tale dato risulta essenziale per determinare se effettivamente esistono le condizioni in cui può formarsi una macrocoppia. Per tale motivo si sono effettuate simulazioni numeriche atte a ricavare i profili di umidità di pareti di spessore variabile concentrandosi su strutture più sottili rispetto a quella base (1 metro), in quanto maggiormente diffuse in campo edilizio. Si prendono quindi in esame pareti di 80 cm e 64 cm di spessore [4].

In figura 3.4 e 3.5 si riportano a titolo di esempio i grafici della fase 2 ottenuti per la zona atmosferica e la zona immersa nelle due varianti di spessore considerate. I grafici delle altre zone (spruzzi e maree) non vengono riportati in quanto, come mostrato nel caso base (paragrafo 3.1.2), i tempi e i profili stessi non presentano variazioni significative rispetto alla zona immersa.

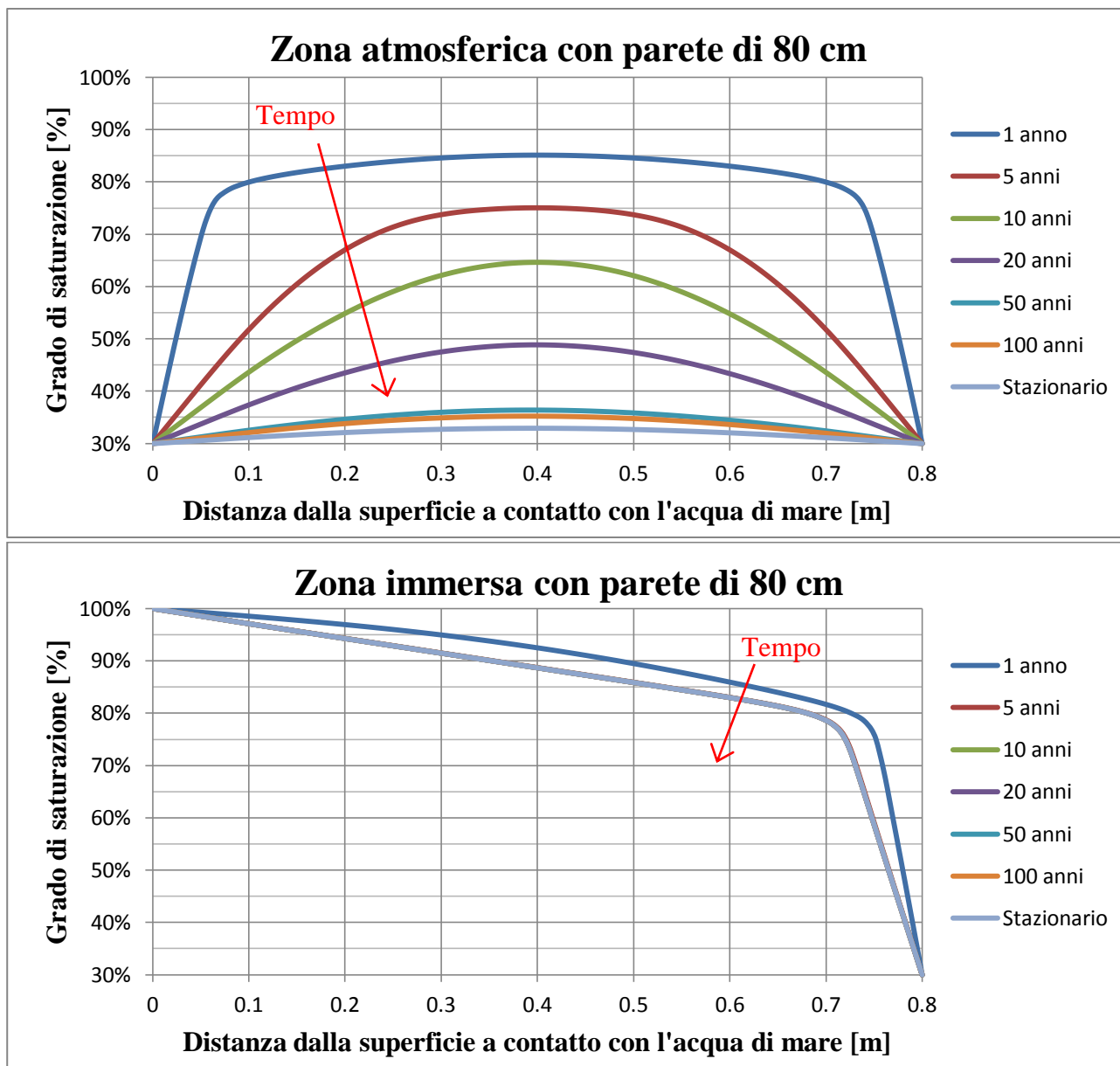


Fig. 3.4 - Profilo di umidità a tempi prestabiliti nella fase 2 per la parete di 80 cm di spessore.

Dall'analisi dei tempi necessari all'esaurimento della fase 1 e alla stabilizzazione della fase 2 si sono ottenuti dei risultati paragonabili a quelli del caso base, cioè 0,5 ore per la conclusione della fase 1 e entro i 5 anni per il raggiungimento di condizioni stazionarie. Si nota anche un leggero aumento della velocità di asciugamento anche tra il caso con parete di 80 cm e di 64 cm osservando il maggiore avvicinamento dei profili a 1 anno e stazionario al diminuire dello spessore. Il primo risultato non deve sorprendere in quanto il processo di evaporazione si concentra solo sulla superficie della parete a contatto con l'atmosfera e quindi non dipende dallo spessore totale.

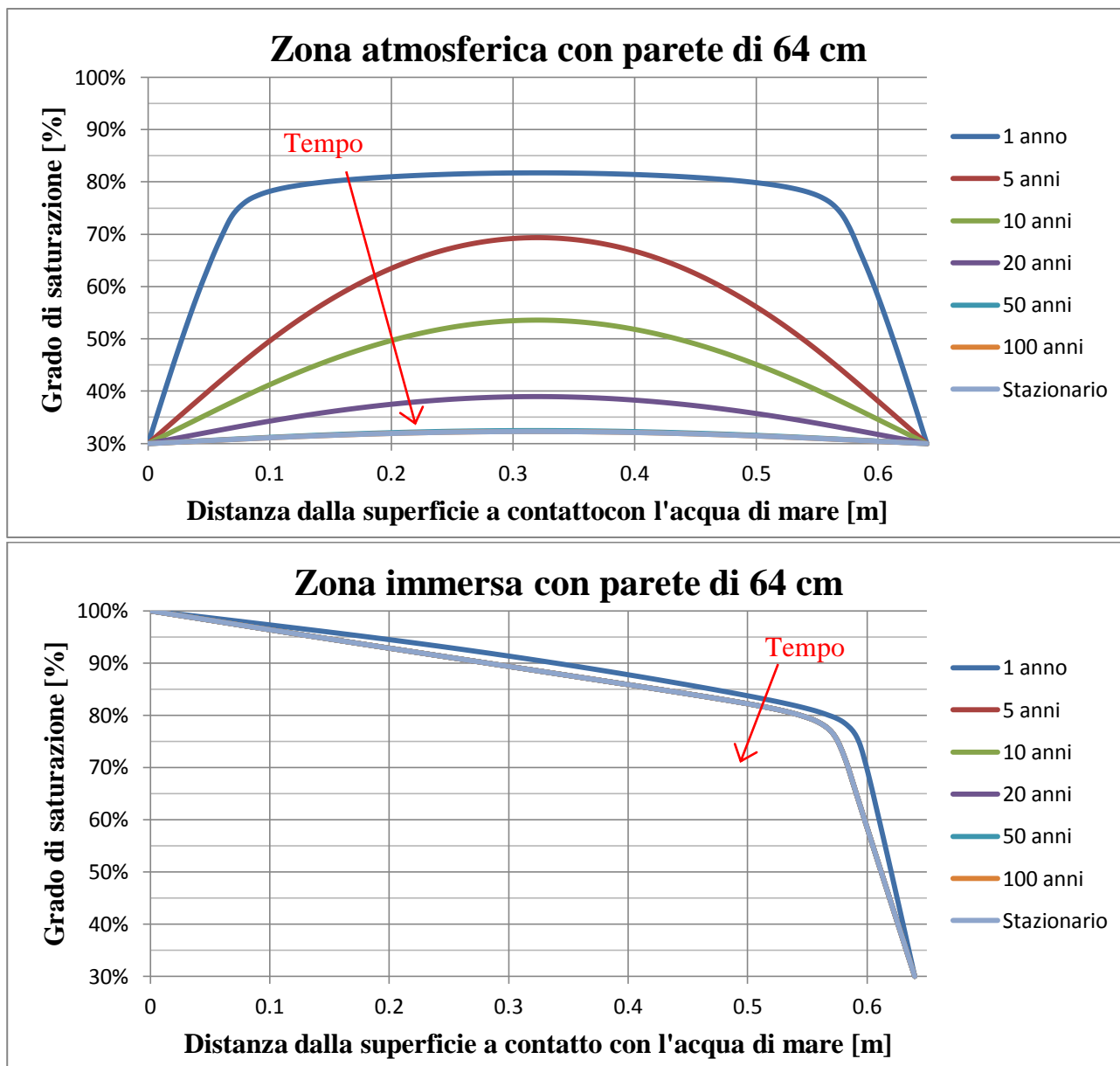


Fig. 3.5 - Profilo di umidità a tempi prestabiliti nella fase 2 per la parete di 64 cm di spessore.

Dall'osservazione dei profili ottenuti si può notare come essi richiamino nella forma quello del caso base iniziale (spessore della parete 1 metro). Confrontando i diversi profili al tempo definito "stazionario" per la zona immersa (presa ad esempio) (figura 3.6) sovrapponendo i profili ottenuti, mantenendo in ascissa il rapporto tra lunghezza considerata e lunghezza totale in modo tale da rapportarli su valori confrontabili, risulta evidente come il profilo di umidità allo stato stazionario non dipenda dallo spessore della parete. Infatti esso mantiene sempre la stessa forma anche nelle altre zone di esposizione (zona degli spruzzi e delle maree).

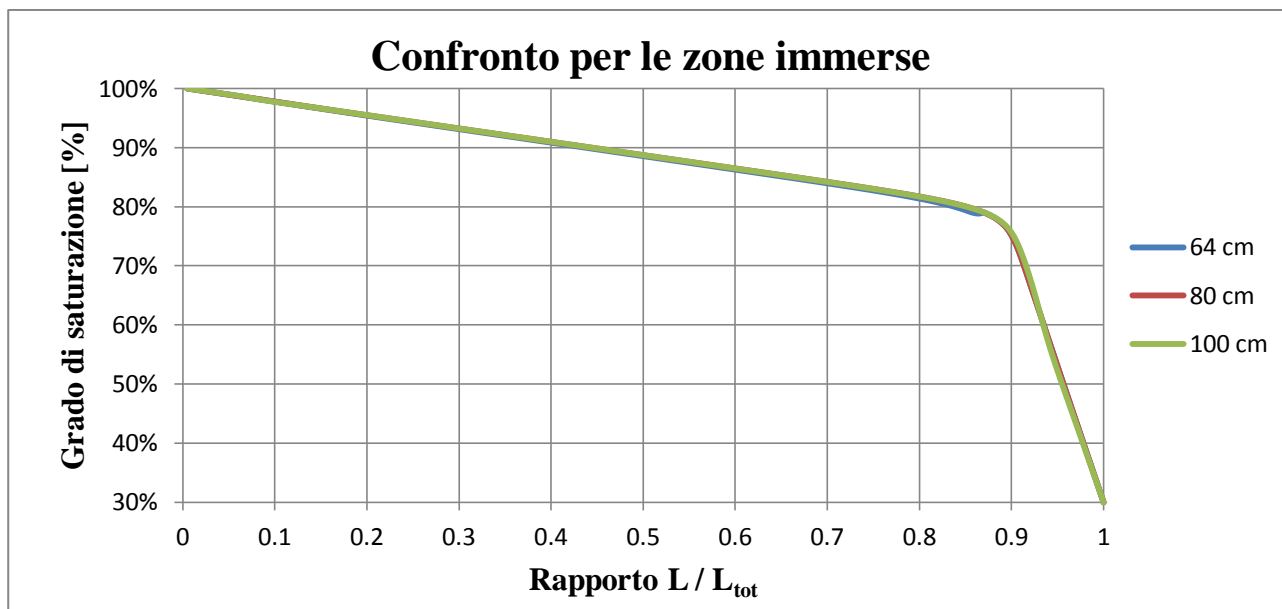


Fig. 3.6 - Confronto tra i profili di umidità stazionari per diverse varianti di spessore nella fase 2 in funzione del rapporto tra distanza dalla superficie a contatto con l'acqua di mare (L) e spessore totale della parete (L_{tot}).

In figura 3.7 si rappresenta come esempio il grado di saturazione del calcestruzzo alla profondità delle armature nella zona degli spruzzi (presa in considerazione in quanto la più critica in termini corrosionistici [11,12]), per le diverse varianti di spessore di parete considerato, a tempi crescenti, considerando uno spessore di copriferro costante di 6 cm. Come è possibile osservare al crescere dello spessore della parete le armature, dal periodo di assestamento (tra 5 e 10 anni) in poi, si trovano esposte ad ambienti sempre più asciutti. Si individua come valore di soglia della saturazione per il calcestruzzo asciutto il 60% di saturazione [43,44]. Confrontando tale valore di soglia con i gradi di saturazione nelle diverse varianti si conclude che solo nel caso di parete da 1 m di spessore le armature si trovano immerse in un calcestruzzo considerevole asciutto.

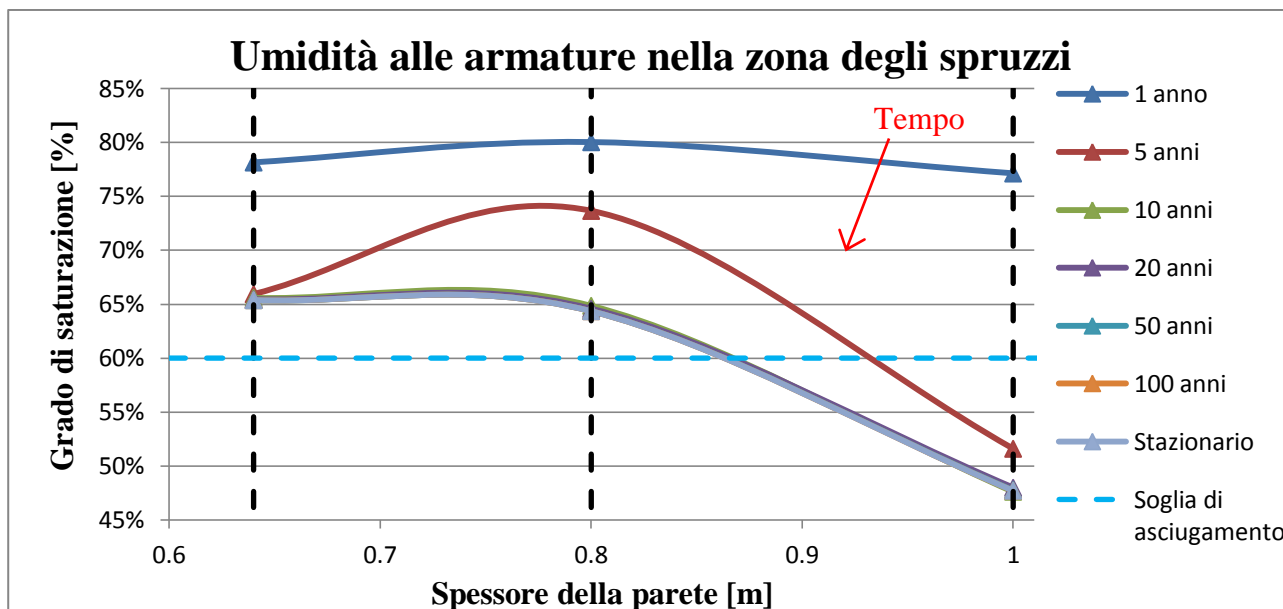


Fig. 3.7 - Andamento del grado di saturazione alla profondità delle armature (6 cm) in funzione dello spessore di parete nella zona degli spruzzi.

3.1.2 - Diffusione dei cloruri

Una volta effettuata l'analisi della diffusione dei cloruri con il modello e i dati riassunti al paragrafo 2.3.1, si riportano in figura 3.8 i risultati della concentrazione di cloruri alla profondità delle armature da 0 a 100 anni. Data l'elevata variabilità dei dati di input riscontrata in letteratura a causa della loro dipendenza dalle singole condizioni ambientali (salinità dell'acqua, moto ondoso, temperatura, entità delle maree, etc...) [11-13,23-25,29] si sceglie un singolo caso in cui sia possibile ricavare tutti i dati necessari al confronto tra le diverse condizioni di esposizione [24].

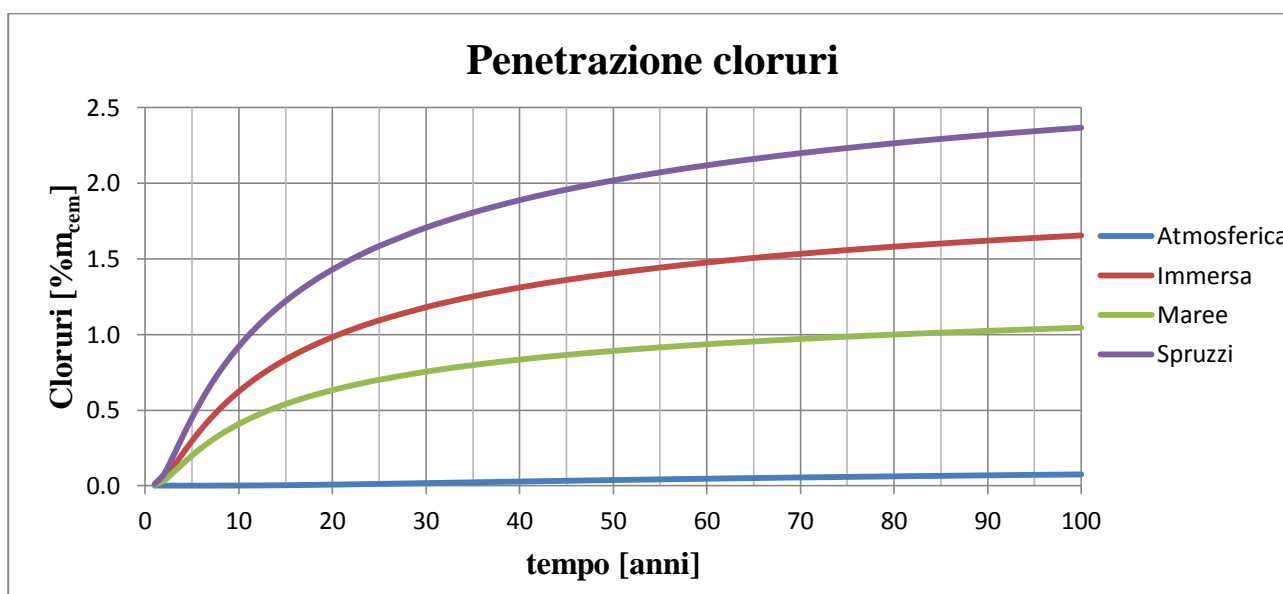


Fig. 3.8 - Concentrazione dei cloruri alla profondità delle armature sul lato esposto all'acqua di mare in funzione del tempo nei diversi casi di esposizione.

Dall'osservazione critica dei grafici si può notare come la zona degli spruzzi risulti quella nelle condizioni peggiori in termini di velocità di penetrazione e quantità di ioni in ingresso, mentre la zona atmosferica presenta una concentrazione di cloruri inferiore di quasi due ordini di grandezza, data dallo scarso apporto di cloruri sulla superficie dal minore coefficiente di diffusione.

I risultati sulla concentrazione di cloruri nel tempo alla profondità delle armature sono necessari per il confronto con il tenore critico di cloruri nelle diverse condizioni a cui si trovano le armature. Tale confronto permette di stabilire la possibilità dell'innesco della corrosione e individuare dove è più probabile il suo innesco.

3.1.3 - Effetti sulle condizioni elettrochimiche

Dall'analisi dei risultati si sono individuate due situazioni temporali di interesse (successive alla stabilizzazione del profilo di umidità) al fine delle simulazioni elettrochimiche da effettuare. La prima situazione è relativa al caso di formazione di due zone con diverso contenuto di umidità ai lati della struttura, ma in cui i cloruri non hanno ancora raggiunto il tenore critico richiesto alla profondità delle armature per l'innesco della corrosione (struttura con armature tutte passive). In tale condizione è possibile individuare la presenza di tre sottodomini:

- ✓ Zona asciutta: comprende quasi tutta la zona atmosferica e la parte della struttura fin dove si risente dell'asciugamento in atto sulla superficie esposta all'aria (fino al 60% della saturazione [43,44]). Nel caso dello spessore della parete di interesse (1 metro) tale zona comprende il calcestruzzo tra la superficie esposta all'aria e le armature (in pratica tutto il copriferro). In tale zona le armature assumono comportamento passivo in calcestruzzo asciutto (paragrafo 2.2.2.1)
- ✓ Zona satura senza cloruri: tale zona è compresa in larghezza tra la superficie esposta all'acqua di mare e la fila di armature opposta e in altezza fino a dove si risente dell'effetto del moto ondoso e della risalita capillare (prime 5 armature dal pelo libero del mare). Qui le armature vengono considerate come passive (paragrafi 2.2.2.2 e 2.2.2.4).
- ✓ Zona del mare: in questa zona il valore della resistività è molto basso grazie alla presenza dei sali disciolti nell'acqua che la rendono un ottimo conduttore.

La seconda situazione è temporalmente successiva all'innesco della corrosione ed è caratterizzata dalla presenza di cloruri in grado di innescare la corrosione delle armature. Oltre a ciò la presenza di cloruri determina un quarto sottodominio caratterizzato da diversi valori di resistività.

- ✓ Zona satura con cloruri: al fine di indagare il degrado delle armature fotografando la situazione prima e dopo l'innesco della corrosione si prende in considerazione la penetrazione del cloruri fino alle armature e non oltre, questo perché il momento di interesse è proprio quello in cui gli ioni Cl⁻ possono causare l'innesco del processo corrosivo. Per tale motivo tale zona comprende solo lo spessore del copriferro dalla parte esposta all'acqua di mare. In tale zona le armature su cui si innesca la corrosione sono considerate attive (paragrafi 2.2.2.3 e 2.2.2.5).

I valori numerici da assegnare a queste zone sono stati illustrati nel paragrafo 2.2.2.7. Si caratterizzano quindi due nuovi modelli con sottodomini diversi in termini di resistività, osservabili in figura 3.9, i quali vengono utilizzati nelle future simulazioni numeriche. Si deve notare il fatto che, grazie ai risultati ottenuti nell'analisi di sensitività sullo spessore della parete (paragrafo 3.1.3) e la precedente definizione delle diverse zone di resistività, si può affermare che per il nostro caso base (spessore di parete 1 metro) le due file di armature sono esposte a due ambienti diversi e quindi si hanno le condizioni necessarie per l'instaurarsi della macrocoppia.

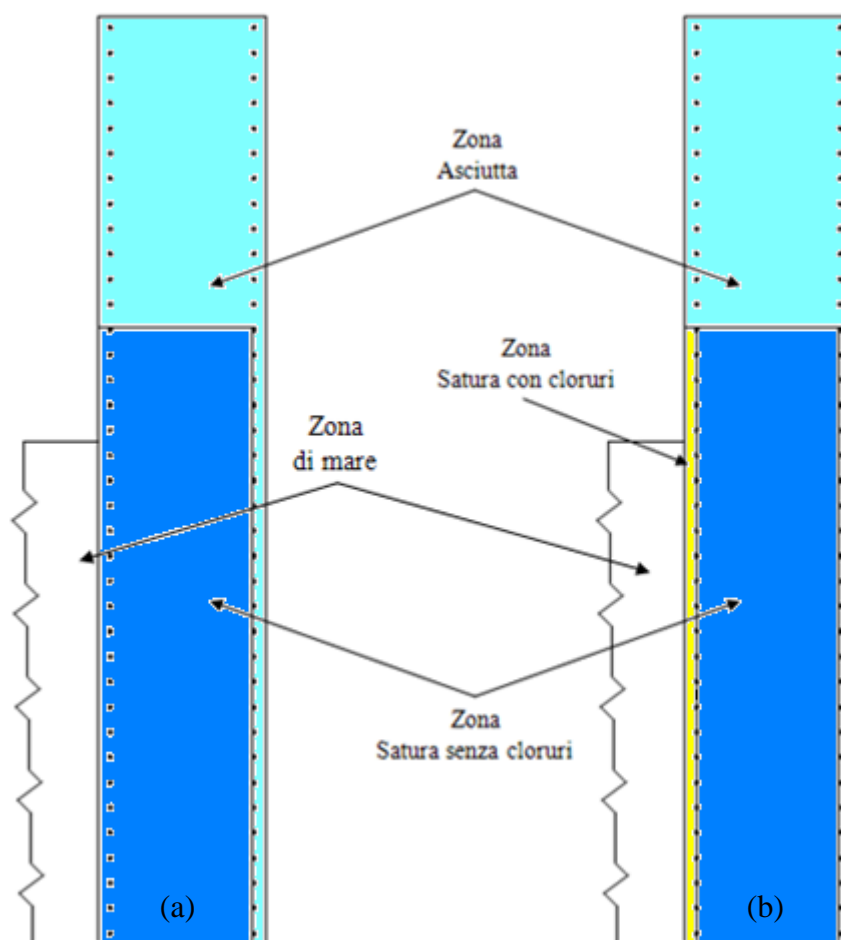


Fig. 3.9 - Suddivisione dei modelli nelle varie zone di resistività prima (a) e dopo (b) l'innesco della corrosione.

3.2 - Innesco della corrosione

Per stimare il tempo di innesco della corrosione da cloruri è necessario definire il tenore critico di cloruri. La variabilità di questo valore critico rispetto a un significativo numero di parametri caratterizzanti le condizioni di esposizione, e la mancanza di una metodologia univoca e basata su condizioni pratiche per la valutazione sperimentale del tenore critico di cloruri, rende quantomeno difficile l'individuazione in letteratura di valori, o anche intervalli di valori, condivisi e affidabili [11].

In tabella 3.1 si riporta un riassunto degli intervalli di variabilità ricavati da analisi bibliografica [11-13,18,20,21] per le condizioni di interesse di immersione, esposizione all'aria e cicli di asciutto/bagnato:

Tab. 3.1 - Variabilità reperibile in letteratura per il tenore critico di cloruri, in calcestruzzo sottoposto a diverse esposizioni.

Dato	Valore	Unità Di Misura	Esposizione
C_{crit}	0,2 / 1,5	% m_{cem}	Immerso
	0,4 / 2		Atmosfera
	0,1 / 0,5		Asciutto/Bagnato

Si osserva che la variabilità è molto alta sebbene si possa notare una situazione di maggiore criticità nel caso di esposizione a cicli di asciutto e bagnato. Per comprendere le motivazioni alla base di questa grande variabilità è opportuno descrivere i vari fattori influenzanti questo parametro. In tabella 3.2 si riporta l'influenza di alcuni fattori [11]; si usa la dicitura \uparrow (\downarrow) se un aumento del fattore in analisi causa un aumento (diminuzione) del tenore critico di cloruri, e con 0 se in letteratura non si riscontra influenza. La dicitura $\uparrow\downarrow 0$ viene usata in presenza di risultati contraddittori.

Tab. 3.2 - Influenza di alcuni fattori sul tenore critico di cloruri per l'acciaio nel calcestruzzo.

Fattore	Influenza
<i>Condizioni dell'acciaio</i>	
Difetti all'interfaccia acciaio-calcestruzzo	\downarrow
Finitura delle armature	\uparrow
Potenziale	\downarrow
<i>Proprietà del calcestruzzo</i>	
a/c	\downarrow
Capacità legante sui cloruri	\uparrow
pH	\uparrow
Resistività elettrica	\uparrow
SF - fumo di silice (vs OPC)	\downarrow
FA - ceneri volanti (vs OPC)	$\uparrow\downarrow 0$
GGBS - loppa d'altoforno (vs OPC)	$\uparrow\downarrow 0$
SRPC - PC resistente ai solfati (vs OPC)	\downarrow
<i>Fattori esterni</i>	
Umidità in calcestruzzo quasi asciutto	\downarrow
Umidità in calcestruzzo quasi saturo	\uparrow
Cicli asciutto/bagnato	\downarrow
Disponibilità di ossigeno	\downarrow
Temperatura	\downarrow

Risulta difficile attribuire a una certa zona della struttura un tenore critico di cloruri univoco, sebbene sia possibile ipotizzare che la zona degli spruzzi caratterizzata da potenziali maggiori, disponibilità di ossigeno e cicli asciutto/bagnato sia probabilmente da considerarsi la zona più critica. Viceversa la zona immersa, pur caratterizzata da un significativo ingresso di cloruri come esposto al paragrafo 3.2, presenta tenori critici elevati visti i potenziali inferiori e il minor apporto di ossigeno alle armature.

Obiettivo di questa tesi è l'analisi di macrocoppie in strutture in calcestruzzo armato cave immerse o parzialmente emergenti. È quindi di interesse analizzare l'influenza di tale fenomeno sui meccanismi di innesco. Come descritto al capitolo 1 l'instaurazione di una macrocoppia ha effetto, oltre che sulle densità di corrente coinvolte, anche sui potenziali delle zone interessate. In

particolare si determina una polarizzazione anodica delle armature in zona bagnata e catodica per le armature in zona asciutta. Tale variazione di potenziale porta ad una diminuzione del tenore critico di cloruri per le armature polarizzate anodicamente e un aumento dello stesso per le armature agenti da catodo. Uno strumento utile per tale analisi, in grado di collegare valori di tenore critico ai valori di potenziale dell'acciaio è il diagramma del Pedefferri, introdotto in precedenza (paragrafo 1.2.2).

Pur essendo un diagramma qualitativo, che in futuro dovrà essere completato tramite la raccolta di dati sperimentali che consentano, in particolare, di valutare la variabilità statistica del tenore critico rispetto al potenziale dell'acciaio, la figura 1.6 viene presa come riferimento nell'ambito di questa tesi. Per ottenere i tenori critici di interesse da tale diagramma è necessario prima di tutto ottenere i valori di potenziale a cui si portano le armature in presenza di macrocoppie. Si procede quindi ad una simulazione della struttura presentata al capitolo 2 in stato di passività, ovvero prima dell'innescò della corrosione. Una volta ottenuto il tenore critico di cloruri nel caso in esame si possono stimare i tempi di innesco della corrosione sulle armature confrontando tale valore con l'andamento della concentrazione di cloruri nel tempo alla profondità delle armature (figura 3.8). tali risultati sono fortemente dipendenti dalla singola situazione ambientale a cui la struttura si trova esposta, perciò risulta difficile dare dei valori deterministici del tempo di innesco per tutte le diverse possibilità. Sarebbe necessaria una valutazione probabilistica che va oltre lo scopo di questa tesi. I risultati di queste elaborazioni vengono utilizzati solo come strumento per proseguire l'indagine sulle condizioni elettrochimiche in cui la struttura si trova nel tempo.

Sono qui considerati i casi di struttura cava parzialmente emersa e anche completamente immersa con i modelli introdotti al paragrafo 2.3.1.

3.2.1 - Struttura immersa

In tabella 3.3 si riportano i risultati di potenziale ottenuti dalla simulazione nel caso base, con le armature tutte passive.

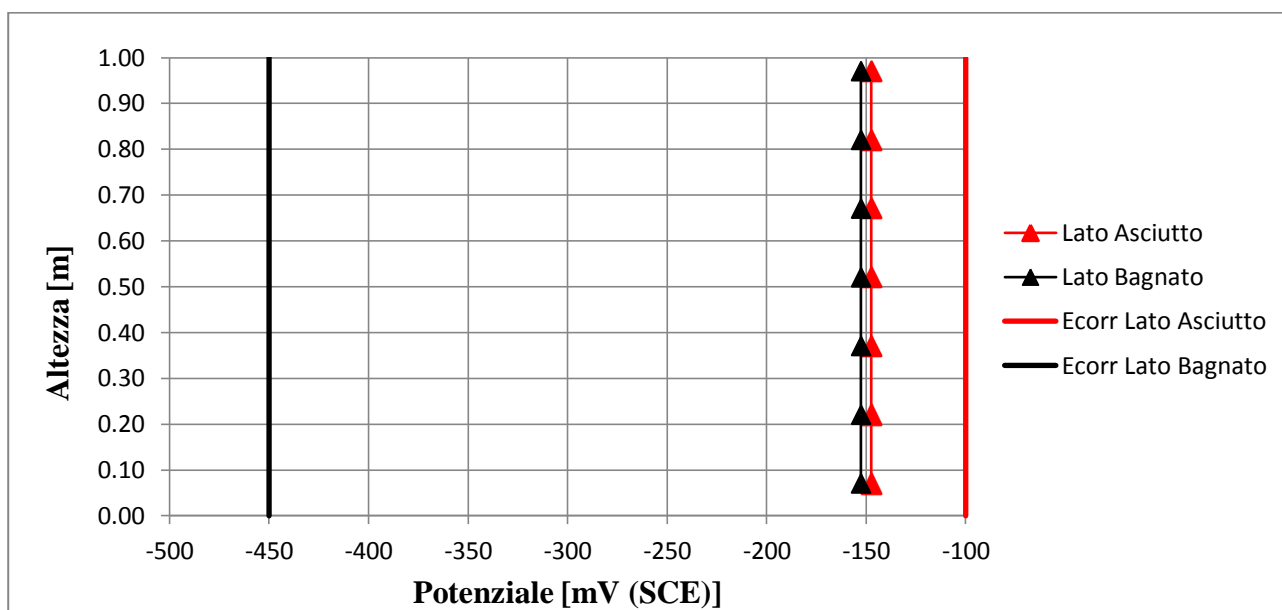


Fig. 3.10 - Potenziale della struttura immersa con armature tutte passive e relativo potenziale di libera corrosione.

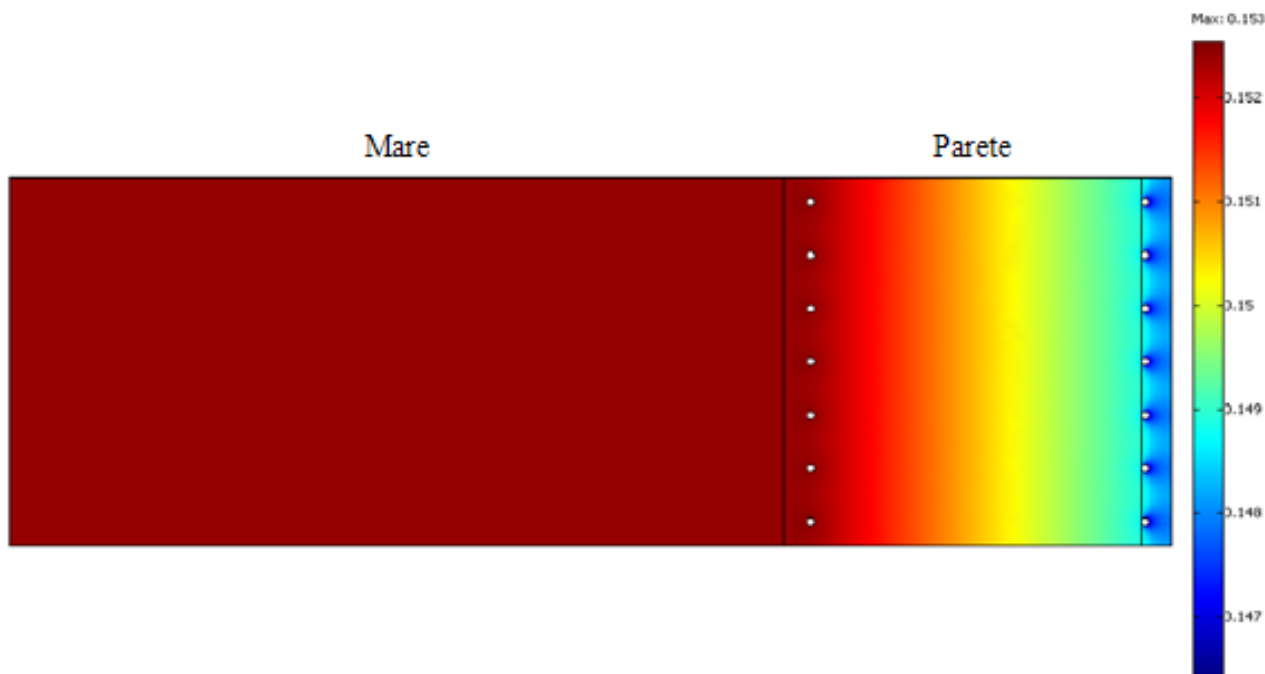


Fig. 3.11 - Distribuzione del potenziale nella struttura immersa con armature passive [mV (SCE)].

Tab. 3.3 - Valori del potenziale di macrocoppia e della polarizzazione per le armature della struttura immersa.

Dato	Lato Asciutto	Lato Bagnato	Unità Di Misura
E_{corr}	-100	-450	mV (SCE)
E_{MACRO}	-147	-150	
Polarizzazione	-47	+300	

Si riportano per confronto anche i dati di input del potenziale di libera corrosione (E_{corr}) per le armature sui due lati della struttura, e l’entità della polarizzazione indotta. Per analizzare la distribuzione del potenziale si fa riferimento alle figure 3.10 e 3.11, le quali riportano il valore di ogni singola armatura riportato in funzione dell’altezza e l’immagine in falsi colori della distribuzione del potenziale. Si indica con “Lato Bagnato” le armature sul lato della struttura esposto al mare, e con “Lato Asciutto” quelle sul lato opposto esposte all’atmosfera. Si riportano anche i valori di E_{corr} con linee continue verticali per poter osservare graficamente l’entità della polarizzazione, in particolare se essa sia anodica (potenziali maggiori di E_{corr}) o catodica (minori).

Come si può notare è riscontrabile una notevole polarizzazione delle armature sia del lato bagnato, polarizzate in senso anodico di ben 300 mV, sia di quelle del lato asciutto, con una polarizzazione catodica di circa 50 mV. Per quanto riguarda le densità di corrente in circolazione si ottiene un valore di 0,1 mA/m² comune a tutte le armature (in senso anodico per le armature sul lato bagnato e catodico per quelle sul lato asciutto) dovuto alle condizioni di passività.

Per le armature nella parte della struttura a contatto con acqua di mare l’instaurazione della macrocoppia porta le armature da -450 a -150 mV (SCE), ovvero da valori propri di una condizione di scarsa aerazione a un valore di potenziale associabile a situazioni più critiche, come quelle della zona degli spruzzi. Risulta dunque lecito aspettarsi una diminuzione di C_{crit} in questa zona, sebbene non sia possibile attribuire un valore univoco. Al fine di un’analisi qualitativa si propone l’extrapolazione di valori di tenore critico per il lato bagnato della struttura, relativi ai potenziali in

assenza e in presenza di macrocoppia dal diagramma di Pedefferri corrispondente (figura 3.12). Si evidenzia con colore blu la situazione in assenza di macrocoppia e in rosso la situazione in presenza di accoppiamento.

Dalla figura 3.12 si osserva che il tenore critico in assenza di macrocoppia tra le armature inglobate rispettivamente in calcestruzzo saturo e asciutto (-450 mV (SCE)) è maggiore del 2%, mentre in presenza di polarizzazione da macrocoppia si porta a $C_{crit} \approx 0,6\%$. Ottenuto un valore del tenore critico si può analizzare l'influenza del fenomeno della macrocoppia sui tempi di innesco, estrapolando il tempo corrispondente all'intersezione tra il contenuto di cloruri alla profondità delle armature nel tempo e il tenore critico relativo.

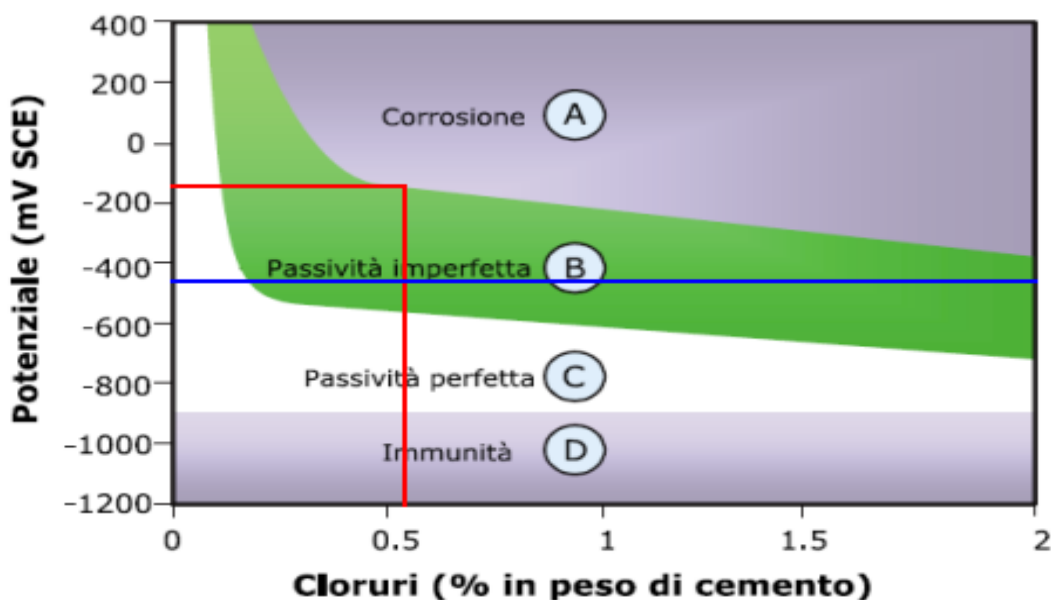


Fig. 3.12 - Effetto della macrocoppia sul potenziale e relativo tenore critico di cloruri nella zona immersa espresso tramite il diagramma di Pedefferri.

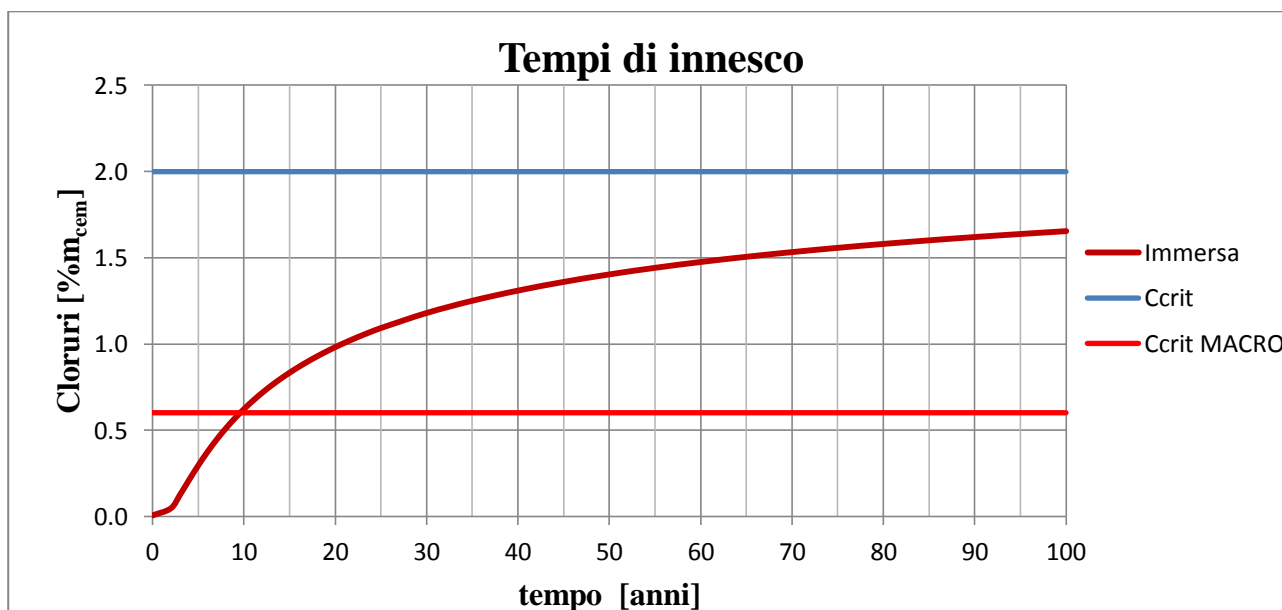


Fig. 3.13 - Confronto tra l'andamento della concentrazione di cloruri alla profondità delle armature nel tempo e tenore critico in assenza e presenza di macrocoppia.

In figura 3.13 si può osservare come l'instaurazione della macrocoppia abbia come effetto quello di portare la struttura da una situazione di assenza di innesco in 100 anni, a una situazione in cui il tempo di innesco risulta circa 10 anni. Si ricorda che lo scopo di questo lavoro sia quello di costruire un modello di simulazione numerica atto allo studio dell'influenza della macrocoppia su strutture cave esposte a diversi ambienti e una possibile evoluzione nel tempo della struttura a seguito di questa influenza, non quello di fornire dei precisi risultati numerici sulle tempistiche di innesco del processo corrosivo.

3.2.2 - Struttura parzialmente emersa

Nel caso di struttura parzialmente emersa, corrispondente al modello generale già presentato al paragrafo 2.3.1 con tutte le armature in stato di passività, si riporta in figura 3.14 la rappresentazione grafica della distribuzione del potenziale elettrico tramite immagine in falsi colori.

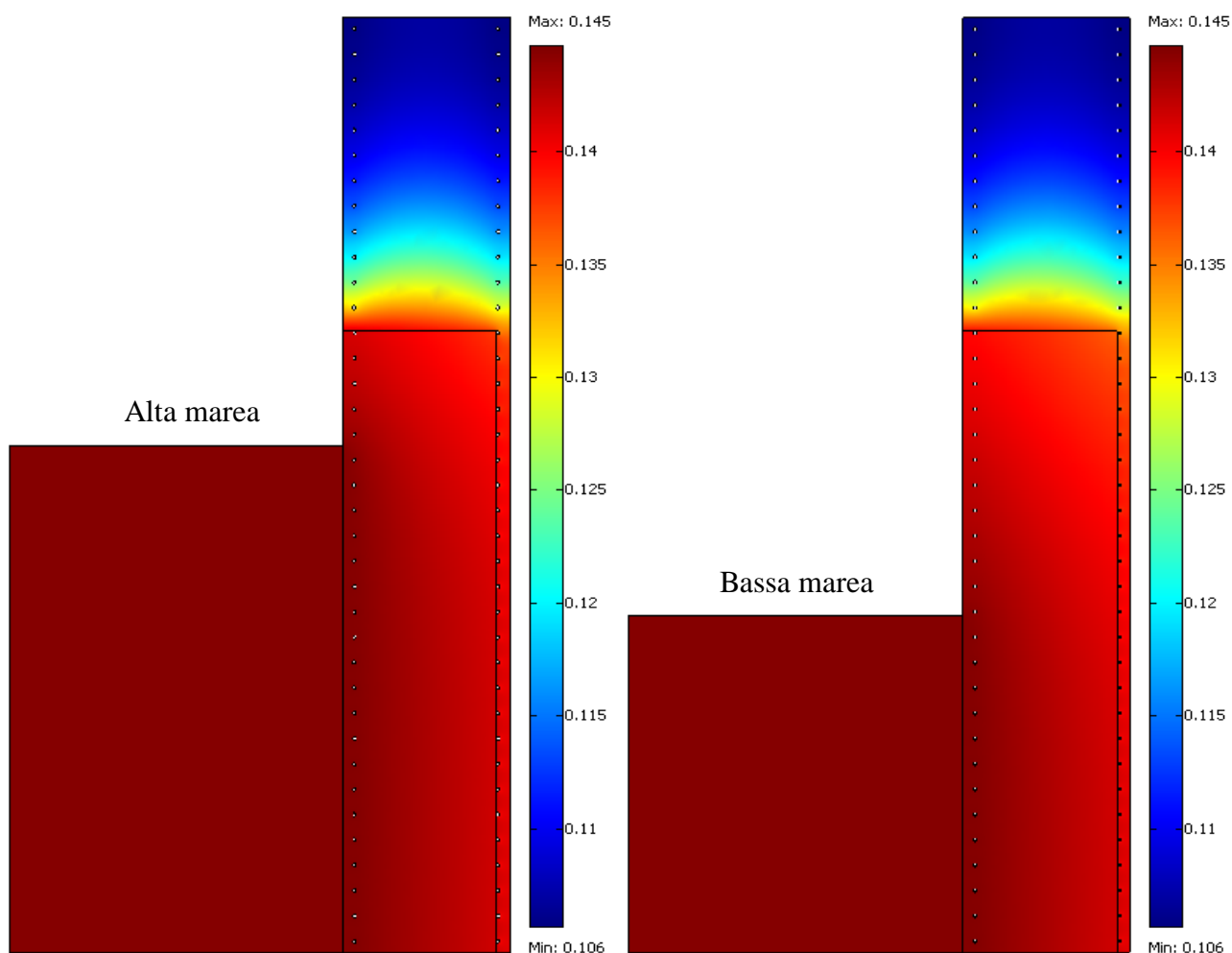


Fig. 3.14 - Distribuzione del potenziale nella struttura con armature allo stato passivo [mV (SCE)].

In figura 3.15 invece si osserva il grafico rappresentante il valore di potenziale raggiunto dalle singole armature, riportato in funzione dell'altezza della struttura, affiancate dal potenziale di libera corrosione E_{corr} (linee continue verticali). Con la denominazione "Lato Bagnato" si identifica ancora una volta la serie di armature nel lato della struttura esposto al mare, e con "Lato Asciutto" quelle sul lato opposto.

Nella simulazione si studia la situazione della struttura nelle condizioni di alta e bassa marea, allo scopo di investigare se tale variazione abbia o meno influenza sui risultati ottenuti.

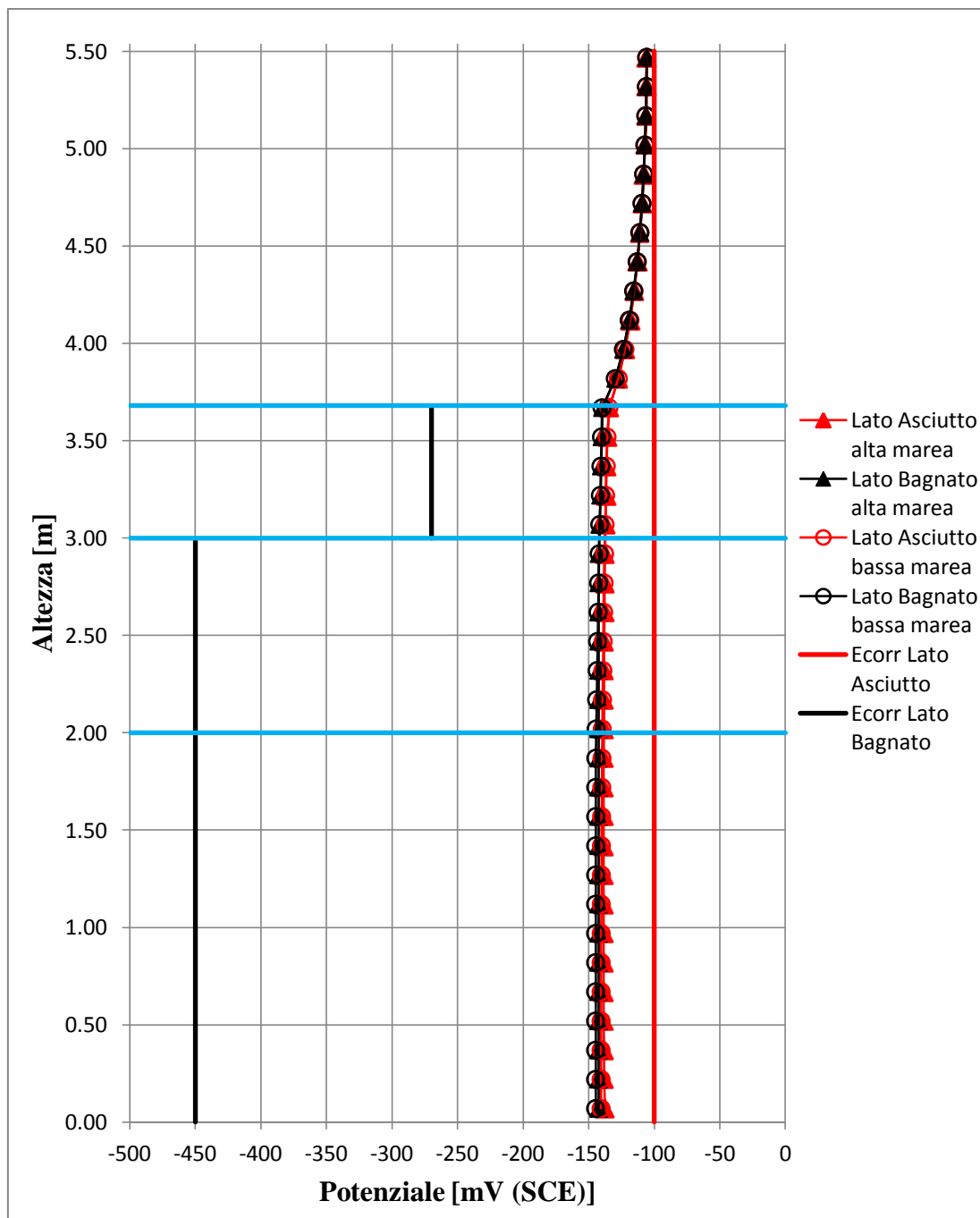


Fig. 3.15 - Potenziale della struttura parzialmente emersa con le armature tutte passive e relativo potenziale di libera corrosione in condizioni di alta e bassa marea.

I risultati evidenziano che la macrocoppia instaurata arriva ad influenzare l'intera struttura sia in condizioni di alta che di bassa marea. La sua azione porta tutte le zone della parete, ad eccezione della parte emersa asciutta, in condizioni di potenziale praticamente identiche, sia dal lato asciutto che dal lato bagnato della parete. La parte in condizioni di esposizione atmosferica invece, che è caratterizzata da calcestruzzo asciutto e valori di resistività maggiori che nelle altre zone, a causa dell'elevata caduta ohmica subisce una polarizzazione minore del resto della struttura. Essa è

inoltre l'unica zona in cui si può apprezzare una variazione nei valori di potenziale delle armature, che aumentano progressivamente da -130 mV (SCE) della prima coppia di armature in calcestruzzo asciutto ai circa -100 mV (SCE) delle due armature alla sommità della struttura. Il resto delle armature si porta invece a potenziali pressoché identici sia in alta che in bassa marea, e stimabili in circa -140 mV (SCE), mentre l'entità della polarizzazione (catodica o anodica) varia nelle singole zone. Nella zona degli spruzzi le armature subiscono una polarizzazione anodica minore rispetto alle altre, ma comunque presente. È lecito pensare che questa zona, già considerabile la più critica per apporto di cloruri e tenore critico prima dell'instaurazione della macrocoppia, risulti ancora più degna di attenzione in seguito all'instaurazione della stessa. Analizzando la distribuzione di corrente nel modello si raggiunge, come nel caso di struttura completamente immersa, un valore di corrente scambiata di $0,1 \text{ mA/m}^2$ per tutte le armature nelle zone a contatto con l'acqua di mare (anodica per le armature sul lato bagnato e catodica per quelle sul lato asciutto), sia durante l'alta che la bassa marea, a causa della condizione di passività in cui esse si trovano.

Confrontando i risultati ottenuti in caso di struttura completamente immersa (paragrafo 3.4.1) e parzialmente emersa, si nota che il potenziale di macrocoppia si porta ad un valore pressoché comune a meno di variazioni dell'ordine di 10 mV e dunque trascurabili. Pertanto si può affermare che l'analisi della struttura "generale" può descrivere, nella sua parte immersa, il comportamento di una struttura completamente immersa.

Per le armature nella parte della struttura sempre satura, cioè la zona immersa e delle maree, l'instaurazione della macrocoppia porta le armature da -450 a -140 mV (SCE), ovvero da valori propri di una condizione di scarsa aerazione a un valore di potenziale associabile a situazioni più critiche. Volendo attribuire un valore di tenore critico indicativo tramite analisi del diagramma di Pedefferri, già illustrata in precedenza (figura 3.12), si ottiene come per il caso nel paragrafo precedente una variazione da un $C_{\text{crit}} > 2\%$ a un $C_{\text{crit}} \approx 0,6\%$ in seguito all'instaurazione della macrocoppia per la zona immersa e la zona delle maree. Per quanto riguarda la zona degli spruzzi invece si ricava una variazione del valore di soglia da $C_{\text{crit}} \approx 1,4\%$ a $C_{\text{crit}} \approx 0,6\%$. La zona di esposizione atmosferica può essere trascurata in questa analisi sia per la lentezza dei fenomeni di ingresso dei cloruri da cui è interessata, sia perché le armature subiscono una polarizzazione catodica e minore che nelle altre zone.

Intersecando tali valori di tenore critico di cloruri con i profili di concentrazione alla profondità delle armature rispetto al tempo (come fatto per la sola zona immersa in figura 3.13), è possibile stimare l'influenza della macrocoppia sui tempi di innesco per tutte le zone della struttura. Come si può evincere dall'analisi del grafico in figura 3.16 la presenza di macrocoppia, e la relativa polarizzazione anodica indotta sulle armature nel lato esposto all'ambiente marino, causano un generale peggioramento della situazione, tanto più grave quanto maggiore risulta l'entità della polarizzazione. Si ricorda come tale analisi sia da considerarsi del tutto qualitativa ed effettuata allo scopo di sottolineare l'influenza dell'azione di una macrocoppia sull'innesco della corrosione in strutture immerse, non per proporre valori di progetto utilizzabili in situazione reale. Volendo dare dei tempi indicativi si passa per la zona immersa e delle maree, da una condizione di virtuale assenza di corrosione, a un tempo di innesco t_i rispettivamente di circa 10 e 20 anni. Per la zona degli spruzzi, già considerabile come la più critica prima della presenza di accoppiamento galvanico, si passa da circa 20 anni a poco più di 5.

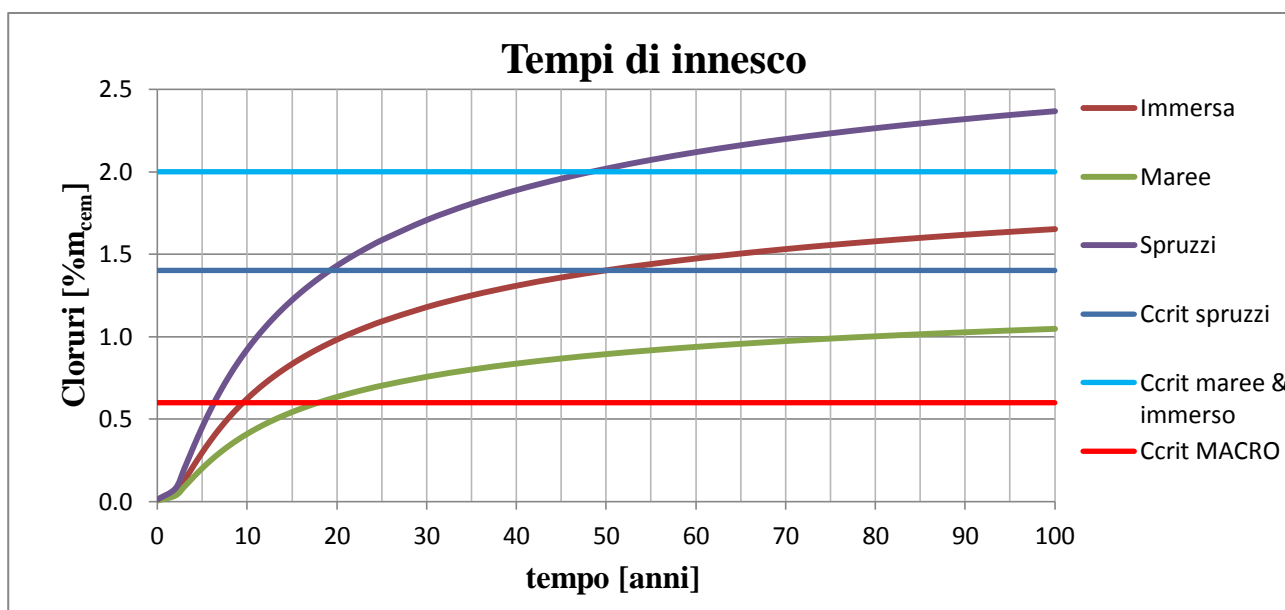


Fig. 3.16 - Confronto tra l'andamento della concentrazione di cloruri alla profondità delle armature nel tempo e tenore critico in assenza e presenza di macrocoppia per le diverse zone di esposizione.

Questa prima analisi è stata effettuata considerando separatamente le varie zone di esposizione con le armature allo stato passivo. L'attivazione della corrosione sulle armature ha influenza sul potenziale delle restanti armature passive e ciò non è ovviamente trascurabile. I risultati ricavabili dalla figura 3.16 sono quindi da ritenersi un approccio preliminare alla problematica dell'innesco, utile ad evidenziare le differenze nella possibilità di primo innesco nelle varie zone di esposizione. Per analizzare il comportamento della struttura in un periodo temporale successivo al primo innesco è necessario effettuare le stesse considerazioni sul potenziale, tenore critico associato e contenuto di cloruri nelle varie zone, tenendo in debita considerazione l'influenza della macrocoppia dovuta alla presenza di armature attive e le variazioni del potenziale delle restanti armature.

3.2.3 - Armature soggette a corrosione localizzata

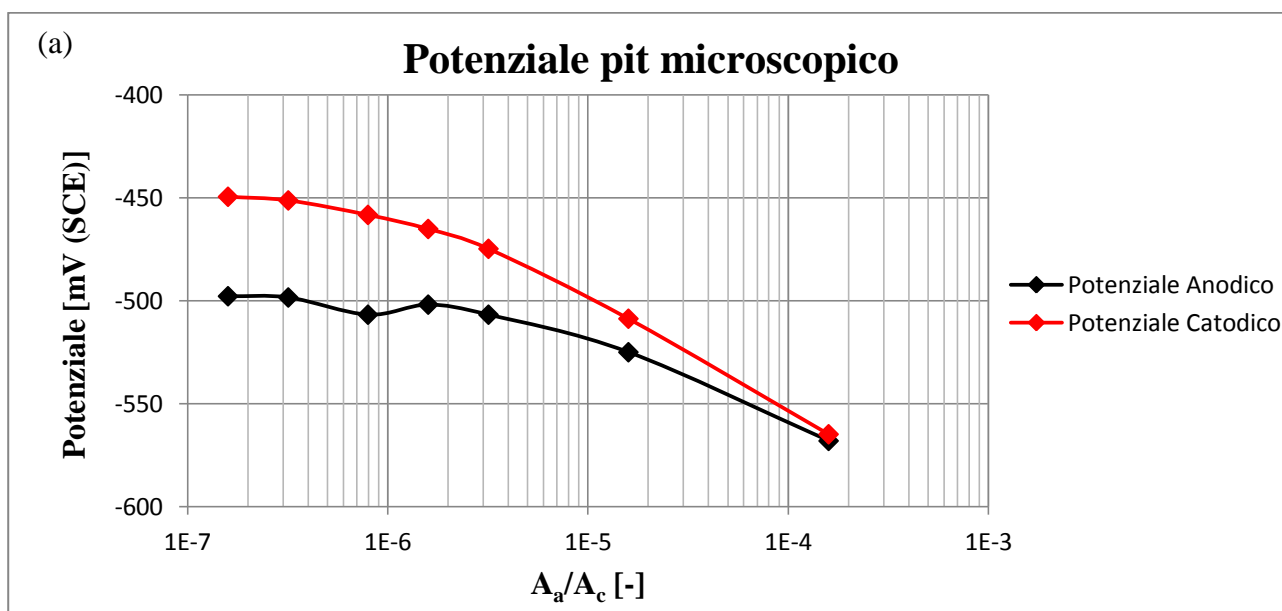
Nel capitolo precedente si sono introdotte equazioni elettrochimiche utili a descrivere il comportamento dell'acciaio delle armature in caso di passività e di attività (paragrafo 2.2.2). Nella corrosione da cloruri i fenomeni corrosivi agenti sulle armature non avvengono in modo uniforme, ma in maniera localizzata tramite rottura del film passivo ad opera dei cloruri e innesco di corrosione per pitting. Tale condizione di attivazione, descrivibile dalla presenza di parti localizzate attive distribuite sulla superficie altrimenti passiva dell'armatura, sarebbe di difficile modellazione, necessitando la preparazione di un modello 3D in cui siano presenti sottodomini caratterizzati da condizioni di attività con dimensioni notevolmente minori rispetto a quelle della struttura da modellare. Da ciò deriva la necessità di utilizzare una condizione di completa attività sulle armature, in grado di rappresentare il comportamento medio delle armature.

Allo scopo di indagare la correttezza di tale approccio e il possibile comportamento di un'armatura sottoposta a fenomeni di pitting, si creano modelli rappresentanti tale situazione: una sezione di una singola armatura interessata da corrosione localizzata. Sono rappresentati sia il caso della presenza di un pit di dimensioni microscopiche (0.01 mm^2) sia di un'area anodica localizzata

di dimensioni macroscopiche (1.5 cm^2), ognuna delle quali indagata a vari rapporti tra area anodica e catodica A_a/A_c . I due casi presentati sono rappresentativi di una situazione di primo innesco della corrosione per pitting e di una situazione di propagazione della stessa (con crescita dei singoli pit fino a raggiungere dimensioni macroscopiche). In entrambi i casi le aree anodiche localizzate sono considerate come aree puramente anodiche, mentre la corrispondente reazione catodica viene considerata come agente sul resto dell'armatura passiva, modellata con le equazioni utilizzate in precedenza. Il rapporto tra le aree può essere anche collegato in questi modelli a una "densità di pit", relativa alla frequenza di pit rispetto alla lunghezza della barra.

3.2.3.1 - Caso di pit microscopico

Di seguito si riporta il caso di barra interessata da instaurazione di pit microscopico. Per i modelli utilizzati si faccia riferimento al paragrafo 2.3.2. Vengono riportati in figura 3.17 i risultati medi del potenziale e densità di corrente ricavati per l'area anodica localizzata e il resto dell'armatura passiva, al variare del rapporto A_a/A_c . I casi limite del rapporto tra le aree corrispondono a un minimo di un pit microscopico ogni 2 m di armatura ($A_a/A_c = 1,59 \cdot 10^{-7}$) e un massimo di 1 pit ogni 2 mm di armatura ($A_a/A_c = 1,59 \cdot 10^{-4}$).



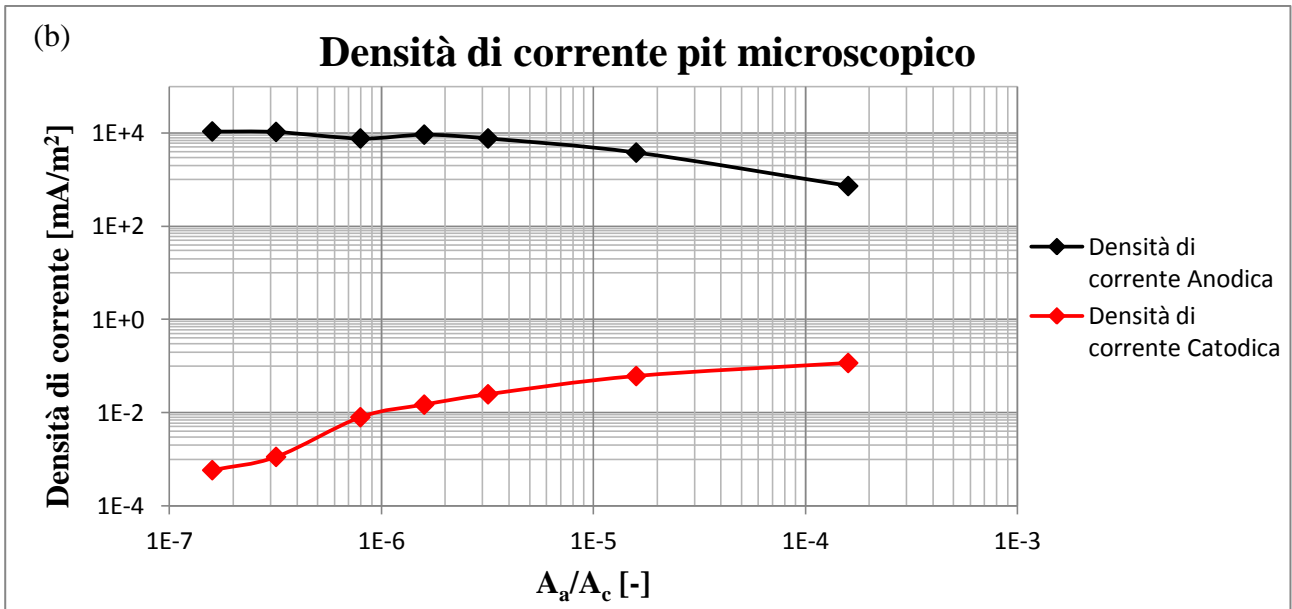


Fig. 3.17 - Potenziale (a) e densità di corrente (b) medi delle due aree dell'armatura (anodica e catodica) in funzione del A_a/A_c .

In figura 3.18 invece è possibile osservare le linee di flusso della corrente che dal loro punto di origine (pit microscopico alla base dell'armatura) si propagano lungo tutta l'armatura.

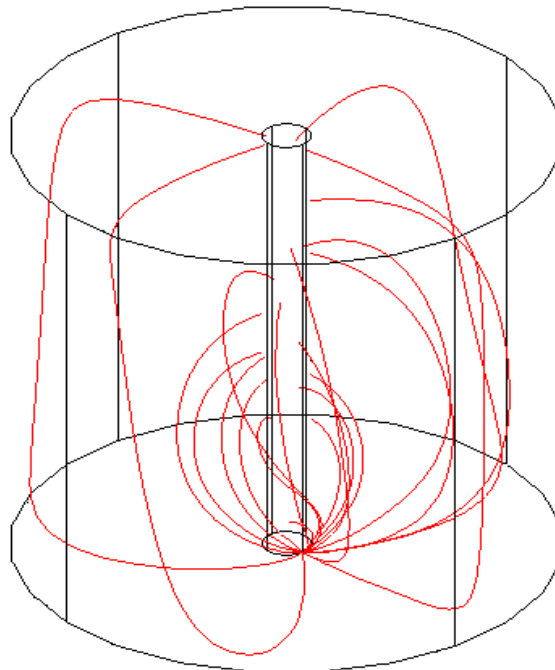


Fig. 3.18 - Diffusione della corrente nella struttura in esame.

Come si può notare in figura 3.17a, quando A_a/A_c assume valori molto bassi (minori di $1 \cdot 10^{-5}$) la presenza di pit microscopici difficilmente riesce ad influenzare il resto dell'armatura passiva facendone variare il potenziale. Il resto dell'armatura si porta a potenziali diversi da quello di libera corrosione solo per condizioni di elevata densità di pit, maggiori di un pit ogni 2 cm di armatura (equivalente a un rapporto tra le aree di circa $1 \cdot 10^{-5}$). Diminuendo il rapporto tra le aree il potenziale del pit e del resto dell'armatura si scostano, con il resto dell'armatura che si porta a

potenziali vicini al proprio potenziale di libera corrosione imposto come dato di input (-450 mV (SCE)) e il pit che si stabilizza su -500 mV (SCE) circa. I due potenziali sono separati da una netta caduta ohmica concentrata nell'intorno del pit, dovuta alla necessità, da parte del pit stesso, di erogare elevate densità di corrente al resto dell'armatura passiva (figura 3.17 e 3.18), molto più ampia e agente da catodo. Di fatto questa caduta ohmica limita nettamente l'influenza e la conseguente capacità del pit di polarizzare catodicamente il resto dell'armatura, proteggendolo. Per quanto riguarda le densità di corrente, nel caso di A_a/A_c bassi il pit è costretto come già detto ad erogare densità di corrente elevate, che raggiungono un limite al crescere dell'area catodica interessata, dovuto alla limitazione di influenza imposta dalla caduta ohmica concentrata. In caso di rapporti A_a/A_c elevati, è invece la densità di corrente catodica sul resto dell'armatura passiva che si avvicina a valori limite, dovuti al limite di diffusione d'ossigeno imposto come dato di input (0,2 mA/m² per calcestruzzo saturo), al diminuire dell'area catodica interessata.

Alla luce di questi risultati la presenza di un pit microscopico su una sezione di armatura, che come si è visto non ha pressoché influenza sul potenziale della restante area passiva a meno di andare a densità di pit molto elevate, potrebbe in qualche modo essere in grado di interagire con la macrocoppia che si può instaurare tra i due lati di una struttura cava e immersa. Per questo si realizza un secondo modello, esposto sempre al paragrafo 2.3.2 in figura 2.12, facendo variare la lunghezza della sezione di armatura interessata dal pit. I risultati ottenuti sono riportati nel grafico in figura 3.19 in cui si indica con "Pm" il pit microscopico, con "BP" l'area passiva dell'armatura in calcestruzzo saturo d'acqua e "AP" l'armatura passiva in calcestruzzo asciutto. Con "coppia" sono indicati i risultati in presenza di macrocoppia ed è indicato con linea tratteggiata verde il potenziale di macrocoppia a cui si portano entrambe le armature (in zona asciutta e bagnata) in caso di accoppiamento senza presenza di pit, nel caso di struttura immersa.

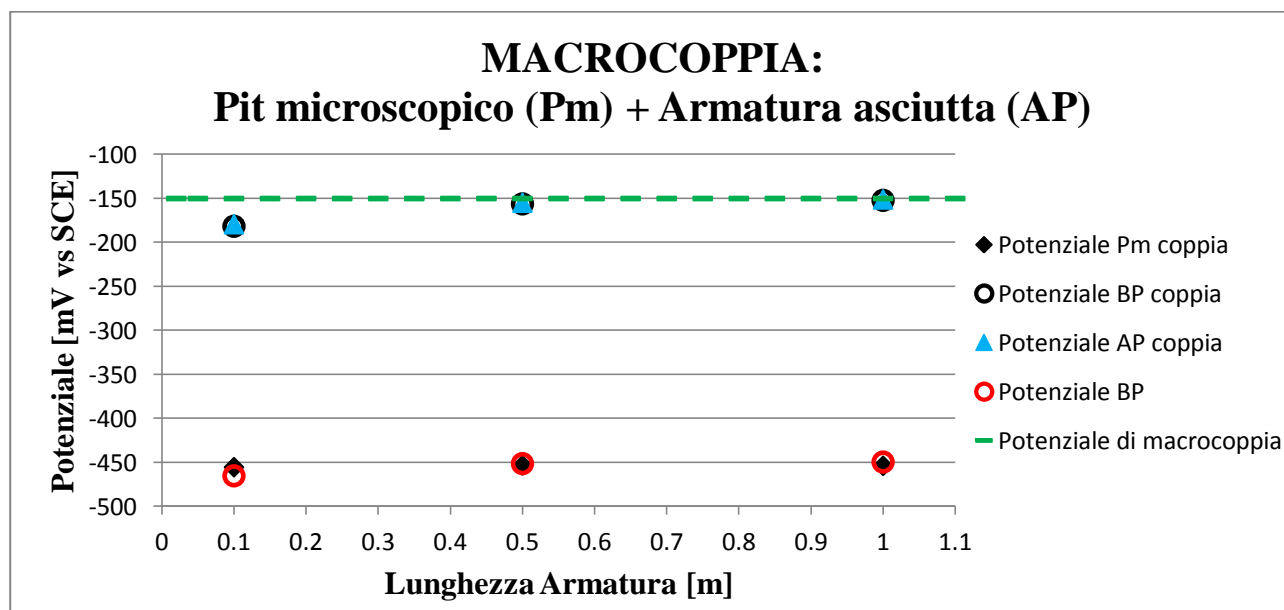


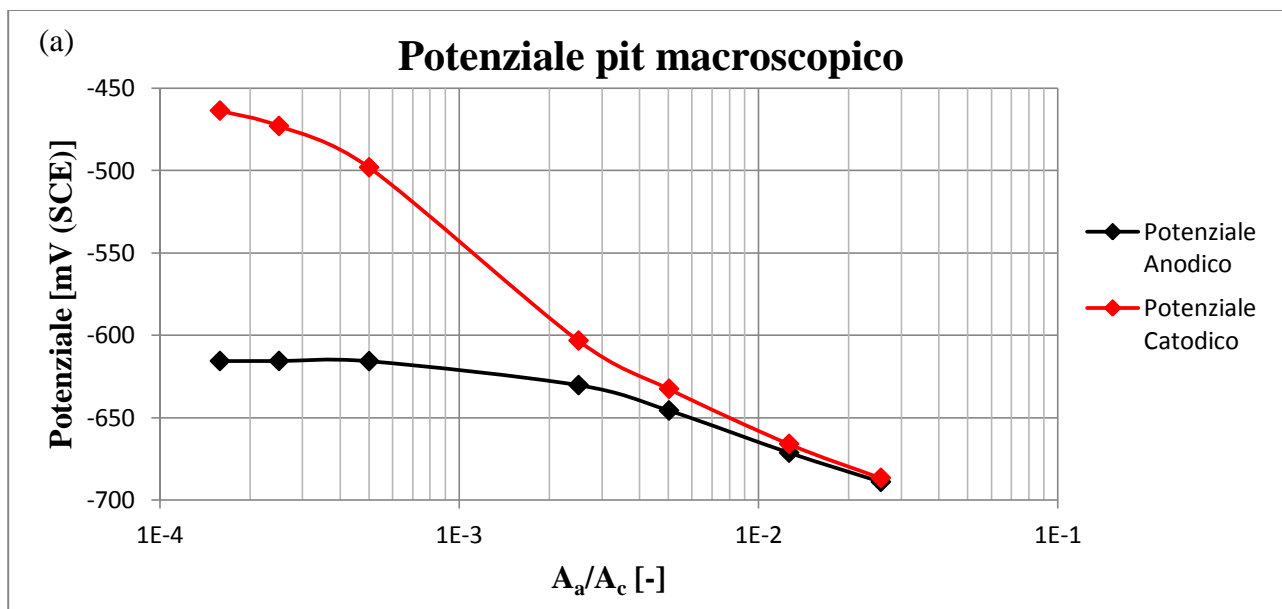
Fig. 3.19 - Valori medi di potenziale nel caso di singola armatura affetta da pit microscopico (Pm) e suo accoppiamento con armatura passiva in calcestruzzo asciutto (AP) per diverse lunghezze di armature.

A queste diverse lunghezze di armature la parte passiva (BP coppia) dell'armatura soggetta a pitting, in presenza di macrocoppia con l'armatura in calcestruzzo asciutto, si porta dal potenziale proprio della libera corrosione a valori prossimi alla situazione di accoppiamento in assenza del pit (potenziale di macrocoppia). Anche l'armatura in calcestruzzo asciutto (AP coppia) si porta al potenziale di macrocoppia. Inoltre, come nel caso di assenza di corrosione sulla armatura immersa nel calcestruzzo saturo, la presenza della macrocoppia determina il suo comportamento anodico in quanto essa si porta, ad eccezione del pit, a potenziali superiori a quello di libera corrosione per l'armatura passiva (-450 mV (SCE)). Quindi la presenza di pit microscopici, se non in quantità massiccia, non è in grado di proteggere il resto dell'armatura, né di diminuire gli effetti negativi della macrocoppia; la barra quindi proseguirà nel degrado determinando la crescita delle zone attivate, condizione studiata al paragrafo successivo.

3.2.3.2 - Caso di pit macroscopico

Per quanto riguarda il caso inerente alla presenza di un pit macroscopico (1,5 cm²), il modello risulta del tutto identico a quello precedente di singola armatura con pit microscopico, salvo per la presenza di una maggiore area anodica (paragrafo 2.3.2).

I risultati ottenuti per il caso di pit macroscopico si possono osservare in figura 3.20 nella medesima modalità utilizzata per il caso precedente. I casi limite del rapporto tra la aree anodica e catodica corrispondono in questa volta ad una densità di pit da un massimo di un pit ogni 20 cm ad un minimo di un pit ogni 30 m di armatura.



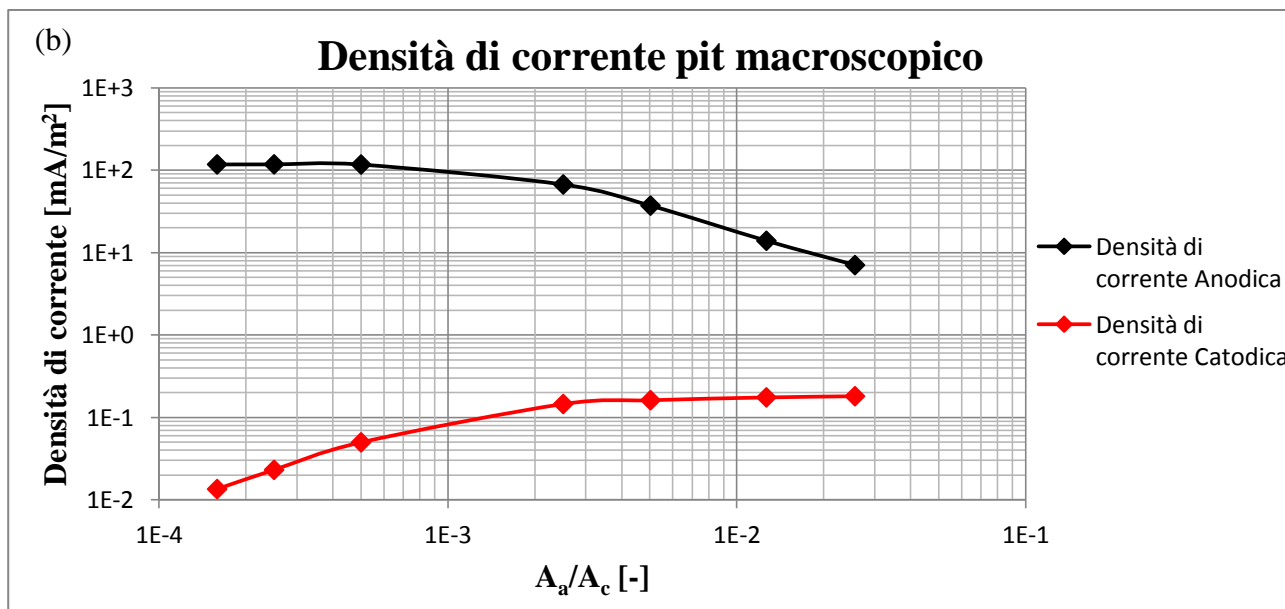


Fig. 3.20 - Potenziale (a) e densità di corrente (b) delle due aree dell'armatura (anodica e catodica) in funzione del rapporto tra di esse.

Anche in questo caso il potenziale della parte anodica e catodica dell'armatura si portano a valori simili procedendo verso rapporti tra l'area anodica e catodica più alti, mentre all'aumentare dell'area catodica accoppiata al pit la sua capacità di polarizzare l'area catodica verso potenziali più negativi decresce a causa della presenza di una caduta ohmica, come nella situazione precedente. Tale caduta ohmica in questo caso non è da considerarsi concentrata, e dovuta quindi ad elevate densità di corrente erogate dall'area anodica, quanto distribuita sulla lunghezza dell'armatura, ovvero dell'area catodica da raggiungere. Rispetto al caso precedente infatti la densità di corrente anodica è inferiore di 2 ordini di grandezza, mentre la lunghezza da percorrere per raggiungere l'intera area catodica aumenta notevolmente. Anche in questo caso dunque la capacità dell'area anodica localizzata di influenzare la restante armatura viene confinata da un fenomeno di caduta ohmica.

Per il potenziale nel caso di area anodica macroscopica si vede come, restando a rapporti A_a/A_c più elevati (superiori a $2 \cdot 10^{-3}$), la caduta ohmica sia trascurabile e il pit sia in grado di portare l'intera armatura a potenziali nettamente inferiori a quelli di libera corrosione per l'armatura passiva, ovvero -450 mV (SCE), e prossimi a potenziali propri dell'acciaio soggetto a corrosione in calcestruzzo saturo. È ragionevole, quindi, che un'armatura soggetta a corrosione localizzata, caratterizzata da opportuna densità di pit, possa essere modellata, sotto il punto di vista del potenziale, come avente un unico valore tipico delle armature soggette a corrosione immerse in calcestruzzo saturo. Per quanto riguarda le densità di corrente anche in questo caso si può osservare un comportamento analogo al caso precedente di pit microscopico (figura 3.17), pur con valori diversi (figura 3.20).

Alla luce di questi risultati si passa ad analizzare la presenza di un pit macroscopico su una sezione di armatura e la sua capacità di influenzare il potenziale di una barra ad essa accoppiata elettricamente e su cui si fosse instaurato un pit microscopico. Per fare ciò ci si riferisce all'ultimo modello presentato al paragrafo 2.3.2 e medesimi dati di input ed equazioni utilizzati nei casi di pit microscopico e macroscopico. In figura 3.21 sono riportati i valori di potenziale ottenuti sulle varie sezioni di armatura in questione dove si identifica con "PM" il valore relativo al pit macroscopico,

con “**Pm**” il pit microscopico, entrambi in assenza di accoppiamento. La dicitura “**coppia**” viene aggiunta per contrassegnare i risultati relativi al caso di accoppiamento tra le due armature soggette a pit microscopico e macroscopico.

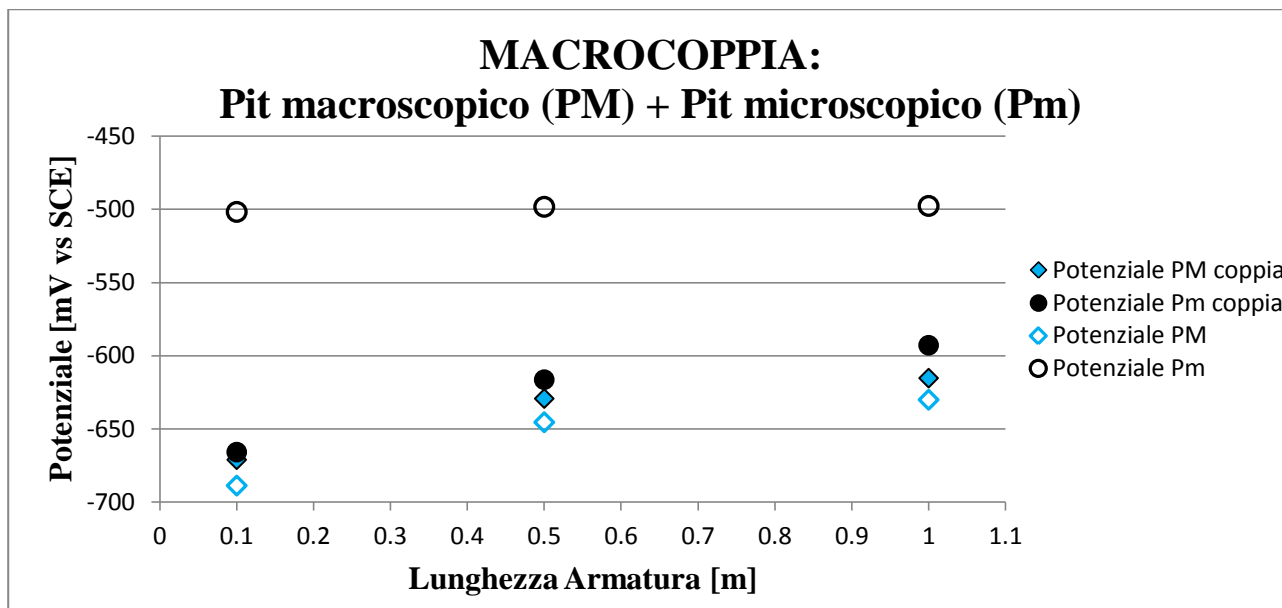


Fig. 3.21 - Confronto tra i potenziali medi delle armature affette da pit microscopico (**Pm**) e macroscopico (**PM**) prese singolarmente o accoppiate in calcestruzzo saturo d’acqua.

Tab. 3.4 - Densità di corrente per il pit microscopico

in caso di barra isolata (i_{pit}) e accoppiamento ($i_{pit, coppia}$) per sezioni di armatura di varia lunghezza.

Lungh. Armatura [m]	i_{pit}	$i_{pit, coppia}$	Unità di Misura
0,1	$9,3 \cdot 10^3$	10,7	mA/m ²
0,5	$1,07 \cdot 10^4$	66,7	
1	$1,09 \cdot 10^4$	$1,35 \cdot 10^2$	

Come è osservabile, in questa situazione il pit microscopico, in caso di accoppiamento, vede il suo potenziale portarsi ad un valore prossimo a quello del pit macroscopico, con differenze sempre inferiori a 50 mV. L’effetto risulta tanto più marcato quanto più la lunghezza della sezione di armatura coinvolta viene ridotta. Il pit microscopico presente sulla prima armatura viene quindi di fatto influenzato dal pit macroscopico formatosi sulla seconda che, pur non potendolo polarizzare catodicamente, riduce la densità di corrente da esso erogato (tabella 3.4) portandolo a potenziali prossimi al proprio. È verosimile quindi che l’armatura che raggiunge per prima condizioni di corrosione caratterizzate da elevati rapporti A_a/A_c riesca a proteggere la parte “sana” delle armature ad essa collegate, e portare al suo medesimo potenziale eventuali pit microscopici già formati su di esse. Ai fini della modellazione per lo studio di macrocoppie nella struttura completa, si può approssimare questo comportamento (per quanto riguarda il potenziale) come equivalente a imporre situazione di completa passività sulle restanti armature e, invece, di completa attività su quella in avanzato stato di corrosione.

3.3 - Propagazione della corrosione

Una volta analizzate le condizioni e le modalità dell'innesco del processo corrosivo con il conseguente sviluppo dei pit e la loro influenza sulle armature, si è proseguito all'analisi dell'evoluzione del degrado della struttura passando allo stadio successivo, cioè la corrosione di intere armature all'interno della parete in esame. Ciò viene reso possibile dalla conclusione a cui si è giunti durante l'analisi dei risultati ottenuti dalle simulazioni sul pit, ovvero la possibilità di descrivere una situazione complessa (armatura con zone di corrosione localizzata) tramite un'unica curva di polarizzazione, fatto che trova conferma in letteratura [33].

Di seguito si riportano i risultati delle condizioni elettrochimiche delle armature a seguito dell'innesco della corrosione su alcune di esse e la loro influenza sull'evoluzione temporale della corrosione nella struttura. Per determinare la possibile successione temporale dell'innesco della corrosione sulle diverse armature si confrontano i risultati di potenziale e relativo tenore critico di cloruri, ottenuti da ogni simulazione, con la concentrazione di cloruri alla profondità delle armature nel tempo nella stessa modalità presentata per il caso di struttura con armature passive (paragrafo 3.2.2). Si noti anche come nelle seguenti simulazioni si sia studiata la situazione sotto esame nelle condizioni di alta e bassa marea, in modo tale da poterle confrontare osservando di conseguenza l'influenza che tale variabile gioca nel complesso processo corrosivo.

3.3.1 - Una armatura attiva nella zona degli spruzzi

Come visto al paragrafo 3.2.2, la zona più critica in termini di potenziale e contenuto di cloruri è la zona degli spruzzi e quindi quella su cui è più probabile l'innesco della corrosione. Si simula quindi una struttura in cui si ha una armatura attiva nella zona degli spruzzi.

Nelle figure 3.22-3.24 si riportano i risultati ottenuti a seguito della simulazione effettuata ponendo una armatura appartenente alla zona degli spruzzi attiva sia in caso di alta che di bassa marea. Nella prima si osserva la distribuzione del potenziale nella struttura in falsi colori con le linee di flusso della corrente scambiata e le relative frecce per indicarne la direzione, mentre nella seconda e terza si hanno i grafici del potenziale e della densità di corrente per ogni singola armatura con la suddivisione per ogni zona di esposizione.

Nota: tale modalità di visualizzazione dei dati di output verrà ripetuta per ogni simulazione effettuata allo scopo di analizzare al meglio le condizioni di lavoro delle armature e trarre le conclusioni più importanti ai fini del lavoro di tesi.

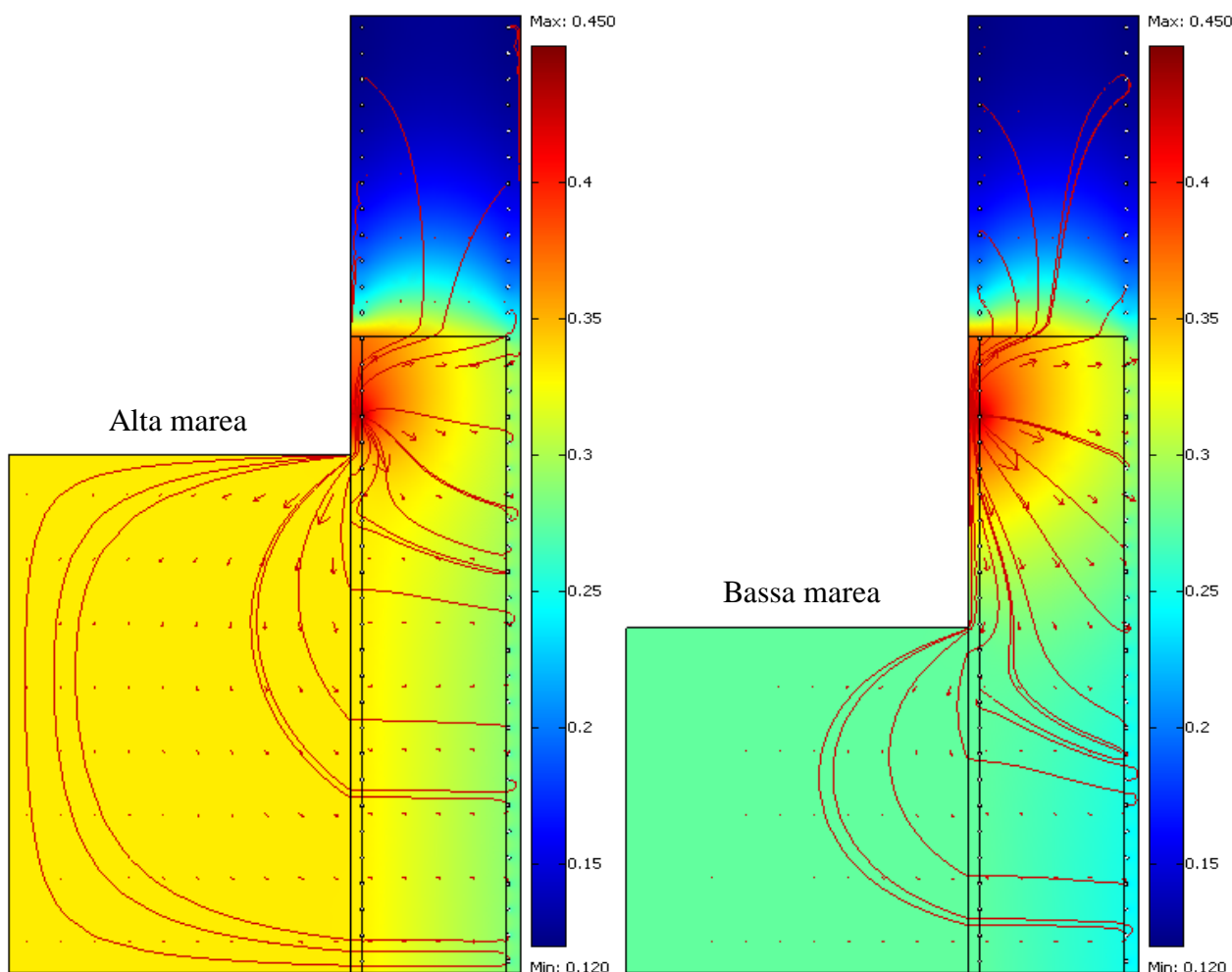


Fig. 3.22 - Distribuzione del potenziale [mV (SCE)] e linee di flusso della corrente nella struttura con una armatura attiva nella zona degli spruzzi in condizione di alta e bassa marea.

Dall'analisi dei risultati ottenuti e dal loro confronto con la situazione precedente l'innesco (paragrafo 3.2.2) si capisce come nella struttura ci siano due effetti contrastanti tra l'azione della macrocoppia tra armature asciutte e bagnate, che tende a polarizzare anodicamente le armature bagnate, e quella dell'armatura attiva, la quale tende ad abbassare il potenziale delle altre armature. Tutta la struttura risente dell'azione dell'armatura attiva e ciò comporta un abbassamento generale del potenziale (anche sul lato asciutto) rispetto al caso di struttura con tutte le armature passive. Risulta importante evidenziare due aspetti:

- ✓ Le armature più vicine a quella attiva, ossia tutte le armature appartenenti alla zona degli spruzzi, risentono in misura maggiore dell'azione protettiva tanto da essere polarizzate catodicamente (potenziale più negativo) rispetto al potenziale di libera corrosione. Esse passano infatti da un valore di -140 mV (SCE) (potenziale di macrocoppia nel caso di struttura con armature tutte passive) a -390 mV (SCE) circa, più negativo rispetto all' E_{corr} corrispondente per quella zona, pari a -270 mV (SCE).

- ✓ Le armature più lontane, quelle cioè appartenenti alla zona delle maree e immersa, risentono in misura minore dell'azione protettiva dell'armatura attiva, a causa della caduta ohmica intercorsa per raggiungerle, dovuta all'assenza dell'acqua di mare nella zona degli spruzzi a favorire la circolazione della corrente lungo la struttura. Tuttavia l'acqua di mare permette anche il raggiungimento di un potenziale pressoché comune su tutte le armature che godono della sua presenza (zona delle maree e immersa) pari a -325 mV (SCE).

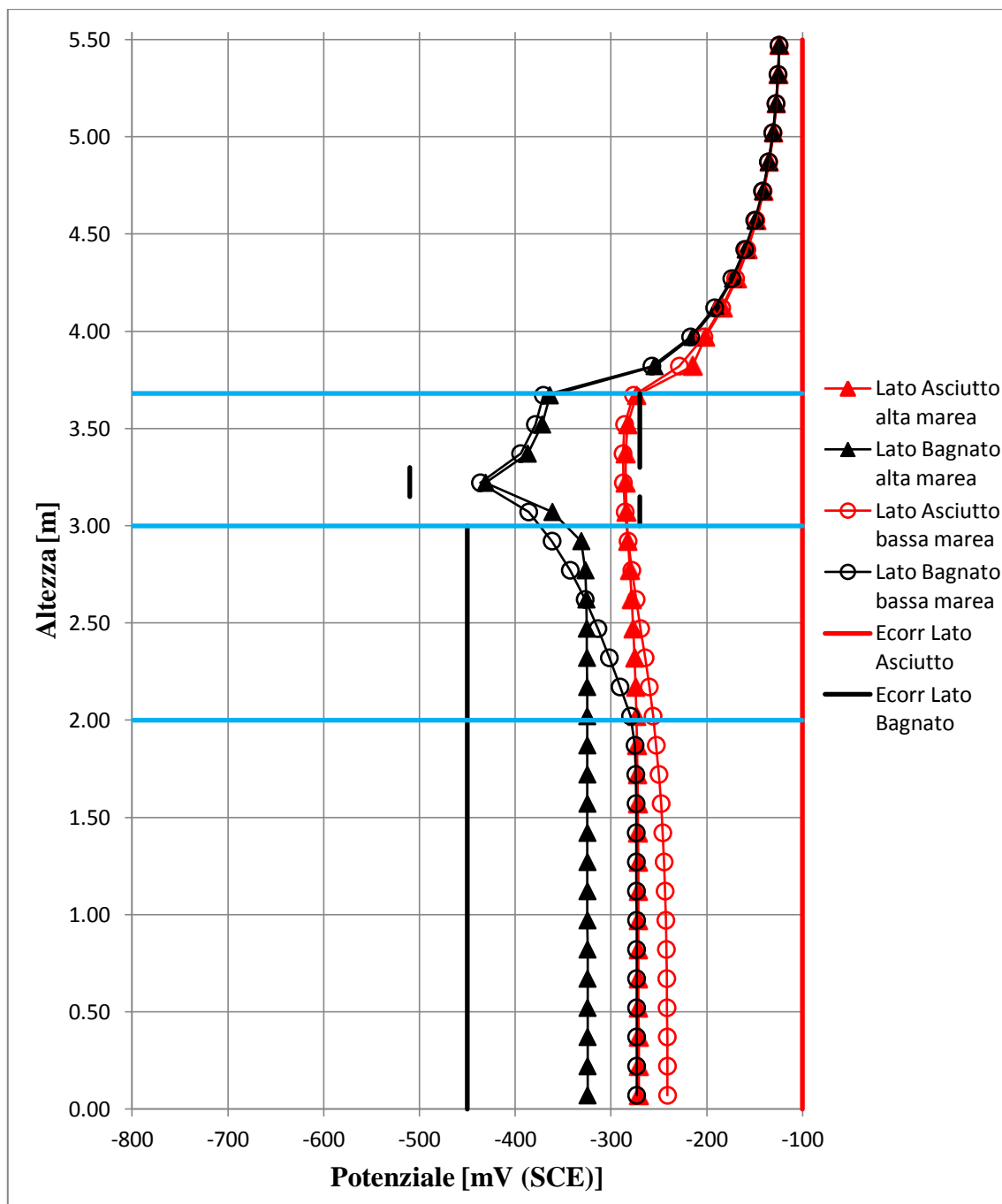


Fig. 3.23 - Potenziale della struttura parzialmente emersa con una armatura attiva nella zona degli spruzzi e relativo potenziale di libera corrosione (linee verticali continue) in condizioni di alta e bassa marea.

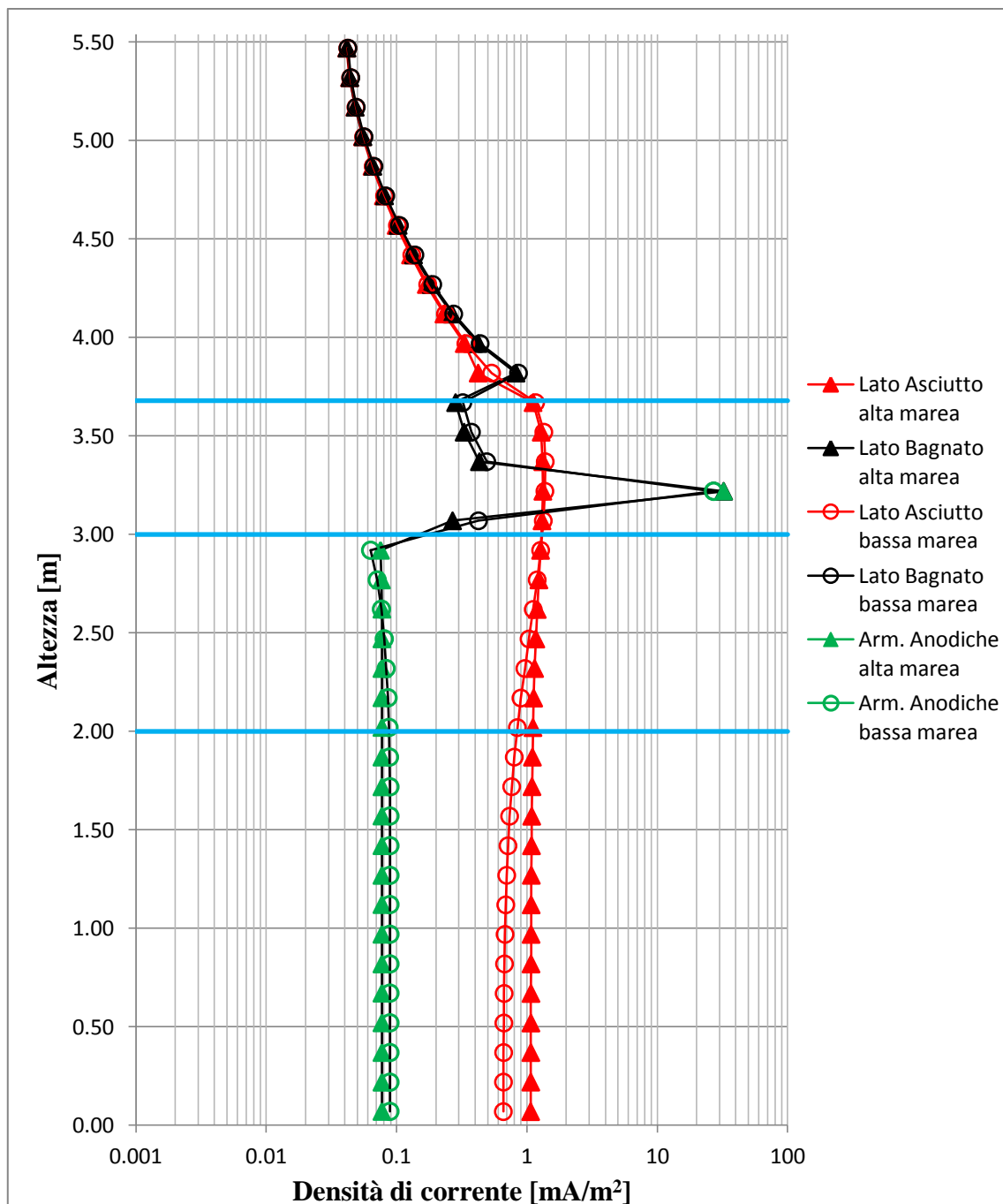


Fig. 3.24 - Densità di corrente della struttura parzialmente emersa con una armatura attiva nella zona degli spruzzi in condizioni di alta e bassa marea.

In condizioni di bassa marea la situazione cambia sensibilmente in quanto per le armature nella zona delle maree e immersa la caduta ohmica aumenta ulteriormente facendo prevalere l'effetto peggiorativo della macrocoppia con le armature sul lato asciutto. Per le armature passive nella zona degli spruzzi il potenziale diminuisce ancora portandosi a -410 mV (SCE). Tale diminuzione è dovuta alla maggiore distanza dall'acqua di mare, la quale provoca un aumento nella caduta ohmica globale che tuttavia a sua volta causa una diminuzione della corrente erogata dall'armatura attiva (si passa da 32 mA/m² durante l'alta marea a 28 mA/m²). Diminuendo la corrente erogata si ha una minore caduta ohmica localizzata e quindi le armature più vicine a quella attiva possono ricevere maggiore corrente e quindi abbassare ulteriormente il loro potenziale. Per

quanto riguarda le armature nella zona immersa il potenziale si porta ad un valore comune di -270 mV (SCE) mentre per quelle contenute nella zona delle maree si ha un andamento progressivo da -360 fino a -270 mV (SCE) a causa proprio dell'aumento della distanza dall'armatura attiva e quindi all'aumento della caduta ohmica.

Per quanto riguarda la densità di corrente i risultati raccolti rispecchiano la situazione sopra analizzata, ossia un picco di corrente anodica per l'armatura allo stato attivo nella zona degli spruzzi, ma anche una condizione di funzionamento anodico delle armature passive nella zona delle maree e immersa ($0,09 \text{ mA/m}^2$ circa) data la loro condizione di polarizzazione anodica. Per quanto riguarda le armature sul lato asciutto si nota che esse mantengono un funzionamento catodico, ricevendo una densità di corrente pari a circa 1 mA/m^2 durante l'alta marea e circa $0,8 \text{ mA/m}^2$ durante la bassa marea. Tale corrente viene ricevuta in gran parte dall'armatura attiva nella zona degli spruzzi, il che spiega l'abbassamento di corrente ricevuta durante la bassa marea.

Per comprendere la possibile evoluzione della corrosione nella struttura si ricavano i tenori critici dei cloruri per ogni zona di esposizione, utilizzando però i nuovi potenziali ricavati dalla simulazione appena analizzata in modo tale da considerarla come nuovo punto di partenza. Avendo ottenuto potenziali diversi a seconda della zona e delle condizioni di lavoro (alta e bassa marea) si è deciso di procedere in maniera cautelativa prendendo in considerazione le condizioni peggiori (potenziali più elevati), corrispondenti a valori di potenziali uguali a -390 mV (SCE) per la zona degli spruzzi e -270 mV (SCE) per la zona delle maree (ultima armatura in fondo) e zona immersa. Ponendo tali valori sul diagramma di Pedefferri (figura 3.12) si sono ottenuti i contenuti critici di cloruri esposti in tabella 3.5.

Tab. 3.5 - Tenori critici ottenuti per le diverse zone di esposizione nel caso di una armatura attiva nella zona degli spruzzi.

Zona	Potenziale [mV (SCE)]	C_{crit} [% m_{cem}]
Spruzzi	-390	2
Maree	-270	1,4
Immerso	-270	1,4

Confrontando tali contenuti critici con il profilo dei cloruri nel tempo come fatto in precedenza (figura 3.16) per dedurre quali armature hanno maggiori possibilità di subire l'innesco della corrosione si arriva alla conclusione che nonostante la polarizzazione catodica protegga le restanti armature della zona degli spruzzi aumentando il tenore critico necessario all'innesco, essa non è sufficiente per garantire una protezione a lungo termine per questa zona in quanto il nuovo tenore critico stimato interseca ancora la curva del profilo di cloruri nel tempo e questo implicherà l'innesco delle altre armature appartenenti a tale zona anche se a tempi lunghi indicativamente stimabili in circa 50 anni.

Tuttavia si nota come venga raggiunto il nuovo C_{crit} anche nella zona immersa e in tempi molto simili a quelli riferibili alla zona degli spruzzi (circa 50 anni). Siccome l'innesco della corrosione risulta essere un fenomeno statistico tale similitudine di tempistiche non permette di individuare un'unica possibile evoluzione della corrosione nella struttura. Arrivati alla tale conclusione si prosegue l'analisi dell'evoluzione temporale della condizione elettrochimica della struttura nel caso in esame effettuando due simulazioni numeriche distinte. Nella prima si simula una struttura in cui sono presenti due armature attive, una nella zona degli spruzzi e una nella zona

immersa, mentre nella seconda si studia la situazione in cui si hanno tutte le armature contenute nella zona degli spruzzi attive.

3.3.2 - Una armatura attiva nella zona degli spruzzi e una nella zona immersa

Di seguito (figure 3.25-3.27) si riportano nella medesima modalità del paragrafo precedente i risultati della simulazione numerica con una armatura attiva nella zona degli spruzzi e un'altra in quella immersa. Anche in questo caso si utilizzano le stesse condizioni al contorno e sui sottodomini già illustrati con l'unica differenza dell'armatura attiva nella zona immersa.

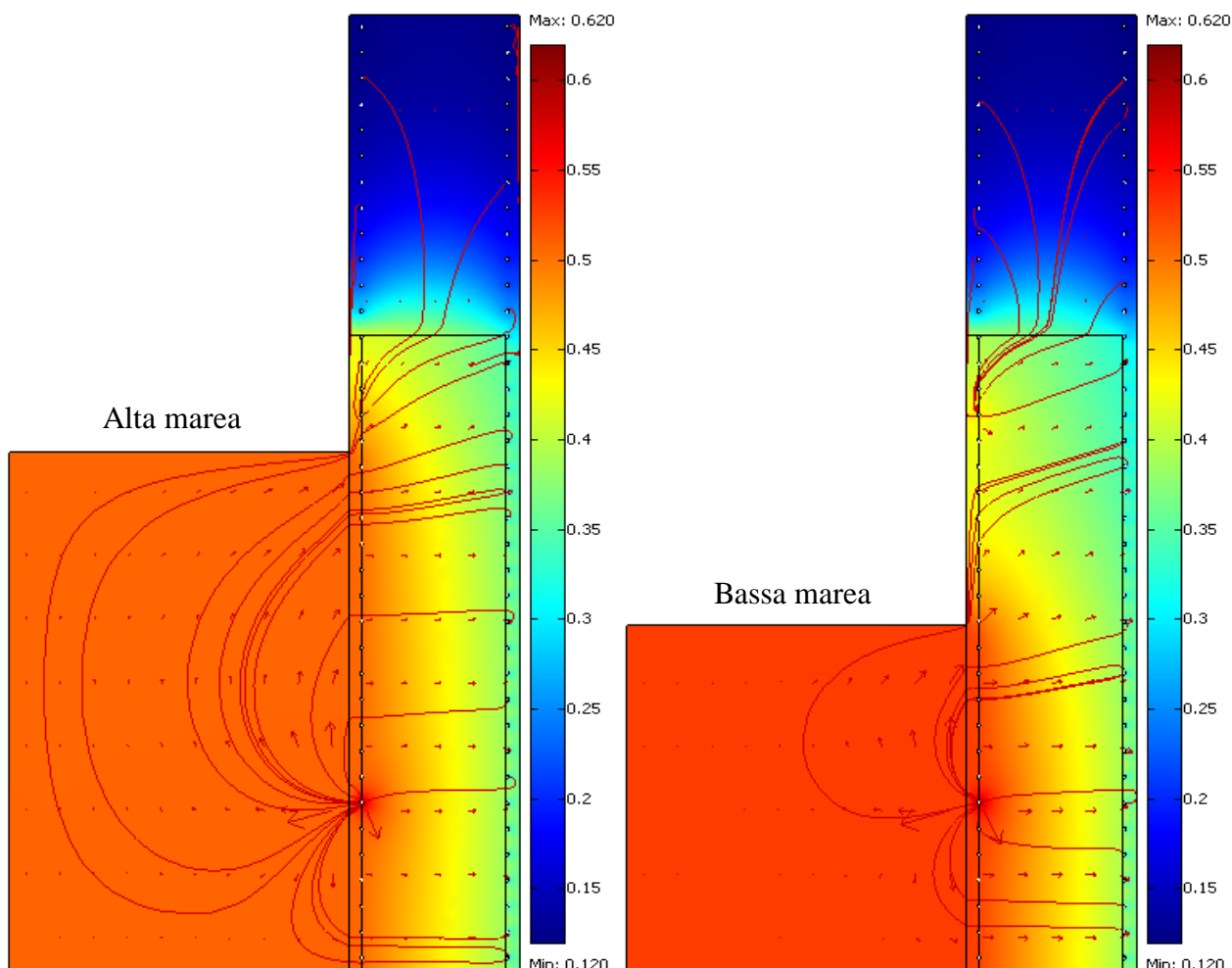


Fig. 3.25 - Distribuzione del potenziale [mV (SCE)] e linee di flusso della corrente nella struttura con una armatura attiva nella zona degli spruzzi e una nella zona immersa in condizione di alta e bassa marea.

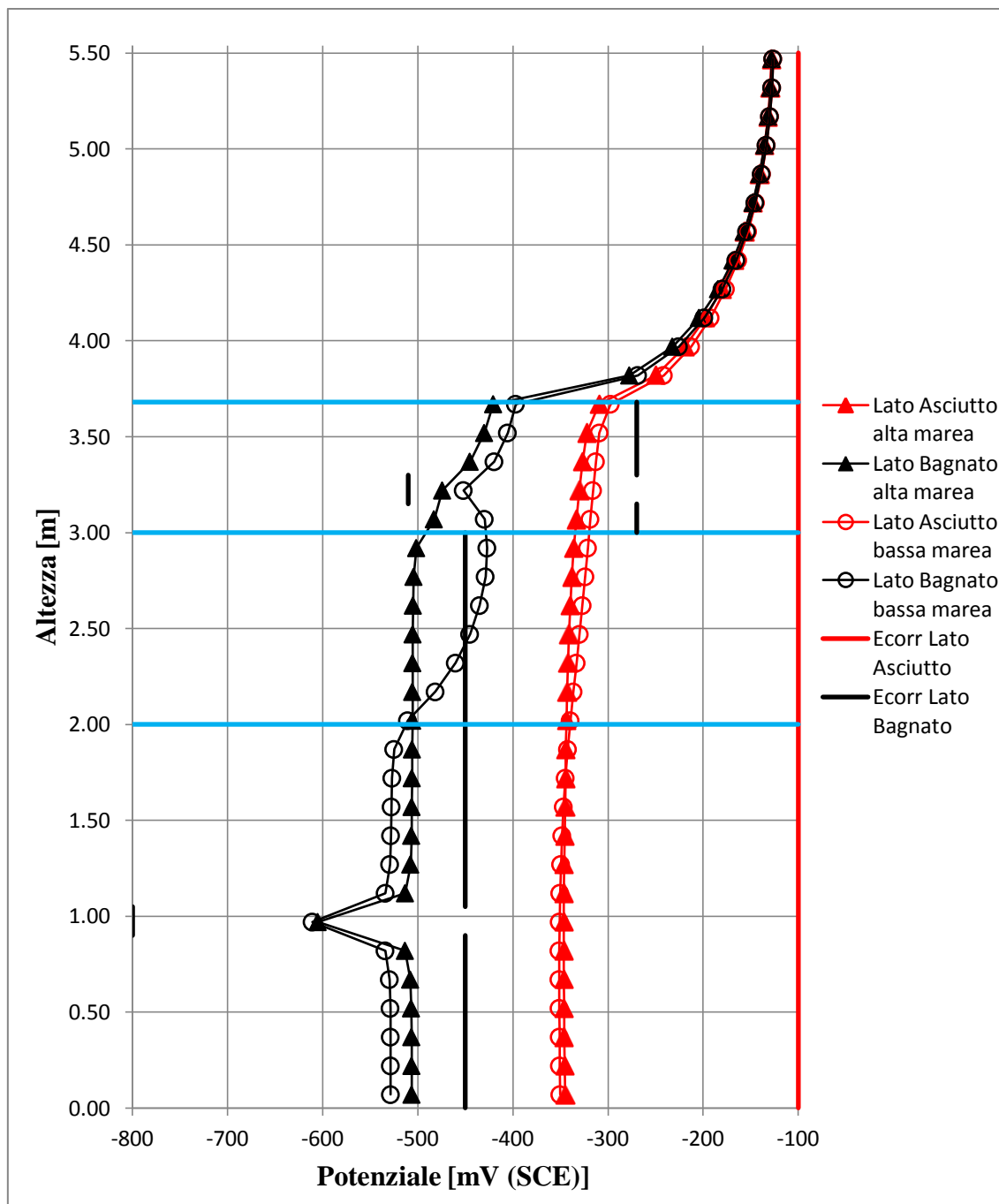


Fig. 3.26 - Potenziale della struttura parzialmente emersa con una armatura attiva nella zona degli spruzzi e una nella zona immersa e relativo potenziale di libera corrosione in condizioni di alta e bassa marea.

Anche in questa situazione, sulle armature sul lato bagnato, si riscontra il contrasto tra gli effetti opposti della polarizzazione anodica dovuta alla macrocoppia con le armature sul lato asciutto e quella catodica causata dalla presenza delle armature attive. In questo caso l'effetto protettivo delle armature attive risulta predominante durante l'alta marea polarizzando catodicamente le armature passive con valori medi intorno a -510 mV (SCE) (inferiore a -450 mV (SCE) rispetto al potenziale di libera corrosione) per la zona immersa e delle maree e tra -480 e -420 mV (SCE) per la zona degli spruzzi.

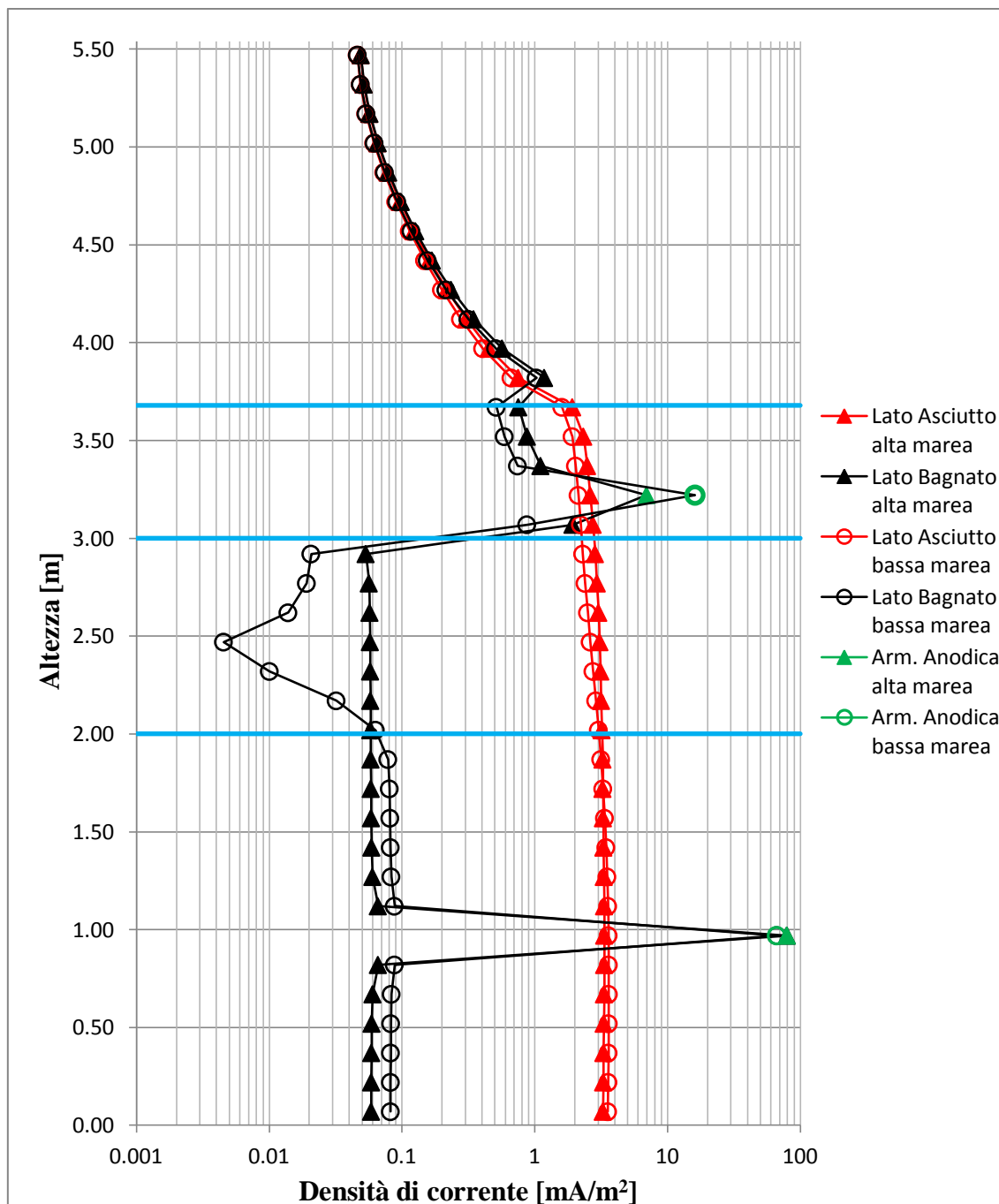


Fig. 3.27 - Densità di corrente della struttura parzialmente emersa con una armatura attiva nella zona degli spruzzi e una nella zona immersa in condizioni di alta e bassa marea.

Le condizioni cambiano in caso di bassa marea in quanto l'armatura attiva nella zona immersa, che prima riusciva a polarizzare tutte le armature nelle zone toccate dall'acqua di mare sia grazie all'alta conducibilità garantita dal mare sia grazie al basso valore di potenziale dell'armatura attiva (-800 mV (SCE)), ora non è più in grado di far prevalere l'effetto protettivo nella zona delle maree, che infatti vengono a trovarsi in uno stato di polarizzazione anodica per le armature più lontane (-430 mV (SCE)), che sebbene sia di leggera entità è sufficiente ad annullare l'effetto protettivo che si riscontra durante l'alta marea. Altri due aspetti confermano tale limitazione alla circolazione della corrente:

- ✓ Il potenziale delle armature passive nella zona immersa cala da -510 a -540 mV (SCE) passando da alta a bassa marea in quanto la caduta ohmica porta l'effetto di polarizzazione catodica a concentrarsi nella sola zona a contatto con l'acqua di mare e questo si traduce anche in una leggera diminuzione del potenziale dell'armatura attiva e una conseguente minore corrente anodica erogata dalla stessa (si passa da 80 mA/m² durante l'alta marea a 65 mA/m² durante la bassa marea).
- ✓ Osservando i dati di output della zona degli spruzzi e l'andamento delle linee di corrente in figura 3.25 si deduce come l'effetto dell'armatura attiva durante l'alta marea venga limitato dalla predominanza di quello dell'armatura in corrosione nella zona immersa, ma durante la bassa marea tale influenza non è più in grado di farsi sentire e l'armatura attiva nella zona degli spruzzi deve compensare tale mancanza tornando ad erogare maggiore corrente (aumento osservabile nel grafico in figura 3.27 dove si passa da 7 mA/m² durante l'alta marea a 16 mA/m² durante la bassa marea) con un conseguente aumento del potenziale nella zona degli spruzzi, che passa da circa un intervallo di -480/-420 a -430/-410 mV (SCE) circa.

Per poter stimare i nuovi contenuti critici di cloruri e prevedere un eventuale sviluppo futuro della corrosione, come fatto per la simulazione precedente, si considerano i valori di potenziale nel caso peggiore (potenziali più elevati riscontrabili) per ogni zona. I nuovi valori ricavati dal diagramma in figura 3.12 sono raccolti in tabella 3.6. Si utilizza lo stesso confronto tra C_{crit} e profilo di cloruri nel tempo effettuato al caso precedente (con riferimento alla figura 3.16).

Tab. 3.6 - Tenori critici ottenuti per le diverse zone di esposizione nel caso di una armatura attiva nella zona degli spruzzi e una nella zona immersa.

Zona	Potenziale [mV (SCE)]	C_{crit} [% m _{cem}]
Spruzzi	-410	> 2
Maree	-430	
Immerso	-510	

Da questo risultato si può concludere che lo sviluppo futuro delle condizioni di corrosione consiste nell'attivazione delle altre armature della zona degli spruzzi soggette all'esposizione dei cloruri in tempi superiori a 50 anni. Tale simulazione successiva verrà affrontata nel paragrafo 3.3.4 dopo aver studiato la seconda possibile evoluzione temporale palesata in conclusione del paragrafo precedente.

3.3.3 - Armature tutte attive nella zona degli spruzzi

Di seguito si riportano i nuovi risultati ottenuti per questa simulazione (figure 3.28-3.30) nella stessa modalità utilizzata al paragrafo precedente. Per quanto riguarda le condizioni al contorno e sui sottodomini in questa prossima simulazione si faccia riferimento al paragrafo 2.3.1.

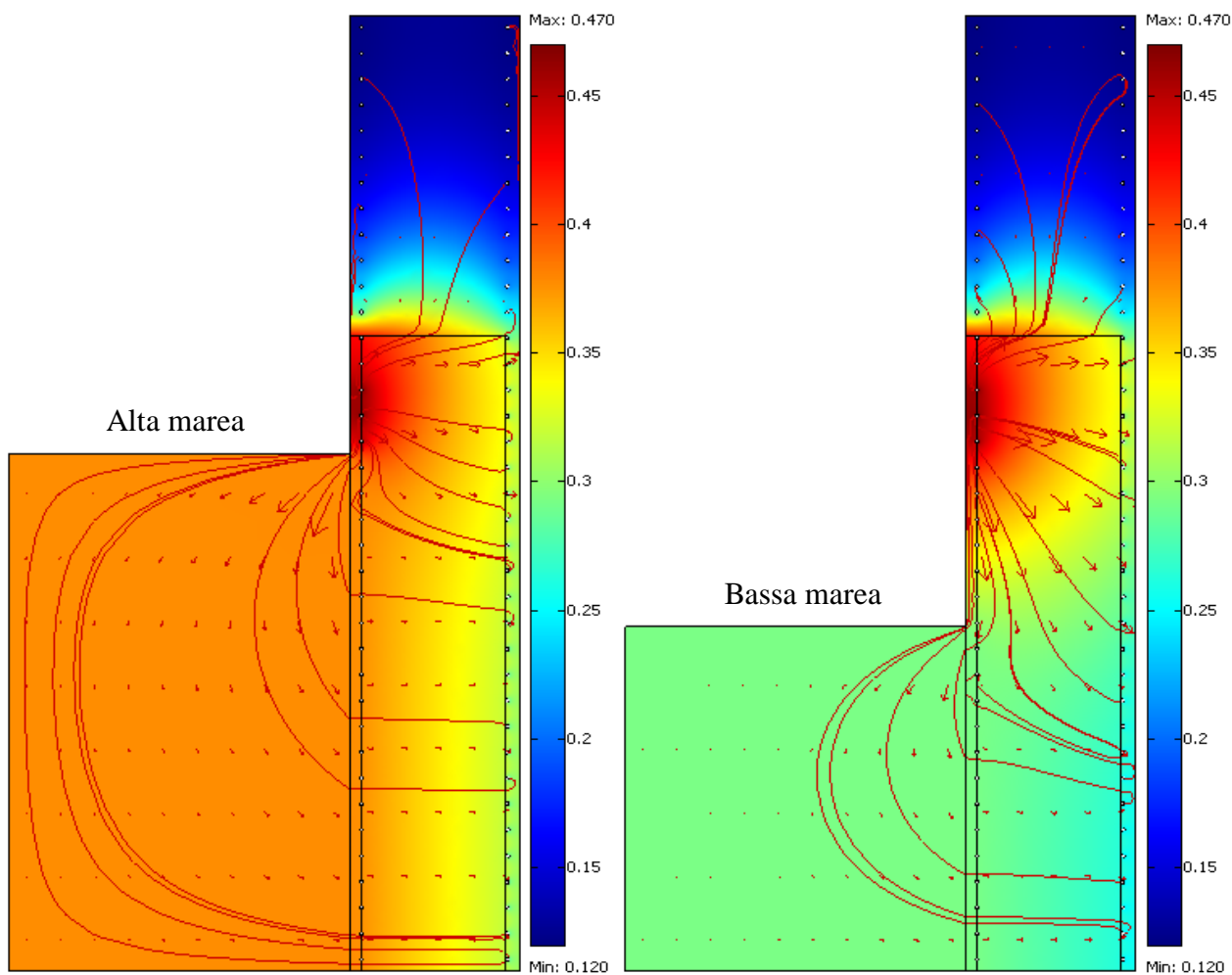


Fig. 3.28 - Distribuzione del potenziale [mV (SCE)] e linee di flusso della corrente nella struttura con tutte le armature attive nella zona degli spruzzi in condizione di alta e bassa marea.

In questa nuova situazione, sia durante l'alta che la bassa marea, continua il contrasto tra i due effetti opposti sulle armature sul lato bagnato, uno peggiorativo della macrocoppia con le armature sul lato asciutto, che tende ad innalzare il potenziale, e uno protettivo delle armature attive, che tendono ad abbassarlo. Quest'ultimo esercita in questo caso un peso maggiore sul risultato finale rispetto al caso di una sola armatura attiva nella zona degli spruzzi grazie semplicemente al maggior numero di armature attive contribuenti all'abbassamento del potenziale.

Durante l'alta marea i nuovi valori di potenziale raggiunti sono di -370 mV (SCE) per zona delle maree e immerso e -450 mV (SCE) circa per la zona degli spruzzi, mentre durante la bassa marea i valori nella parte più lontana rispetto alle armature attive si alzano per la preponderanza della macrocoppia con le armature sul lato asciutto, portandosi a -290 mV (SCE) per la parte immersa, tra -410 e -290 mV (SCE) nella zona delle maree, mentre il valore del potenziale per la zona degli spruzzi rimane pressoché invariato attestandosi a -460 mV (SCE). Quest'ultima zona,

come in precedenza (paragrafo 3.3.1), viene a trovarsi a potenziali leggermente più negativi a causa dell'aumento della caduta ohmica globale che determina sia una minor erogazione da parte delle armature attive ma anche una minore caduta ohmica localizzata, che consente una maggiore disponibilità di corrente per le armature adiacenti.

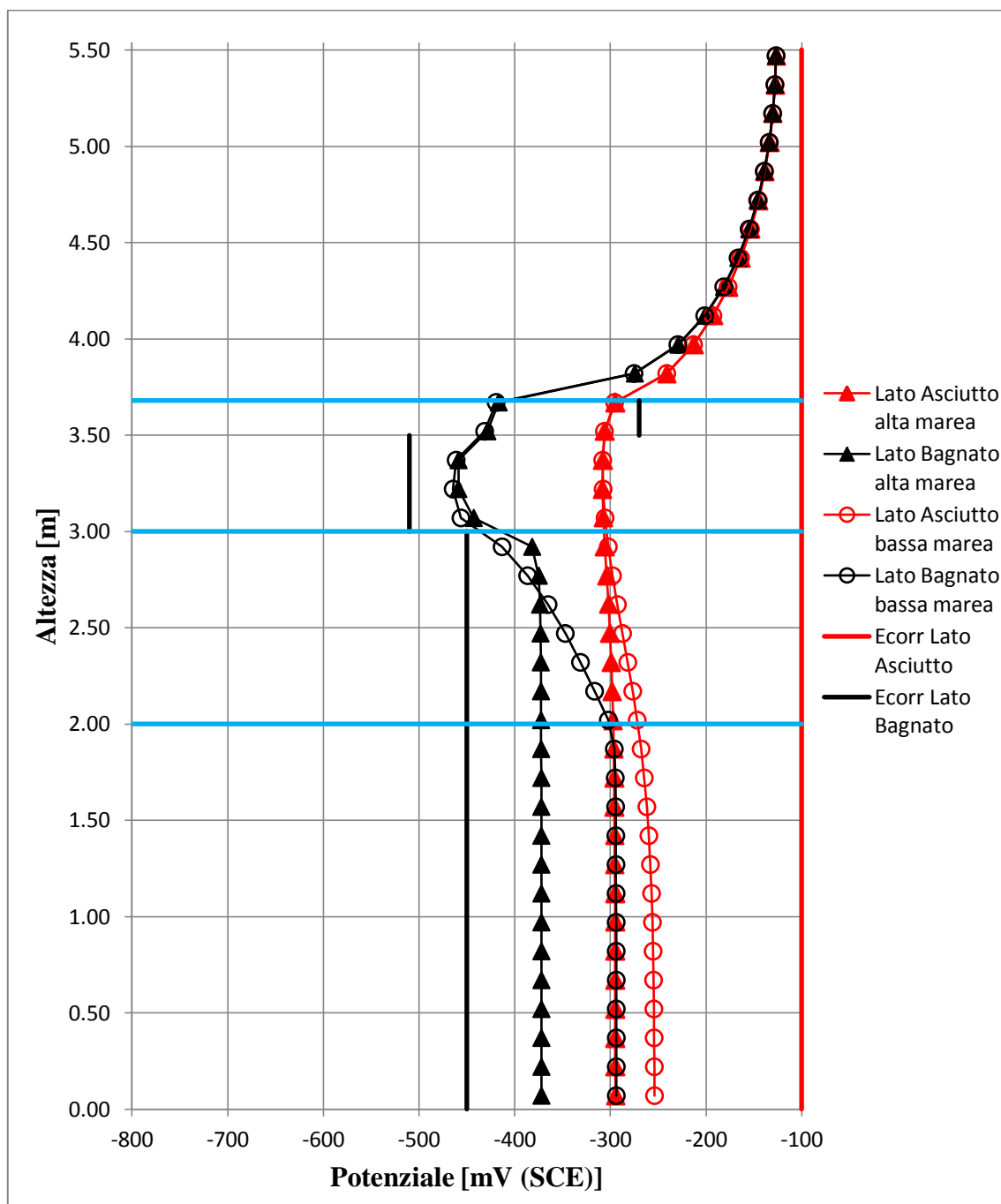


Fig. 3.29 - Potenziale della struttura parzialmente emersa con tutte le armature attive nella zona degli spruzzi e relativo potenziale di libera corrosione in condizioni di alta e bassa marea.

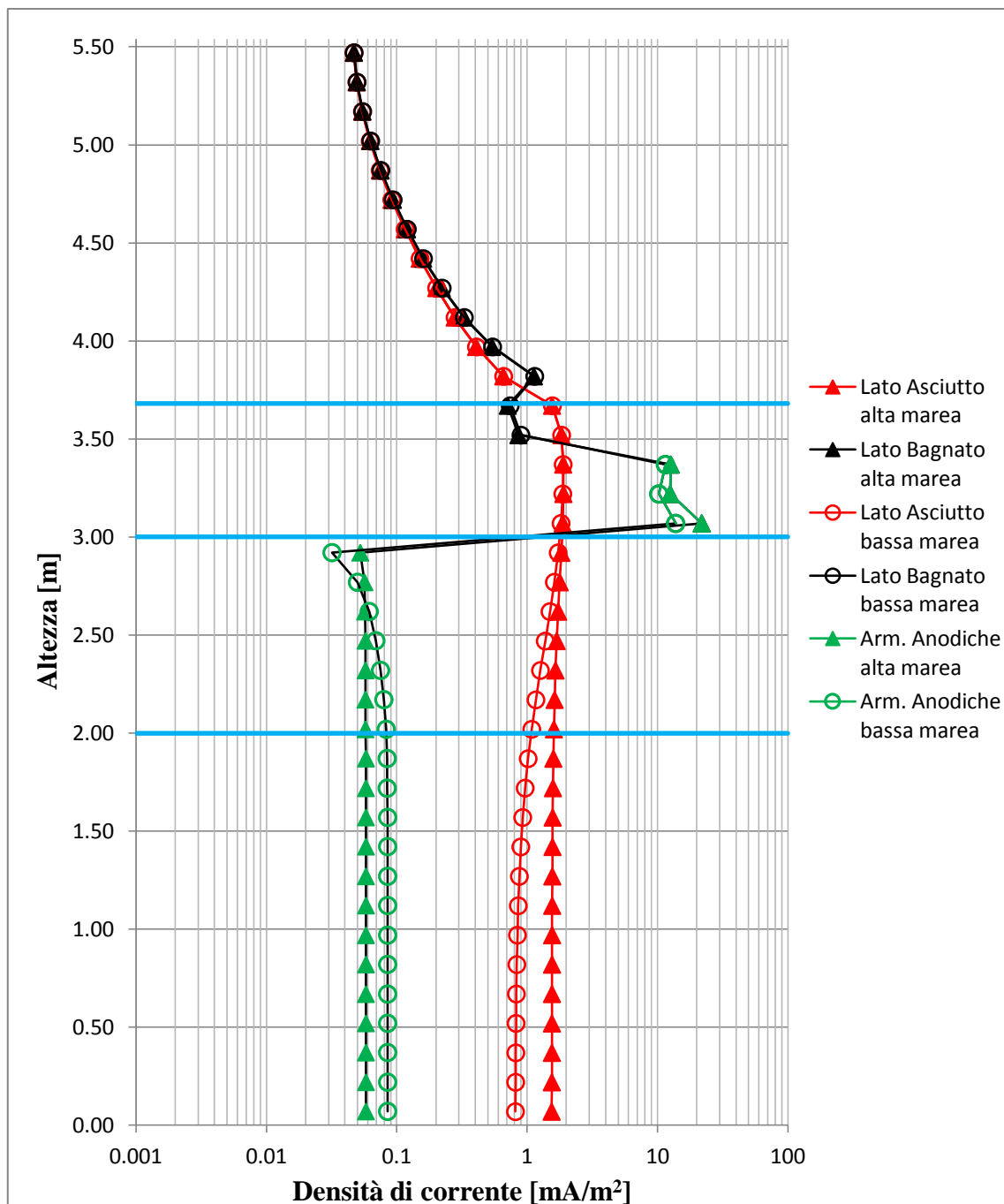


Fig. 3.30 - Densità di corrente della struttura parzialmente emersa con tutte le armature attive nella zona degli spruzzi in condizioni di alta e bassa marea.

Osservando invece i risultati riguardanti la densità di corrente si può notare nel caso di alta marea, una diminuzione nella corrente erogata dalle singole armature passive nella zona delle maree e in quella immersa rispetto al caso di singola armatura attiva nella zona degli spruzzi (si passa da $7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mA/m}^2$ a $5 \cdot 10^{-2} \text{ mA/m}^2$), dovuta al maggior numero di armature attive eroganti in tale zona. Tali armature infatti causano un'ulteriore diminuzione del potenziale delle armature passive rispetto al caso con una sola armatura attiva, con conseguente riduzione della corrente erogata. A conferma di tale effetto si osserva che durante la bassa marea invece la corrente erogata dalle armature passive nella zona delle maree e immersa ritorna sui valori precedentemente osservati di circa $9 \cdot 10^{-2} \text{ mA/m}^2$ (paragrafo 3.3.1). L'aumento di tale valore è dovuto all'impossibilità da parte

delle armature attive nella zona degli spruzzi di far sentire il loro effetto e compensare l'azione polarizzante della macrocoppia con le armature sul lato asciutto. Tali valori di densità di corrente risultano bassi in quanto le armature eroganti sono passive e il loro valore massimo di corrente erogabile è basso ($0,1 \text{ mA/m}^2$) nonostante la polarizzazione.

Si stimano infine i nuovi tenori critici di cloruri come fatto in precedenza (figura 3.12) ottenendo un nuovo valore di C_{crit} di $1,45 \% m_{cem}$ sia per la zona delle maree che per quella immersa (tabella 3.7).

Tab. 3.7 - Tenori critici ottenuti per le diverse zone di esposizione nel caso di tutte le armature attive nella zona degli spruzzi.

Zona	Potenziale [mV (SCE)]	C_{crit} [% m_{cem}]
Spruzzi	-450	già attive
Maree	-290	1,45
Immerso	-290	

Procedendo con l'analisi del possibile sviluppo della corrosione con la stessa modalità utilizzata nel caso precedente (figura 3.16) si arriva alla conclusione che nonostante l'aumento della polarizzazione catodica ad opera delle armature attive, che comporta un ulteriore aumento del tenore critico di cloruri, non viene garantita la protezione a tutte le armature ancora passive. Infatti se le armature appartenenti alla zona delle maree possono essere considerate protette per tutta la vita utile della struttura (ipotizzando un periodo di 100 anni) grazie alla loro vicinanza alle armature in corrosione, per quanto riguarda le armature immerse la condizione critica può essere raggiunta, anche se a tempi comunque lunghi dell'ordine dei 50-60 anni, causando l'innesco di una prima armatura in tale sezione della struttura.

In definitiva si può affermare che in entrambe le possibili evoluzioni ricavate al paragrafo 3.3.1, si giunge ad una condizione comune in cui risultano affette da corrosione sia le armature appartenenti alla zona degli spruzzi che quelle della zona immersa.

3.3.4 - Armature tutte attive nella zona degli spruzzi e una nella zona immersa

Per le conclusioni a cui si è giunti nel paragrafo precedente, si effettua un'ulteriore simulazione con tutte le armature nella zona degli spruzzi attive e anche una nella zona immersa. Di seguito si riportano i risultati nella stessa modalità già presentata per le simulazioni appena effettuate (figure 3.31-3.33).

Osservando i dati di output ricevuti dal programma di simulazione si notano ancora una volta gli effetti contrastanti tra le due tendenze opposte generate dalla macrocoppia con le armature asciutte e dalla presenza delle armature attive. Tuttavia in questo caso si può notare la netta predominanza dell'effetto di polarizzazione catodica delle armature attive sull'intera struttura. Grazie alla presenza di un'armatura attiva in una zona a perenne contatto con l'acqua di mare le restanti armature passive vengono polarizzate in senso catodico portandosi a potenziali inferiori a quello libero di corrosione sia in condizioni di alta che di bassa marea. Questa affermazione viene confermata dalla distribuzione della corrente osservabile in figura 3.31, la quale prende origine prevalentemente dall'armatura attiva immersa.

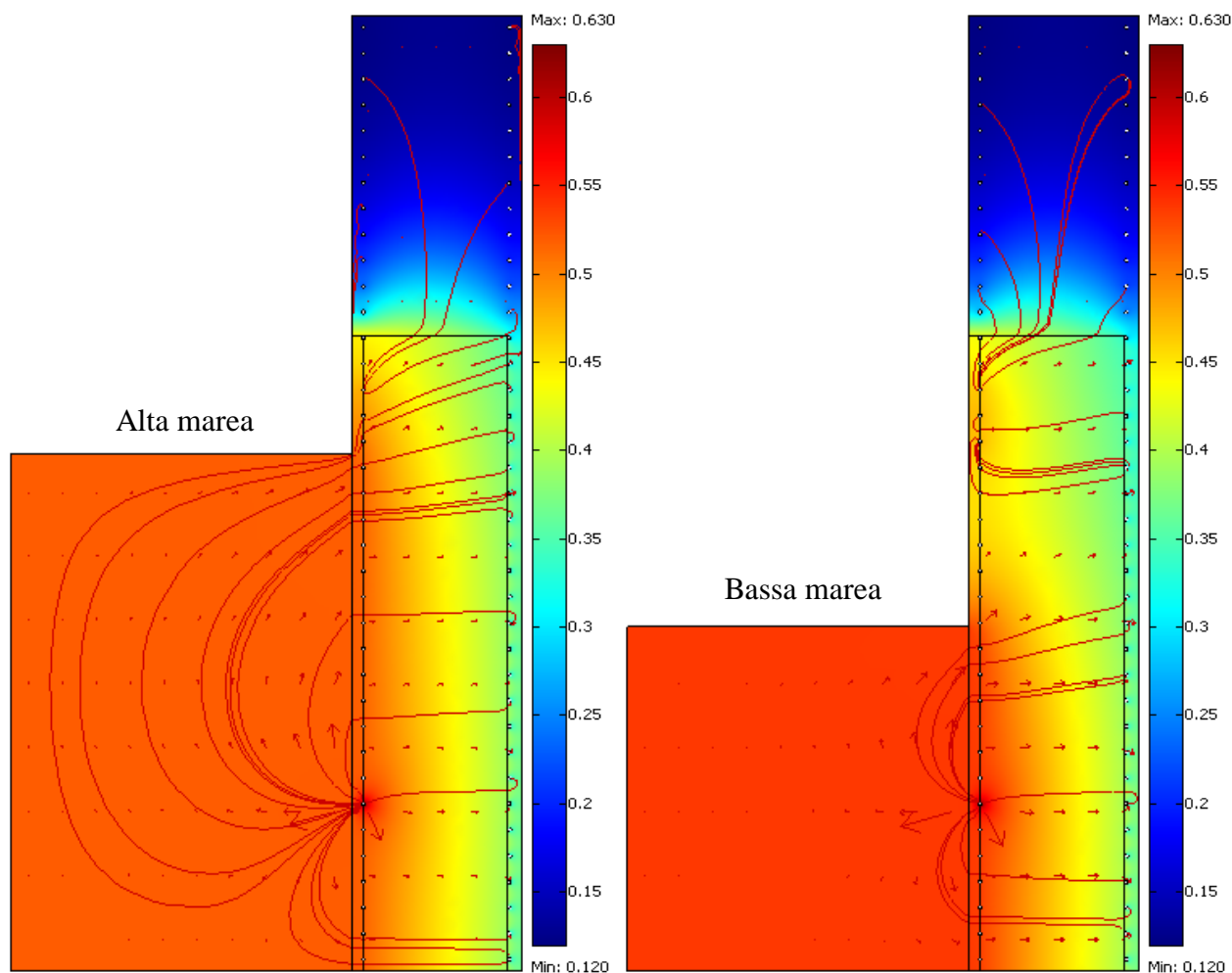


Fig. 3.31 - Distribuzione del potenziale [mV (SCE)] e linee di flusso della corrente nella struttura con tutte le armature attive nella zona degli spruzzi e 1 nella zona immersa in condizione di alta e bassa marea.

Partendo dalla zona immersa in condizioni di alta marea si ricava un potenziale di -530 mV (SCE), inferiore rispetto al potenziale di libera corrosione per le armature passive in tale zona (-450 mV (SCE)), mentre durante la bassa marea a causa dell'aumento della caduta ohmica nella zona delle maree l'effetto di polarizzazione si concentra solo sulle armature più vicine e per tale ragione si misura un potenziale di -540 mV (SCE) circa, un abbassamento rispetto all'alta marea, anche se di piccola entità.

Per quanto riguarda la zona delle maree l'azione dell'armatura attiva immersa viene avvertita durante l'alta marea in quanto la bassa resistività dell'acqua di mare permette alla corrente di raggiungere zone più lontane con scarsa caduta ohmica, consentendo di polarizzare catodicamente tutte le armature sul valore di -510 mV (SCE). Durante la bassa marea invece la caduta ohmica aumenta sensibilmente e l'effetto della macrocoppia con le armature sul lato asciutto torna a influenzare il potenziale portandolo vicino alla soglia dei -450 mV (SCE) di E_{corr} , con un andamento variabile da -510 a -450 mV (SCE).

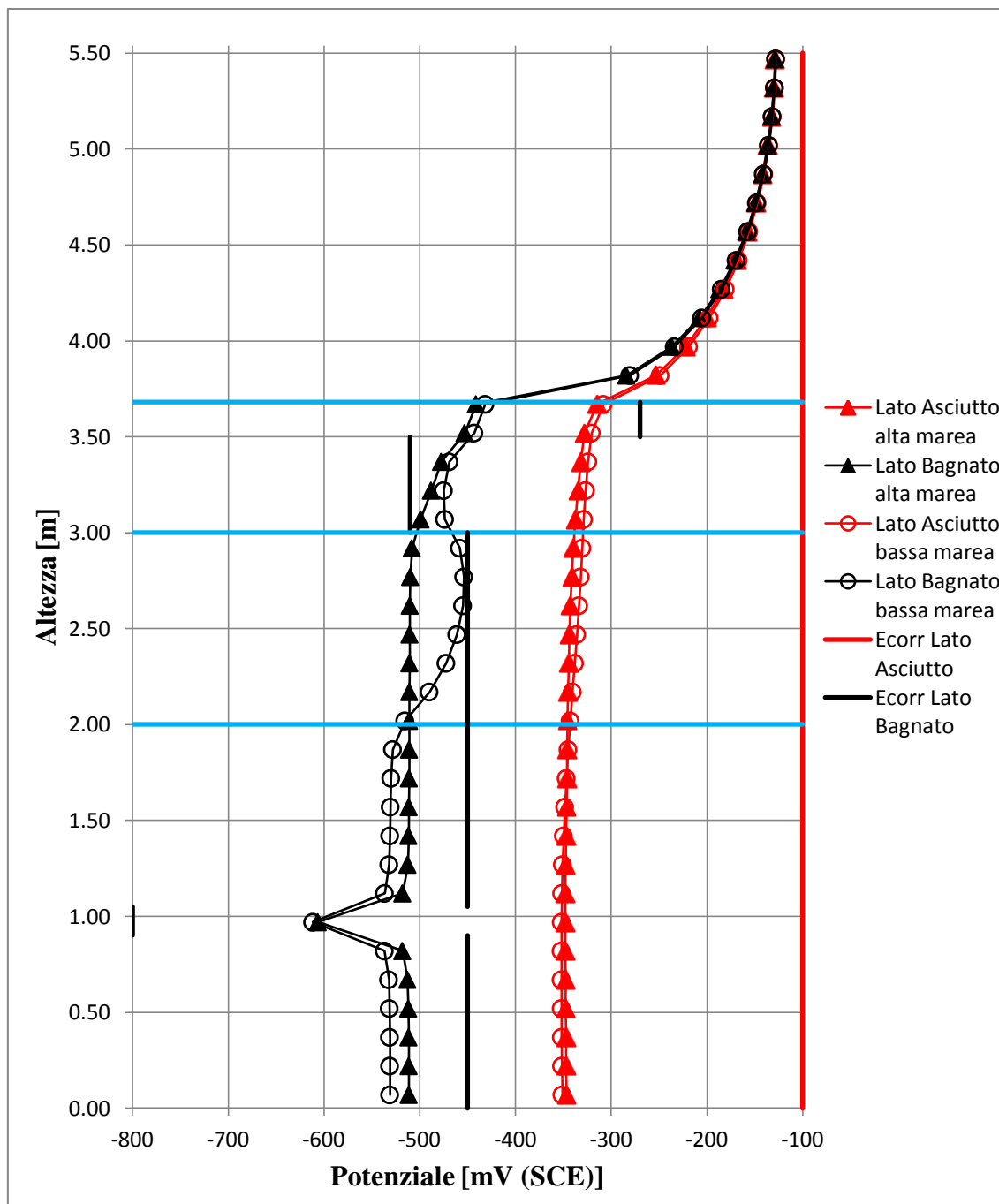


Fig. 3.32 - Potenziale della struttura parzialmente emersa con tutte le armature attive nella zona degli spruzzi e una nella zona immersa e relativo potenziale di libera corrosione in condizioni di alta e bassa marea.

Analizzando la zona degli spruzzi si può notare come l'effetto delle armature attive in tale zona sia limitato alla sola zona circostante dalla presenza dell'armatura attiva immersa, che si trova anche ad un potenziale di libera corrosione significativamente più basso ($E_{\text{corr}} = -800 \text{ mV (SCE)}$) e quindi presenta un'elevata forza elettromotrice (differenza tra il potenziale delle diverse armature che sta alla base del loro spostamento verso una condizione comune, vedi paragrafo 1.1.1) in grado di influenzare in modo predominante la struttura.

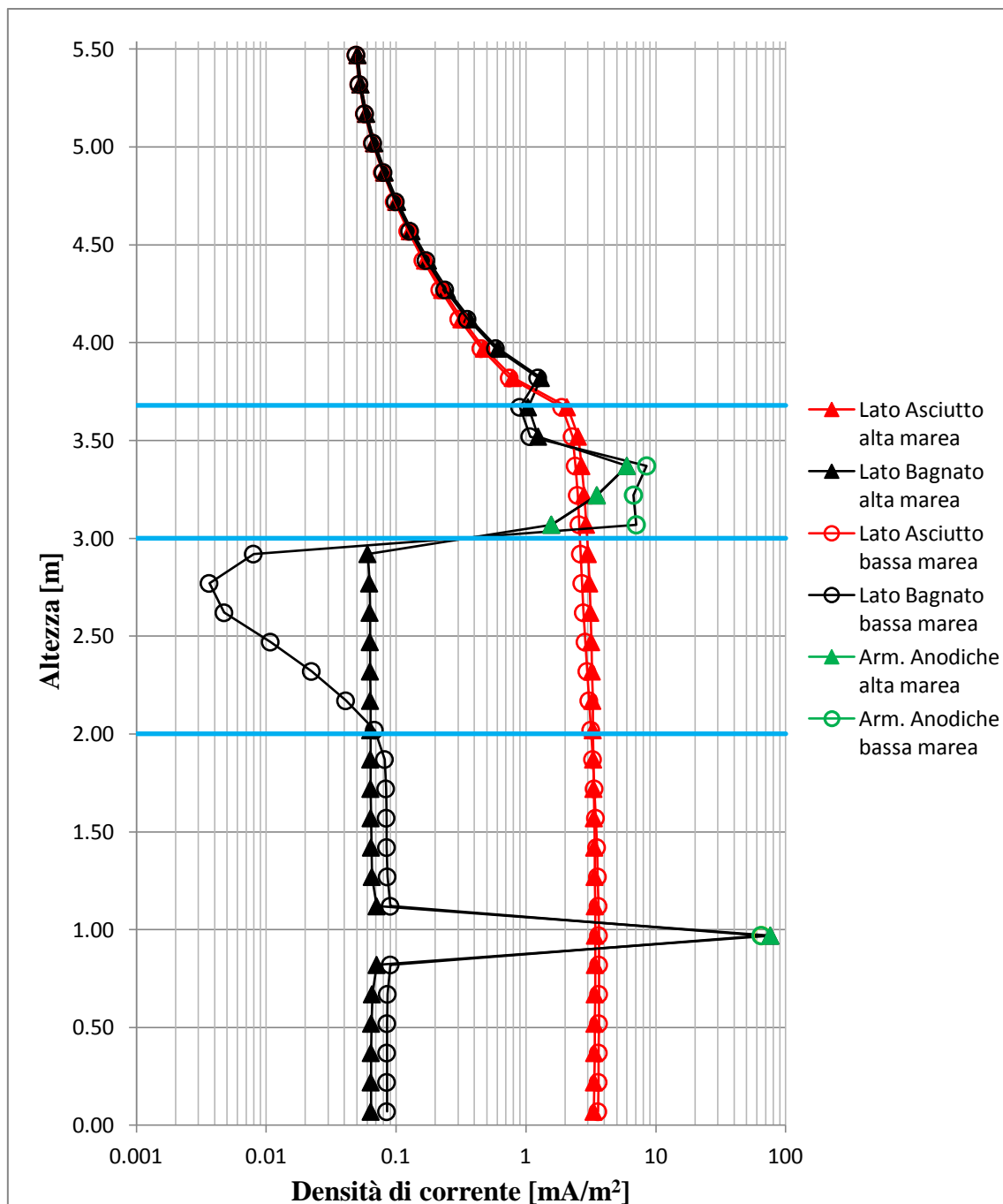


Fig. 3.33 - Densità di corrente della struttura parzialmente emersa con tutte le armature attive nella zona degli spruzzi e una nella zona immersa in condizioni di alta e bassa marea.

L'influenza delle armature attive nella zona degli spruzzi invece aumenta nel periodo di bassa marea in quanto l'aumento di caduta ohmica per l'armatura immersa favorisce l'azione di quelle degli spruzzi che infatti vengono leggermente polarizzate anodicamente da -490 mV (SCE) circa durante l'alta marea a -470 mV (SCE) e aumentano la densità di corrente erogata per tentare di sopperire alla mancanza della corrente che in condizione di alta marea viene fornita dall'armatura attiva nella zona immersa.

Proseguendo nello studio dell'evoluzione temporale della corrosione si ricavano i seguenti valori di tenori critici di cloruri per i potenziali nelle condizioni peggiori (potenziale più elevato) per ogni zona (figura 3.12), esposti in tabella 3.8.

Tab. 3.8 - Tenori critici ottenuti per le diverse zone di esposizione nel caso di tutte le armature attive nella zona degli spruzzi e una nella zona immersa.

Zona	Potenziale [mV (SCE)]	C _{crit} [%m _{cem}]
Spruzzi	-470	già attive
Maree	-450	> 2
Immerso	-530	

Dai valori ottenuti si può concludere come il tenore critico raggiunga dei livelli troppo elevati per innescare il processo corrosivo sulle armature passive nella zona delle maree e immersa in quanto secondo i dati sui cloruri nel tempo (figura 3.16) non si raggiunge mai il punto critico per tutta la durata della vita utile (almeno 100 anni).

3.4 - Prevenzione e protezione catodica

Definiti e studiati i possibili casi di innesco e propagazione della corrosione nei capitoli precedenti, si illustra una possibile strategia di intervento per limitare gli effetti sulle armature sul lato bagnato (innesco e propagazione della corrosione, aumento della velocità di corrosione se già in atto) dovuti alla presenza della macrocoppia con le armature sul lato asciutto. A tale scopo si studia l'efficacia di un sistema di prevenzione o protezione basato sull'utilizzo di anodi sacrificali. Gli scopi e il funzionamento di tale sistema sono già stati presentati al capitolo 1.

3.4.1 - Prevenzione catodica

Dapprima si considera il sistema di prevenzione catodica, il quale si riferisce alla situazione di struttura completamente passiva con macrocoppia già instaurata tra i lati bagnato e asciutto della struttura. Nelle figure 3.34-3.36 si riportano la distribuzione del potenziale ottenuta come risultato in immagine a falsi colori e i relativi grafici di potenziale e densità di corrente per ogni armatura del solo lato bagnato (zona di interesse per la corrosione da cloruri) nella stessa modalità utilizzata in precedenza; nell'immagine a falsi colori si evidenzia anche la direzione e il verso delle correnti circolanti.

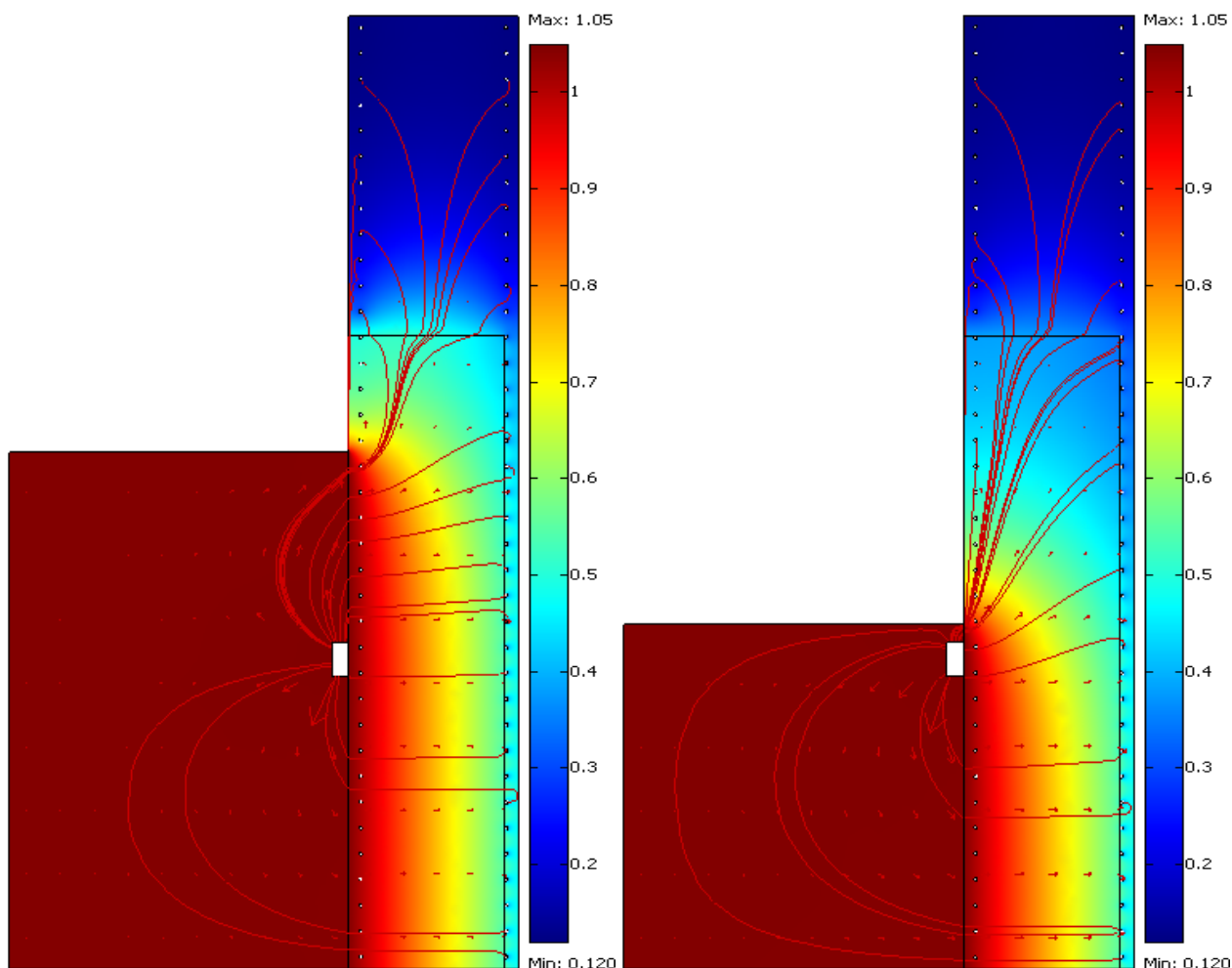


Fig. 3.34 - Distribuzione del potenziale [mV (SCE)] e linee di flusso della corrente nella struttura con tutte le armature passive in prevenzione catodica con anodo di zinco in condizione di alta e bassa marea.

Dall'osservazione dei risultati si deduce che le armature nelle zone lambite dall'acqua di mare si portano ad un potenziale comune di -980 mV (SCE), simile a quello di funzionamento dell'anodo sacrificiale (-1050 mV (SCE) per lo zinco) mentre per le altre armature l'effetto polarizzante dell'anodo diminuisce sempre più allontanandosi dall'acqua di mare.

Per quanto riguarda invece le densità di corrente le armature nelle zone a contatto con l'acqua di mare, funzionanti da catodo, ricevono tutta la corrente possibile richiesta ($0,2 \text{ mA/m}^2$) grazie all'elevata disponibilità di corrente fornita dall'anodo. Lo stesso si osserverebbe anche nelle armature nelle zone sopra il livello del mare, ma ciò non è possibile a causa della caduta ohmica, che aumenta allontanandosi dall'acqua di mare, e comporta una sempre maggiore diminuzione della corrente ricevuta: in condizioni di alta marea va da 27 mA/m^2 per l'armatura più vicina all'acqua fino a $0,07 \text{ mA/m}^2$ per le armature più lontane (estremo superiore della zona atmosferica).

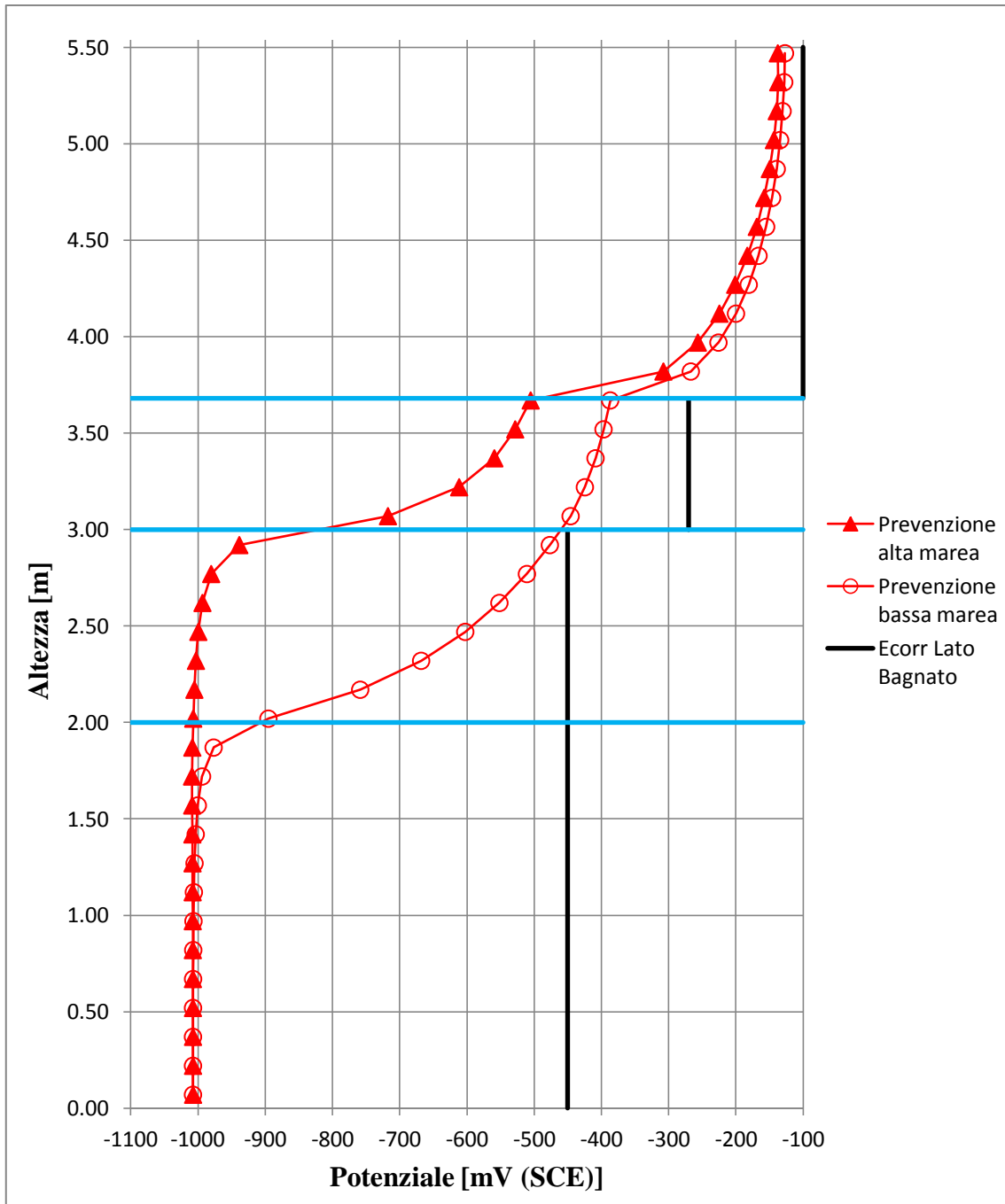


Fig. 3.35 - Potenziale sul lato bagnato della struttura parzialmente emersa con tutte le armature passive in prevenzione catodica con anodo di zinco e relativo potenziale di libera corrosione in condizioni di alta e bassa marea.

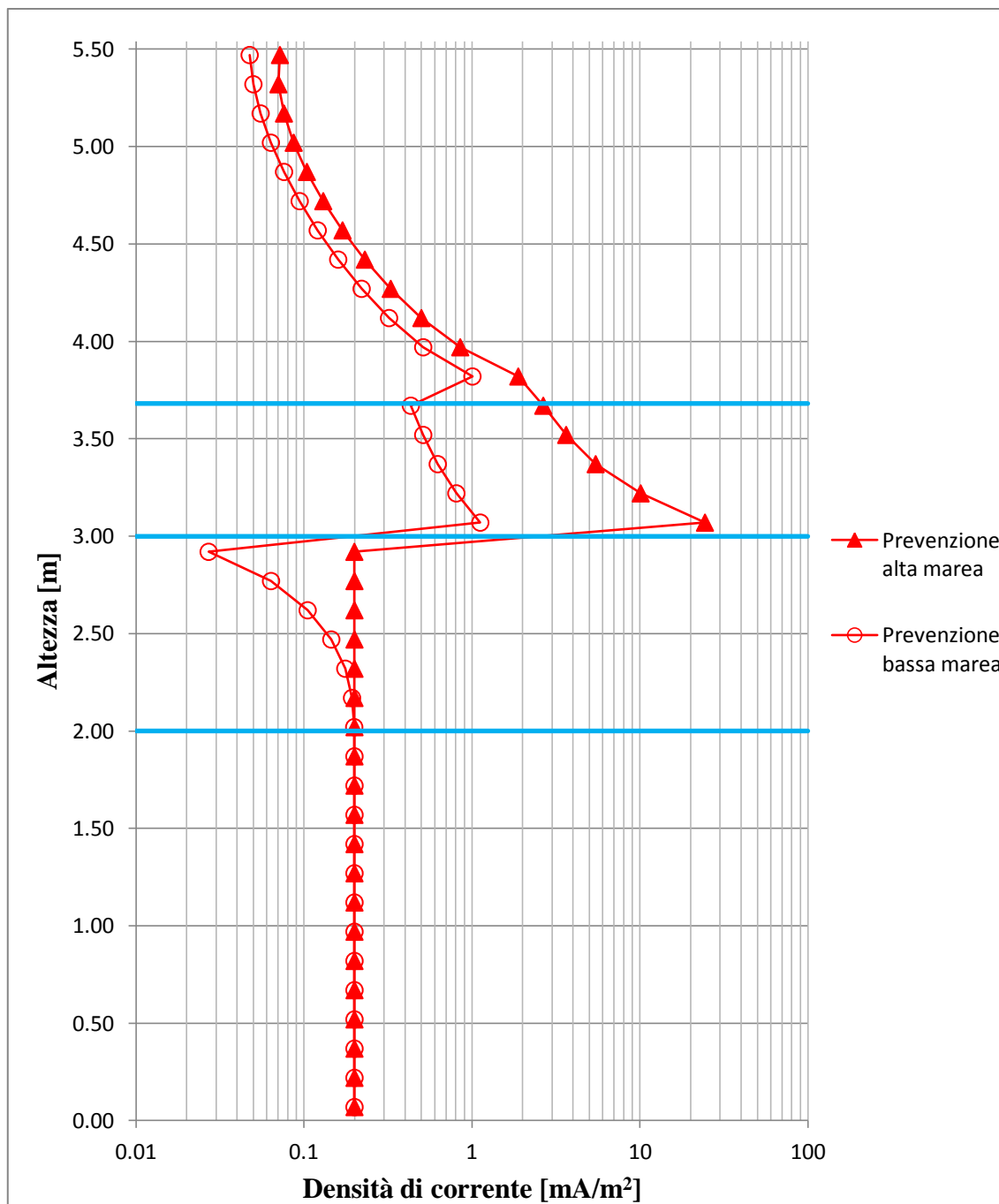


Fig. 3.36 - Densità di corrente sul lato bagnato della struttura parzialmente emersa con tutte le armature passive in prevenzione catodica con anodo di zinco in condizioni di alta e bassa marea.

Per analizzare l'efficacia del sistema di prevenzione si ricava tramite diagramma di Pedferri il tenore critico delle armature nelle varie zone di esposizione (considerando per ogni zona il caso più cautelativo) ed infine la capacità o meno del sistema di garantire una condizione di passività per tutta la vita della struttura; i risultati ottenuti sono riportati nella in tabella 3.9 dove si considerano 100 anni come la vita massima considerata per la struttura e si indica nella colonna “**vita utile**” gli anni indicativi per i quali viene garantita la prevenzione dalla corrosione dal sistema adottato.

Tab. 3.9 - Potenziale più elevato riscontrato per le armature nelle varie zone di esposizione con relativi tenore critico e vita utile stimabili.

Zona	Potenziale [mV (SCE)]	C _{crit} [% m _{cem}]	Vita utile [anni]
Spruzzi	-410	> 2	50
Maree	-480		100
Immerso	-980	immunità	100

Come si può notare, anche nelle condizioni più cautelative, ovvero considerando i valori di potenziale più elevati per ogni zona di esposizione relativi a condizioni di bassa marea, il sistema di prevenzione catodica è in grado di garantire una vita utile di almeno 50 anni per la zona degli spruzzi e di oltre 100 anni per il resto della struttura. Considerando le condizioni di alta marea, invece, la struttura può considerarsi protetta in ognuna delle sue zone di esposizione per una vita utile di almeno 100 anni in quanto i potenziali ottenuti sono più negativi in tutte le zone considerate, soprattutto in quella degli spruzzi dove il C_{crit} raggiunge valori così elevati (>2 %m_{cem}) da considerare le armature protette per almeno 50 anni.

Per quanto riguarda il dimensionamento del sistema di prevenzione, ovvero la definizione della massa dell'anodo necessaria per garantire il funzionamento per il lasso temporale prescelto (100 anni). Il modello in 2D utilizzato in queste simulazioni può rappresentare anche un modello 3D ottenibile per estrusione nella terza dimensione per una profondità di un metro. I valori di corrente erogati dall'anodo possono quindi essere visti come la corrente necessaria a un metro di profondità della struttura; le masse quindi qui ottenute sono da intendersi come la massa di anodo necessario a proteggere una struttura di larghezza e altezza pari a quelle del modello presentato in precedenza, e profondità pari a 1m. Per considerare anche la presenza delle armature longitudinali, non rappresentate nel modello bidimensionale, si può moltiplicare la corrente richiesta all'anodo per un fattore 2. Si riportano in tabella 3.10 i risultati ottenuti sia in condizioni di alta che di bassa marea. Come confronto si analizza la situazione utilizzando anche anodi in lega di alluminio che, nonostante siano in grado di operare una protezione del tutto equivalente (la differenza nel potenziale di funzionamento è solo 50 mV), hanno diversa capacità ed efficienza, oltre che una densità minore, come esposto in tabella 2.13.

Tab. 3.10 - Valori di corrente erogata dall'anodo, massa e volume dello stesso, necessaria per il mantenimento del sistema di prevenzione per 100 anni, per anodi in lega di alluminio e zinco.

Dato	Valore		Unità di Misura	Anodo
Marea	Alta	Bassa		
I_a	0,038	0,026	A/m	Zn
m_a	54,02	36,86	kg/m	
Vol_a	7600	5160	cm ³ /m	
I_a	0,042	0,028	A/m	Al
m_a	20,34	13,80	kg/m	
Vol_a	7530	5100	cm ³ /m	

Si ricorda come i risultati qui riportati siano da intendersi come ricavati per una sezione della struttura di lunghezza 1 m. Trascurando la caduta ohmica in direzione di tale dimensione è possibile utilizzare tali risultati per dimensionare la massa, e tramite il volume le conseguenti dimensioni, degli anodi da collocare ad ogni distanza specificata in modo da applicare la

prevenzione catodica su tale sezione della struttura. Dai risultati ottenuti sui due diversi tipi di anodi si evidenzia come l'ingombro dimensionale necessario sia del tutto equivalente, mentre la massa di anodo necessaria varia decisamente; per applicazioni come questa, dove il peso non è un fattore di vitale importanza, è evidente come la scelta debba essere dettata da fattori esclusivamente economici.

3.4.2 - Protezione catodica

Determinata la fattibilità e l'efficacia del sistema di prevenzione con anodo in lega di zinco si analizza la prestazione di un eventuale sistema di protezione ad anodi sacrificali. La situazione presentata riguarda il caso di struttura in cui si sia già innescata la corrosione, nello specifico il caso di struttura con un'armatura attiva nella zona degli spruzzi, a cui viene applicato un anodo sacrificale del medesimo tipo e nel medesimo modo descritto al punto precedente. Per l'interpretazione dei risultati esposti nelle figure 3.37-3.39 si considerino le medesime premesse esposte al paragrafo precedente.

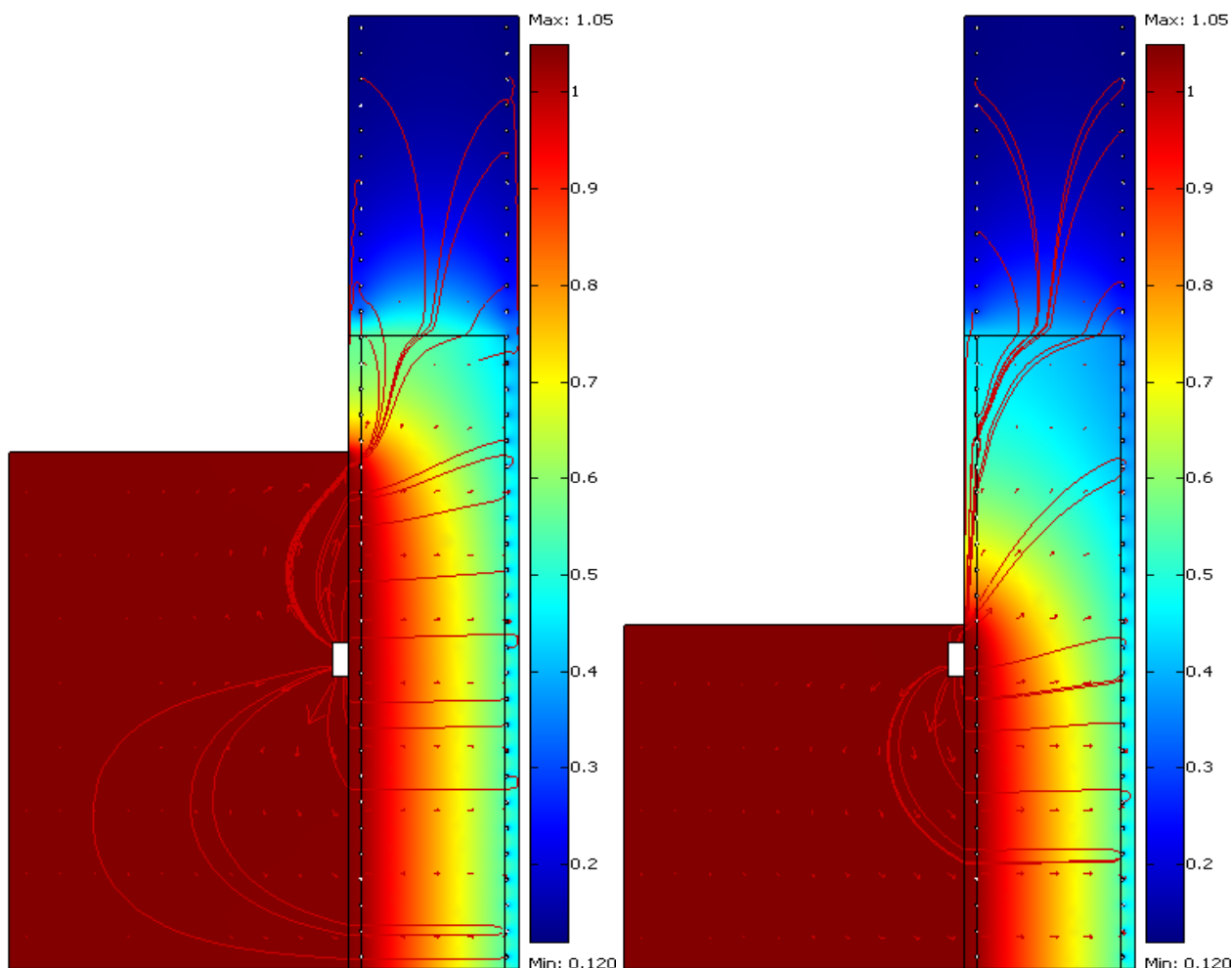


Fig. 3.37 - Distribuzione del potenziale [mV (SCE)] e linee di flusso della corrente nella struttura con una armatura attiva nella zona degli spruzzi in protezione catodica con anodo di zinco in condizione di alta e bassa marea.

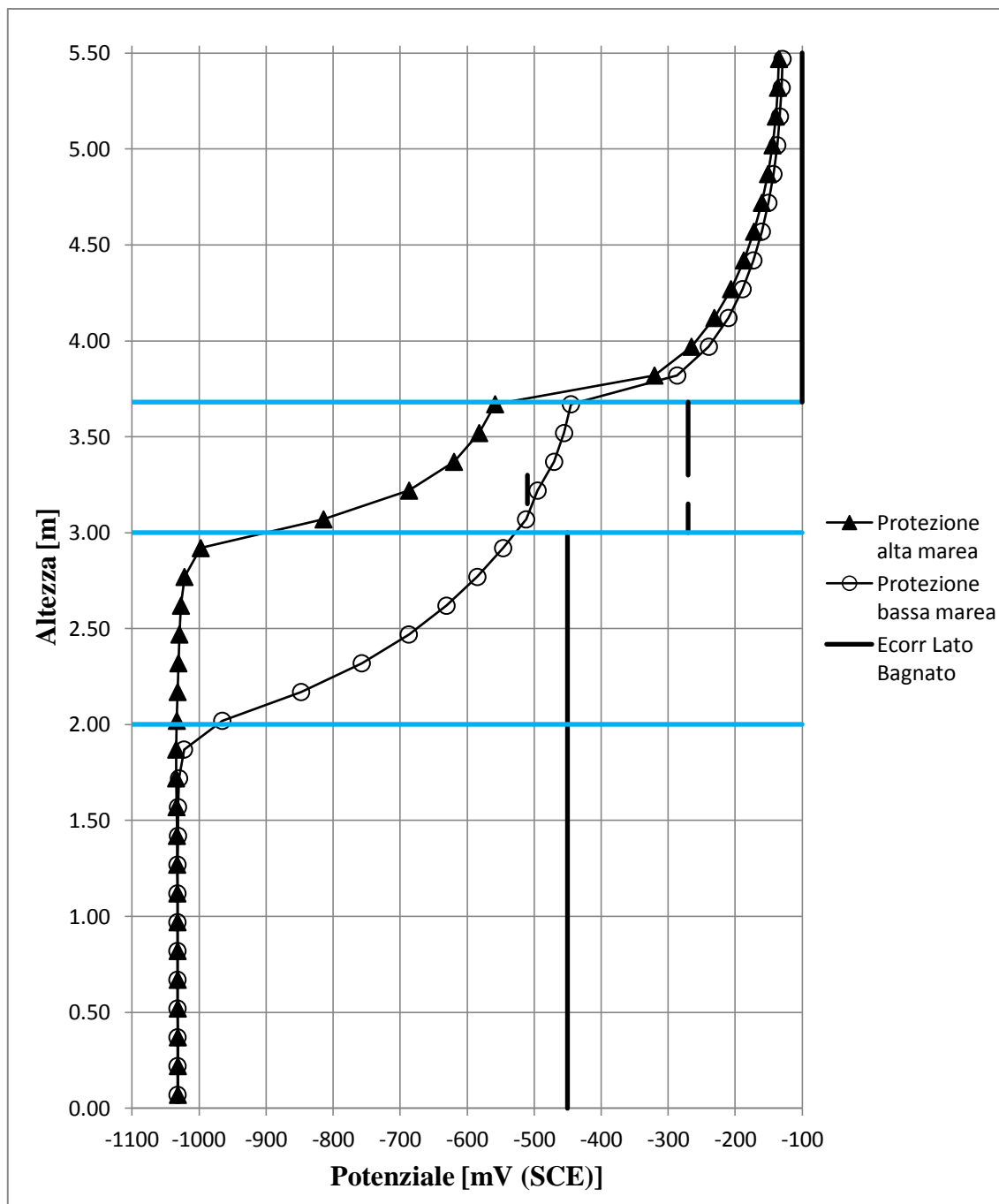


Fig. 3.38 - Potenziale sul lato bagnato della struttura parzialmente emersa con una armatura attiva nella zona degli spruzzi in protezione catodica con anodo di zinco e relativo potenziale di libera corrosione in condizioni di alta e bassa marea.

Dall'analisi dei risultati ottenuti si evidenzia come anche in questo caso il sistema di protezione sia in grado di garantire l'eliminazione degli effetti negativi dovuti alla presenza della macrocoppia con il lato asciutto e a polarizzare catodicamente tutte le armature passive, anche in misura maggiore di quanto possibile nel caso di prevenzione catodica (a causa della presenza dell'armatura attiva che concorre a proteggere le altre armature).

Si evidenzia però anche l'incapacità, in condizioni di bassa marea, di polarizzare catodicamente l'armatura in corrosione, come si può notare dal colore verde che la contrassegna in figura 3.39 infatti tale armatura si trova ad erogare una corrente anodica di $2,2 \text{ mA/m}^2$; da ciò si

evince come il sistema di protezione anodica non sia in grado di proteggere le zone già in corrosione nel caso estremo di bassa marea.

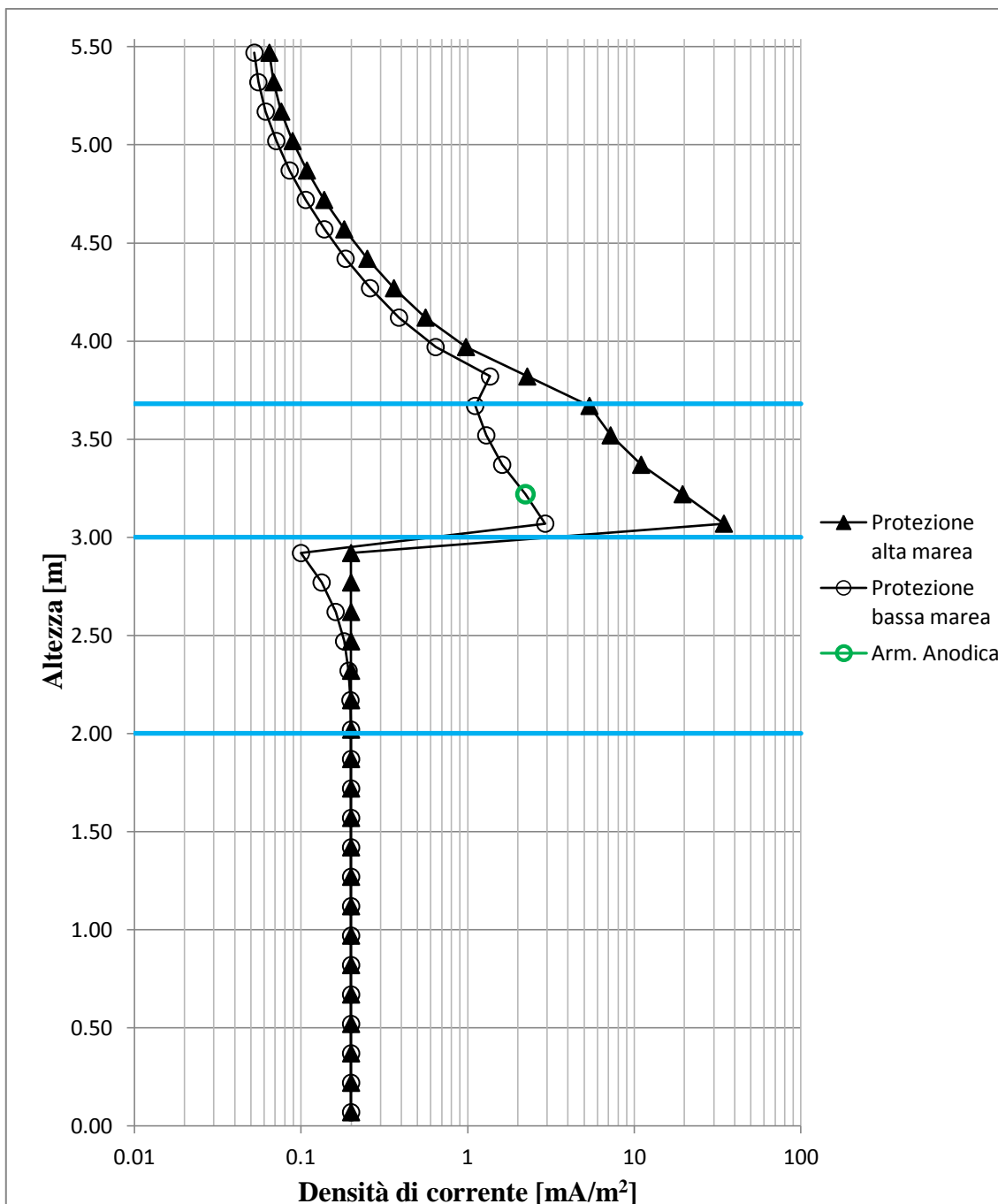


Fig. 3.39 - Densità di corrente sul lato bagnato della struttura parzialmente emersa con una armatura attiva nella zona degli spruzzi in protezione catodica con anodo di zinco in condizioni di alta e bassa marea.

Ulteriore prova di questa incapacità nella salvaguardia delle armature dalla corrosione della protezione catodica si trova andando a ricavare i tenori critici di cloruri relativi ai nuovi potenziali raggiunti; si noti come nel caso delle armature ancora passive il tenore critico venga ricavato partendo dal potenziale di pitting, mentre nel caso di armatura attiva il potenziale di interesse è da intendersi come potenziale di protezione. Come per il caso di prevenzione catodica si riportano i

risultati di interesse ricavati da analisi del diagramma di Pedefferri e dal confronto con il profilo dei cloruri nel tempo in tabella 3.11.

Tab. 3.11 - Potenziale massimo per le armature nelle varie zone di esposizione con relativi tenore critico e vita utile stimabili.

Zona	Potenziale [mV (SCE)]	C _{crit} [% m _{cem}]	Vita utile [anni]
Spruzzi	-470	già attiva	-
Maree	-550	>2	100
Immerso	-1020	immunità	100

Se nella zona immersa e delle maree il sistema è in grado di instaurare un effetto preventivo sulla possibilità di corrosione, nella zona degli spruzzi, dove un'armatura si è già innescata, il sistema è incapace di fornire alcuna protezione, determinando un tenore critico già ampiamente raggiunto al momento di installazione del sistema di protezione. Anche considerando il caso meno cautelativo di alta marea, il tenore critico è stimabile a 1,2 % m_{cem}, valore superiore ma ancora incapace di garantire una vita utile soddisfacente. Il sistema quindi non può considerarsi efficace. È però da notare come, pur non garantendo la protezione dell'armatura, il sistema sia in grado di diminuire nettamente l'entità della sua velocità di corrosione, determinando una variazione significativa della densità di corrente anodica da 27 mA/m² a 2,2 mA/m². Data l'incapacità del sistema di garantire la protezione si trascurano le considerazioni sul dimensionamento degli anodi sacrificali.

3.5 - Analisi di sensitività

Durante la ricerca bibliografica dei parametri di input per lo sviluppo dei modelli in alcuni casi si è riscontrata una certa variabilità nonché incertezza nella loro determinazione in un unico valore condiviso. Inoltre si è verificato come alcuni parametri siano di notevole importanza ai fini dello studio evolutivo della struttura in esame. Per tali motivi si procede ad un'analisi di sensitività su tali parametri per poterne osservare l'influenza sui risultati ottenibili dallo studio effettuato.

3.5.1 - Definizione dei parametri di interesse

Di seguito si riporta l'elenco dei parametri elettrochimici di interesse con relativa giustificazione sulla decisione se indagare o meno la loro influenza.

- ✓ **Resistività elettrica del calcestruzzo**: i valori di resistività sono stati ripresi dal lavoro precedentemente effettuato [4] e trovano ampia giustificazione e con i dati trovati in bibliografia [4,36,43]. Inoltre nella tesi precedente si è compiuta un'analisi di sensitività accurata, che ha portato alla conclusione che tale parametro non influenza significativamente i risultati ottenuti. Per questo motivo si trascura tale dato per la seguente analisi.

- ✓ β_a : a riguardo della pendenza anodica delle curve di polarizzazione considerate in questo lavoro l'analisi di sensitività precedentemente svolta [4] rivela una influenza significativa sull'intero processo, tuttavia la stessa analisi e la ricerca bibliografica hanno portato alla luce anche una variabilità minima di tale parametro (paragrafo 2.2.2.3) e questo implica una capacità di influenzare i risultati ridotta. Per questo motivo non si investiga tale parametro.
- ✓ E_{corr} : per quanto riguarda i potenziali di libera corrosione si deduce dalle simulazioni precedenti come il potenziale dell'armatura attiva nella zona immersa (-800 mV (SCE)) abbia una notevole influenza sul risultato finale data la sua elevata capacità di polarizzare le altre armature e la posizione favorevole alla diffusione della corrente (zona a diretto contatto con l'acqua di mare). Inoltre tale dato di input, utilizzato nel lavoro precedente [4], viene usato per simulare una condizione di perenne immersione con scarsa presenza di ossigeno e quindi risulta essere piuttosto basso rispetto ad altri relativi ad acciaio attivo in calcestruzzo saturo. Quindi si studia la sua influenza portandolo a valori più elevati (-700 e -650 mV (SCE)) in modo da "traslare" verso valori più positivi la curva di polarizzazione e studiare il suo effetto sui risultati ottenibili.
- ✓ β_c : tale parametro risulta avere una grande influenza sul processo corrosivo [4] e a seguito della ricerca in letteratura si vede come esso sia soggetto ad una elevata variabilità (paragrafo 2.2.2.1). Per questi motivi si indaga anche questo parametro considerando i valori estremi dell'intervallo di variabilità (-100 e -300 mV/dec) [33-36].
- ✓ i_{corr} : osservando la corrente di libera corrosione nelle diverse condizioni considerate si nota come quello assegnato all'armatura attiva nella zona immersa sia di grande importanza sul processo elettrochimico. Tale valore risulta essere piuttosto basso in quanto fa riferimento ad una condizione di immersione profonda con basso tenore di ossigeno [4]. Perciò si fa variare tale dato di input aumentandolo al valore massimo del range di variabilità trovato (paragrafo 2.2.2.3) pari a 3 mA/m² [19,33], che consente di modificare la curva di polarizzazione e ottenere un aumento di circa un ordine di grandezza. I dati riferiti a questo parametro per le armature in altre condizioni elettrochimiche non presentano variabilità significativa e perciò non vengono indagati.

Per poter studiare questi parametri in una situazione comune l'analisi va effettuata su di un unico modello che li contenga tutti. Il primo modello studiato che rispetti tale condizione, e che viene quindi utilizzato per l'analisi di sensitività, risulta essere quello riferito alla struttura con una armatura attiva nella zona degli spruzzi e una nella zona immersa (paragrafo 3.5.2). Inoltre si prenderà in considerazione solo la condizione di alta marea in quanto l'analisi di sensitività su tale parametro è già stata effettuata nelle simulazioni precedenti. Si utilizza un modello rappresentante una situazione con propagazione della corrosione in corso anche perchè per il caso passivo vi è maggiore sicurezza sui dati di input e una circolazione di corrente molto bassa, che rende l'effetto della variazione dei parametri trascurabile. In tabella 3.12 si riportano i dati presi in esame e i valori su cui vengono fatti variare, evidenziando i dati originali.

Tab. 3.12 - Valori studiati per i dati presi in considerazione per l'analisi di sensitività.

Dato	Variabilità			Unità di Misura
E_{corr}	-800	-700	-650	mV (SCE)
β_c	-100	-160	-300	mV/dec
i_{corr}	0.2	3		mA/m ²

3.5.2 - Potenziale di libera corrosione dell'acciaio attivo in zona bagnata (E_{corr})

Nei grafici in figura 3.40-3.41 il metodo di esposizione per il potenziale e la densità di corrente delle armature nei vari casi studiati è il medesimo usato per i risultati esposti ai paragrafi precedenti. In tabella 3.13 si riportano i risultati ottenuti per potenziale e densità di corrente sulle armature attive nella zona immersa e degli spruzzi, e quelle passive degli spruzzi (le maggiormente interessate dallo scambio di corrente).

Tab. 3.13 - Valori o intervalli di valori per potenziale e densità di corrente sulle armature in varie zone di esposizione e condizione elettrochimiche al variare del parametro di studio.

E_{corr} mV (SCE)	Immersione Attiva		Spruzzi Attiva		Spruzzi Passive	
	mV (SCE)	mA/m ²	mV (SCE)	mA/m ²	mV (SCE)	mA/m ²
-800	-605	80	-475	7	-480/-420	0,8/2
-700	-520	54	-460	13	-440/-400	0,6/1,1
-650	-475	42	-450	17	-425/-390	0,5/0,8

Dall'analisi dei risultati si vede come all'aumentare del potenziale di libera corrosione (traslando quindi l'intera curva di polarizzazione verso potenziali più positivi) la capacità dell'armatura attiva nella zona immersa di polarizzare catodicamente le restanti armature diminuisce nettamente.

In particolare passando da $E_{corr} = -800$ mV (SCE) a -700 mV (SCE) si può osservare come la zona immersa e delle muree si portino a potenziali molto prossimi a quelli di libera corrosione per le armature passive (-450 mV (SCE)), determinando quindi un annullamento reciproco tra la macrocoppia dovuta alla presenza delle armature nel lato asciutto e quella dovuta alla presenza dell'armatura attiva nella zona immersa. Salendo ulteriormente a un potenziale di -650 mV (SCE) il potenziale della parte a contatto con acqua di mare si porta a potenziali prossimi a -420 mV (SCE), e quindi le armature nella zona immersa e delle muree non risultano più polarizzate catodicamente, ma assumono comportamento anodico dovuto alla macrocoppia tra i due lati della parete. Tale effetto si evidenzia anche osservando le densità di corrente circolanti nella struttura, dove con colore verde sono indicate le armature caratterizzate da densità di corrente anodica. Per il caso con potenziale -700 mV (SCE) la densità di corrente dovuta alle macrocoppie è nulla, in quanto l'effetto delle due macrocoppie agenti si annulla a vicenda e l'armatura rimane al suo potenziale di libera corrosione (-450 mV (SCE)). Per quanto riguarda la zona degli spruzzi si noti come gli effetti siano molto meno marcati, sebbene il potenziale aumenti all'aumentare del parametro in analisi (tabella 3.13). La densità di corrente erogata dall'armatura attiva nella zona degli spruzzi subisce invece un aumento all'aumentare del potenziale di libera corrosione dell'armatura attiva localizzata nella zona degli spruzzi, passando da un minimo di 7 mA/m² nel caso con $E_{corr} = -800$ mV (SCE) a un massimo di 17 mA/m² per il caso con $E_{corr} = -650$ mV (SCE). Il comportamento dell'armatura attiva nella zona immersa è invece inverso, con una diminuzione della densità di corrente erogata da

un massimo di 80 mA/m^2 a un minimo di 42 mA/m^2 , che giustifica l'aumento nella zona degli spruzzi (diminuendo la capacità di erogazione dell'armatura attiva nella zona immersa, le altre armature devono soddisfare la richiesta delle armature agenti da catodo nel lato asciutto della parete).

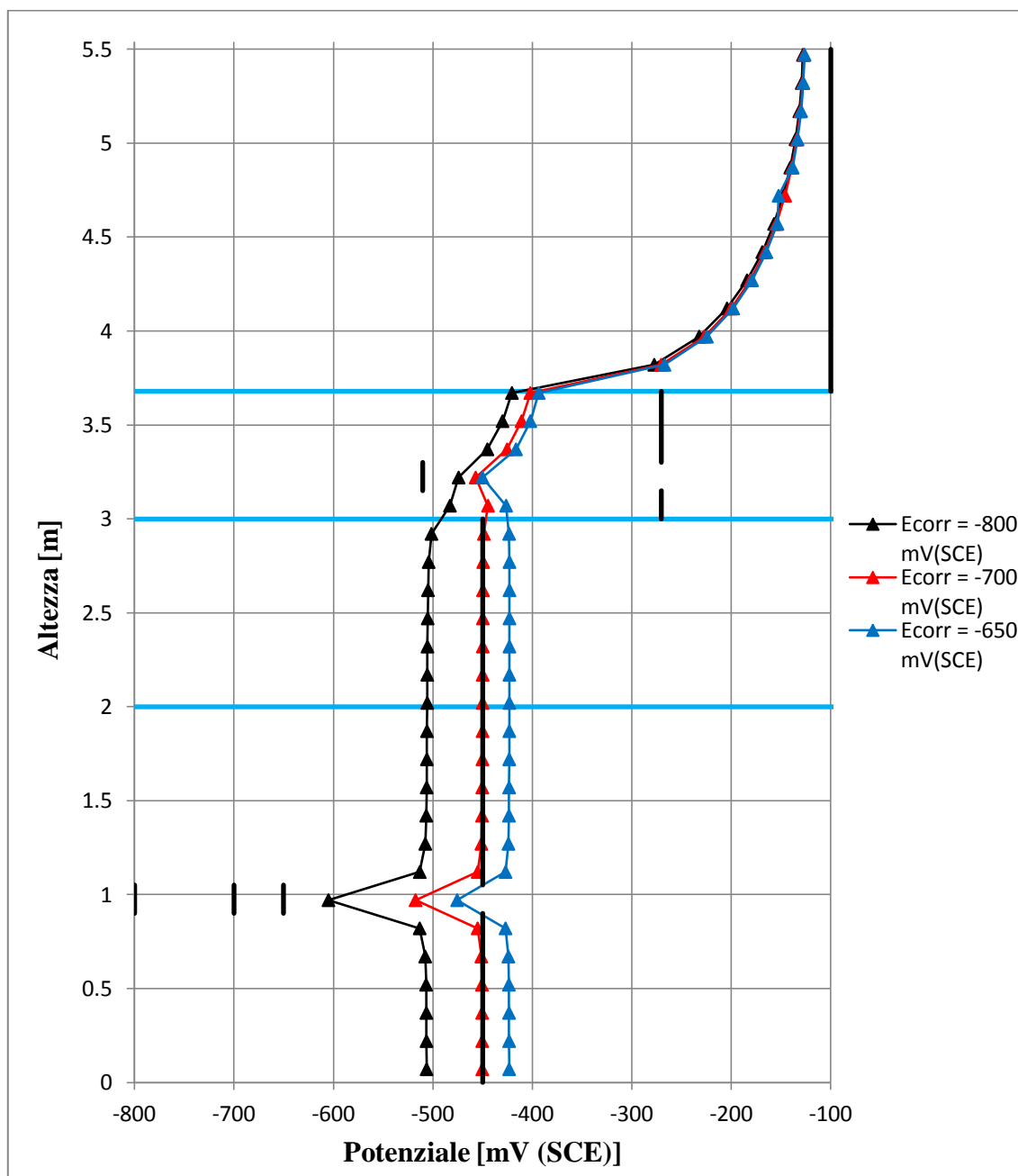


Fig. 3.40 - Potenziale sul lato bagnato della struttura parzialmente emersa con una armatura attiva nella zona degli spruzzi e una nella zona immersa e relativo potenziale di libera corrosione al variare del potenziale di libera corrosione E_{corr} dell'armatura nella zona immersa.

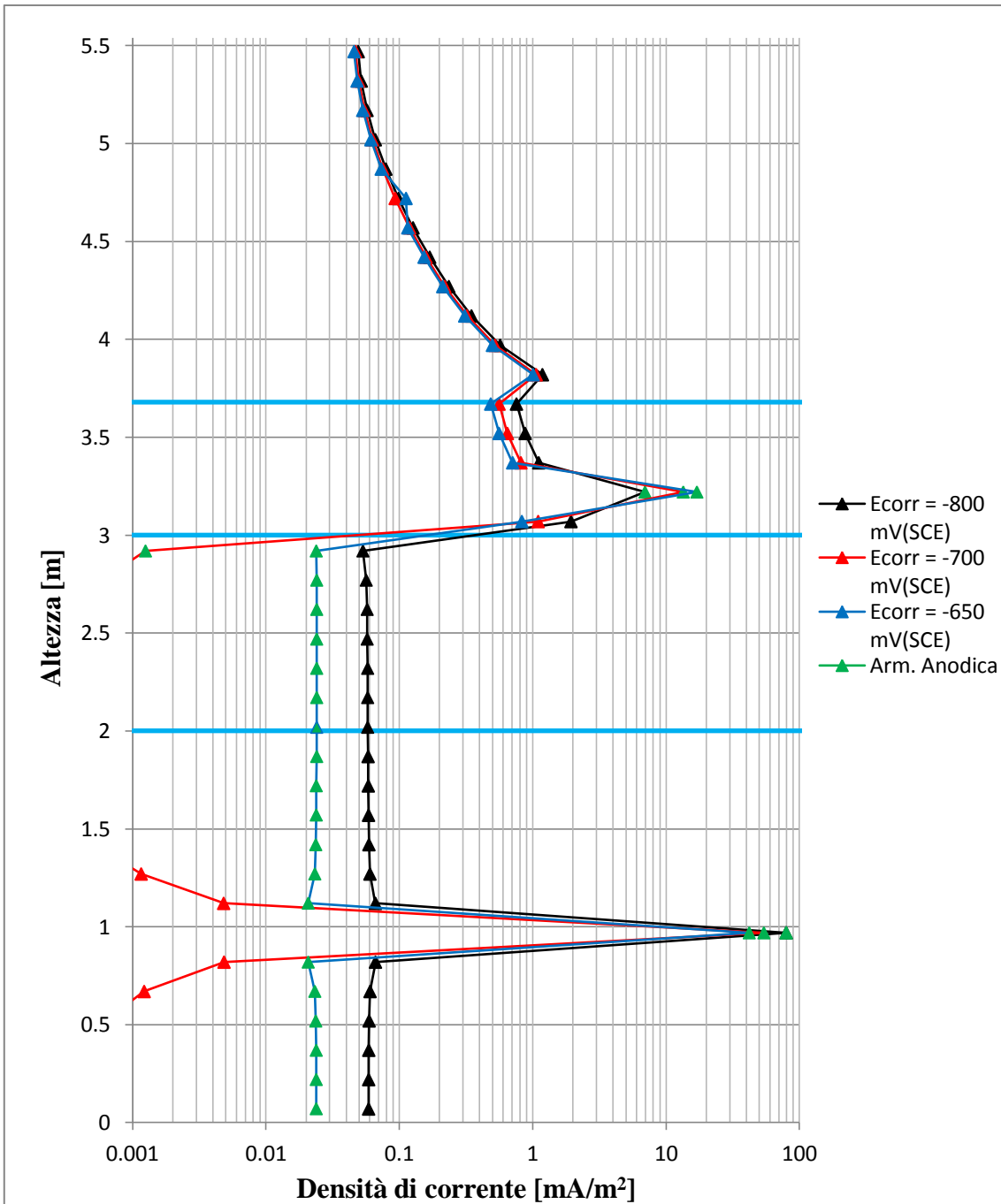


Fig. 3.41 - Densità di corrente sul lato bagnato della struttura parzialmente emersa con una armatura attiva nella zona degli spruzzi e una nella zona immersa al variare del potenziale di libera corrosione E_{corr} dell'armatura nella zona immersa.

3.5.3 - Pendenza della curva catodica (β_c)

Anche per l'analisi di questo parametro si utilizza la modalità di rappresentazione grafica (figure 3.42-3.43) utilizzata al paragrafo precedente. In tabella 3.14 si riportano anche i valori di potenziale e densità di corrente nelle tre diverse situazioni per le solite armature analizzate.

Tab. 3.14 - Valori o intervalli di valori per potenziale e densità di corrente sulle armature in varie zone di esposizione e condizione elettrochimiche al variare del parametro di studio.

β_c mV/dec	Immersione Attiva		Spruzzi Attiva		Spruzzi Passive	
	mV (SCE)	mA/m ²	mV (SCE)	mA/m ²	mV (SCE)	mA/m ²
-100	-600	100	-450	15	-450/-370	1/5
-160	-605	80	-475	7	-480/-420	0,8/2
-300	-620	50	-520	1	-540/-490	0,4/0,7

All'aumentare della pendenza si può osservare come l'intera struttura si porti a potenziali minori dato che l'acciaio risulta più polarizzabile catodicamente, e questo effetto si traduce anche sulla densità di corrente che si riduce. Osservando i dati ottenuti si può notare come la riduzione di corrente sia più marcata per l'armatura attiva nella zona immersa, nonostante il potenziale vari meno rispetto alle altre armature (figure 3.42 e 3.43). Questo è dovuto al fatto che abbassando il potenziale di funzionamento di tutte le armature della struttura diminuisce la richiesta globale di corrente da parte delle armature polarizzate catodicamente, ma dato che in tale situazione l'armatura attiva nella zona immersa è quella che fornisce quasi tutta la corrente necessaria al sistema la densità di corrente da essa erogata viene a ridursi sensibilmente, passando da circa 100 mA/m² fino a circa dimezzarsi.

Un altro risultato riguardante l'armatura attiva della zona degli spruzzi è che aumentando la pendenza catodica il suo comportamento cambia passando da una situazione di corrosione elevata (15 mA/m² erogata) fino ad una in cui l'armatura risulta essere protetta dall'armatura attiva immersa in quanto il senso della corrente scambiata sulla sua superficie cambia passando a circa 1 mA/m² in senso catodico. Tale cambiamento nel comportamento dell'armatura si può osservare anche dal potenziale che passa da una condizione di polarizzazione anodica rispetto a quello di libera corrosione (-450 mV (SCE)) a una di lieve polarizzazione catodica (-520 mV (SCE)).

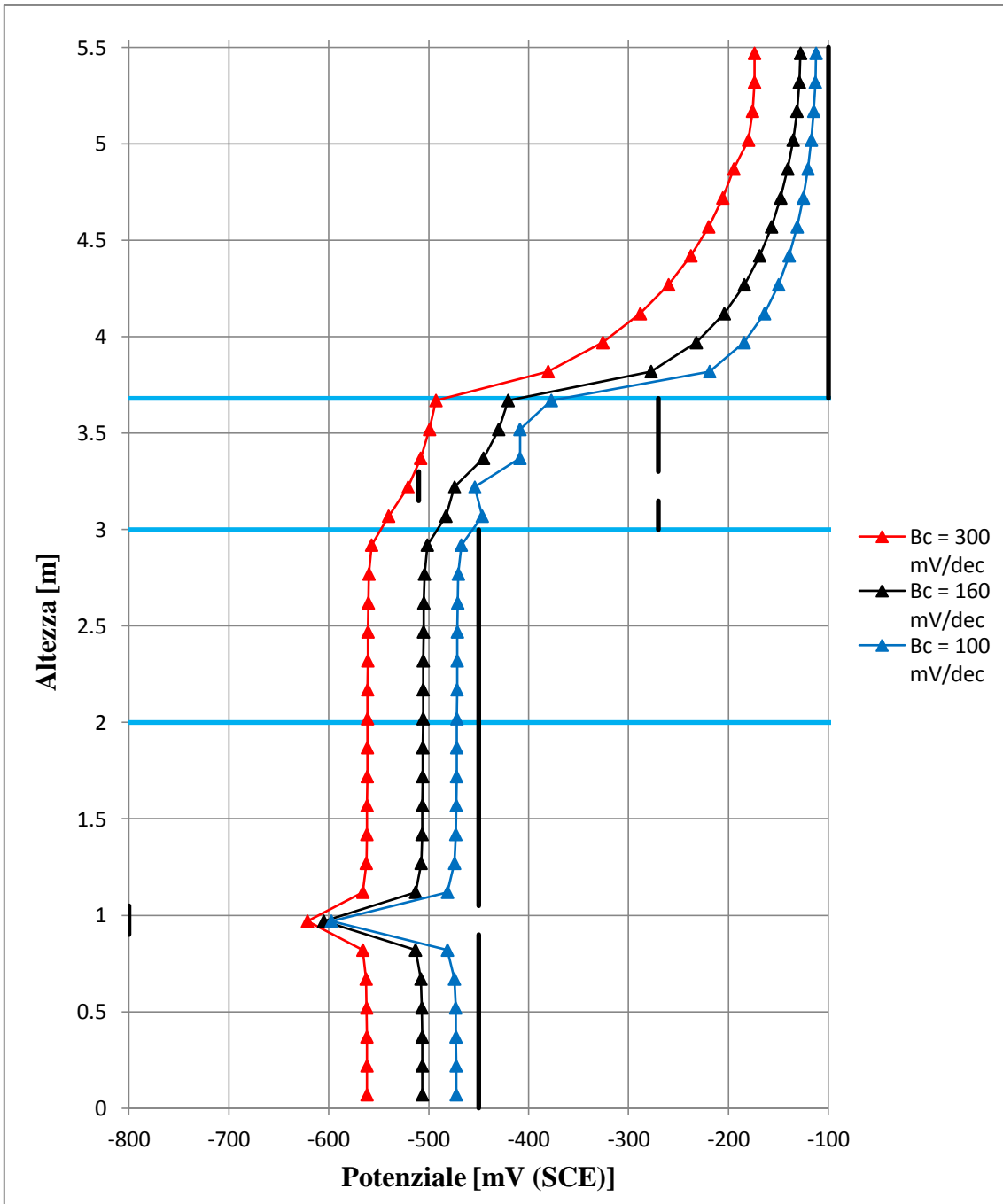


Fig. 3.42 - Potenziale sul lato bagnato della struttura parzialmente emersa con una armatura attiva nella zona degli spruzzi e una nella zona immersa e relativo potenziale di libera corrosione al variare della pendenza catodica β_c .

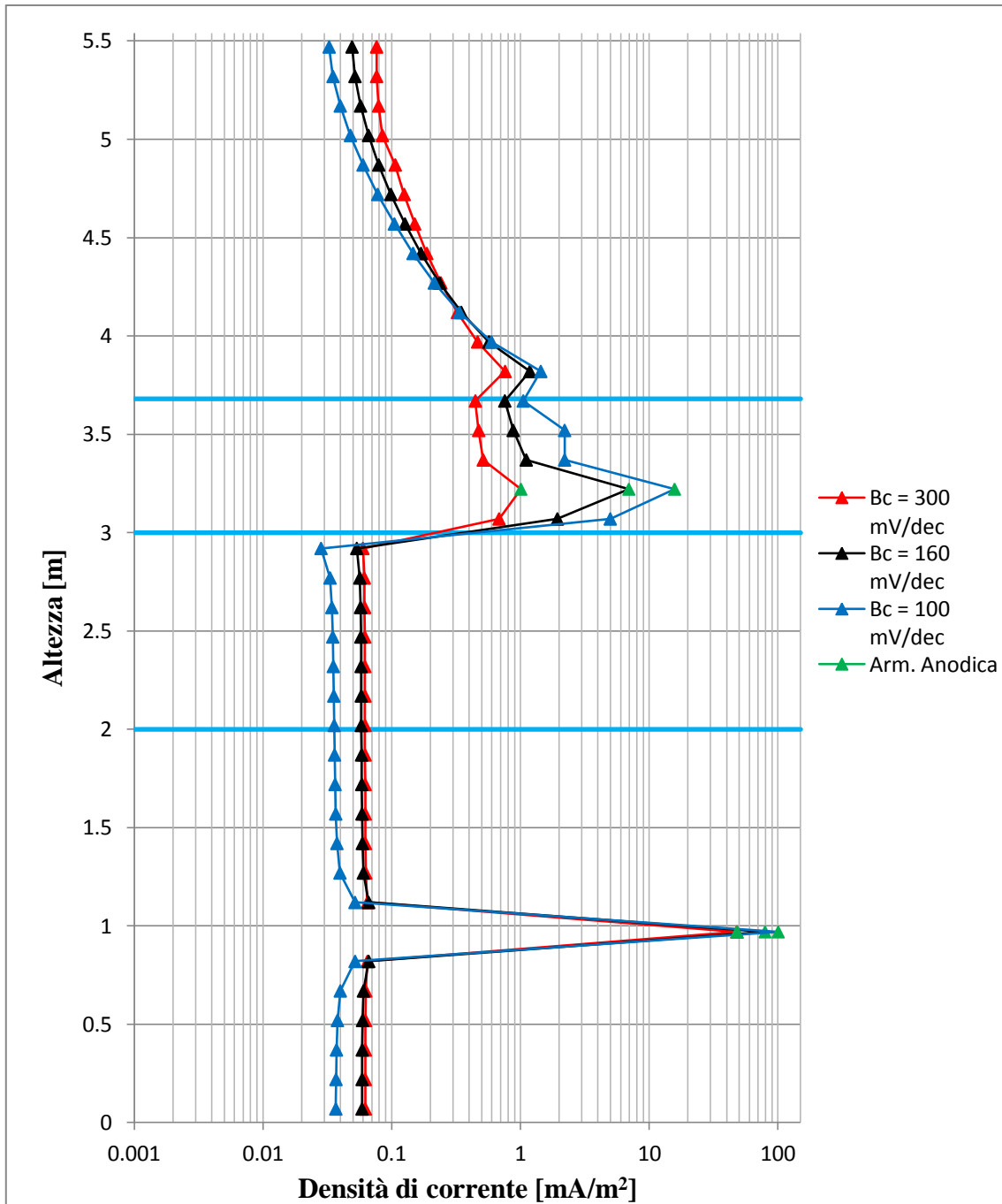


Fig. 3.43 - Densità di corrente della struttura parzialmente emersa sul lato bagnato con una armatura attiva nella zona degli spruzzi e una nella zona immersa al variare della pendenza catodica β_c .

3.5.4 - Densità di corrente di corrosione dell'acciaio attivo in zona bagnata (i_{corr})

Come ultimo parametro in esame si prende in considerazione l'influenza della corrente di libera corrosione per l'acciaio attivo nella zona immersa, con i risultati di tale studio riportati nei grafici in figura 3.44 e 3.45. Variare la densità di corrente di libera corrosione per l'acciaio attivo in questa zona, dove si ipotizza un controllo diffusivo sulla corrosione, equivale a variare la stessa corrente limite di diffusione, tale variazione coinvolge anche le armature passive che presentano medesima corrente limite di diffusione. In tabella 3.15 si riporta la tabella riassuntiva dei risultati ottenuti per le armature prese in esame.

Tab. 3.15 - Valori o intervalli di valori per potenziale e densità di corrente sulle armature in varie zone di esposizione e condizione elettrochimiche al variare del parametro di studio.

i_{corr} mA/m ²	Immessa Attiva		Spruzzi Attiva		Spruzzi Passive	
	mV (SCE)	mA/m ²	mV (SCE)	mA/m ²	mV (SCE)	mA/m ²
0,2	-605	80	-475	7	-480/-420	0,8/2
3	-660	100	-490	3,7	-510/-430	0,9/2,7

Si evidenzia come una variazione pur significativa del parametro in analisi (più di un ordine di grandezza), non determini significativi cambiamenti nel potenziale delle armature in alcuna delle zone di esposizione di interesse. In particolare si notano cambiamenti nella sola zona immersa con variazioni inferiori a 50 mV.

Per quanto riguarda le correnti, la densità di corrente richiesta dalle armature passive nella zona immersa e delle maree aumenta, in seguito proprio alla maggiore corrente limite di ossigeno sulle armature. In senso assoluto però la densità di corrente rimane modesta, passando da meno di 0,1 mA/m² a poco più di 0,2 mA/m², e corrispondentemente la variazione della densità di corrente dell'armatura attiva nella zona immersa aumenta in maniera moderata passando da 80 a 100 mA/m².

La densità di corrente anodica erogata dall'armatura attiva nella zona degli spruzzi diminuisce in quanto la richiesta da parte delle armature passive viene soddisfatta dall'aumento della densità di corrente dell'armatura attiva nella zona immersa, essa infatti diminuisce il proprio valore passando da 7 mA/m² a circa 3,7 mA/m².

In questo caso la significatività del parametro è minore seppur non trascurabile, in particolare non tanto per il potenziale, quanto per la densità di corrente anodica nella zona interessata da un aumento della corrente di corrosione (e quindi della corrente di diffusione di ossigeno), determinando quindi una maggiore velocità di corrosione sulle armature attive in tale zona. Se rapportati alla variazione del parametro di input (più di un ordine di grandezza), tali variazioni risultano essere modeste rispetto a quelle indotte dagli altri parametri analizzati.

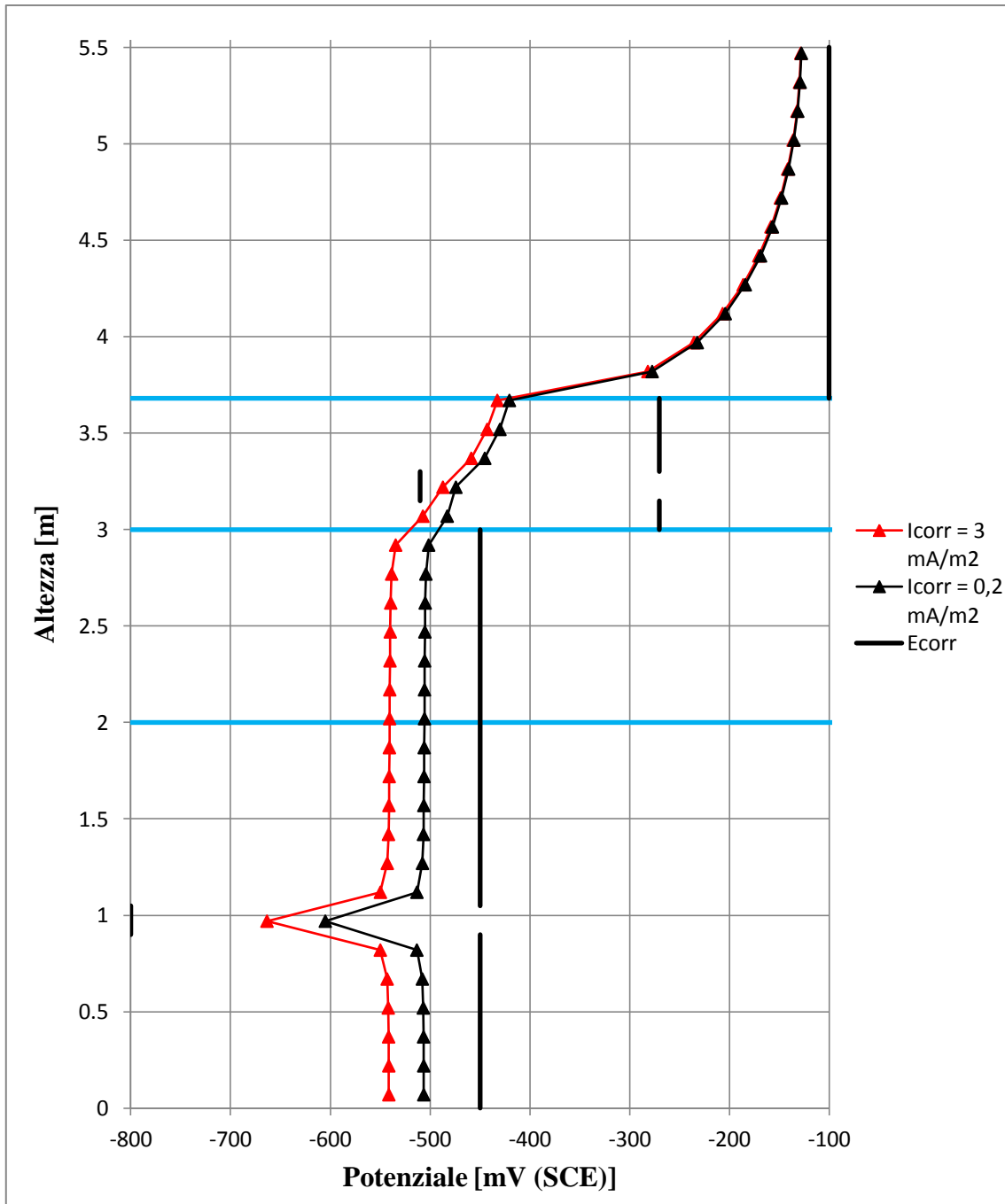


Fig. 3.44 - Potenziale sul lato bagnato della struttura parzialmente emersa con una armatura attiva nella zona degli spruzzi e una nella zona immersa e relativo potenziale di libera corrosione al variare della densità di corrente di libera corrosione i_{corr} dell'armatura nella zona immersa.

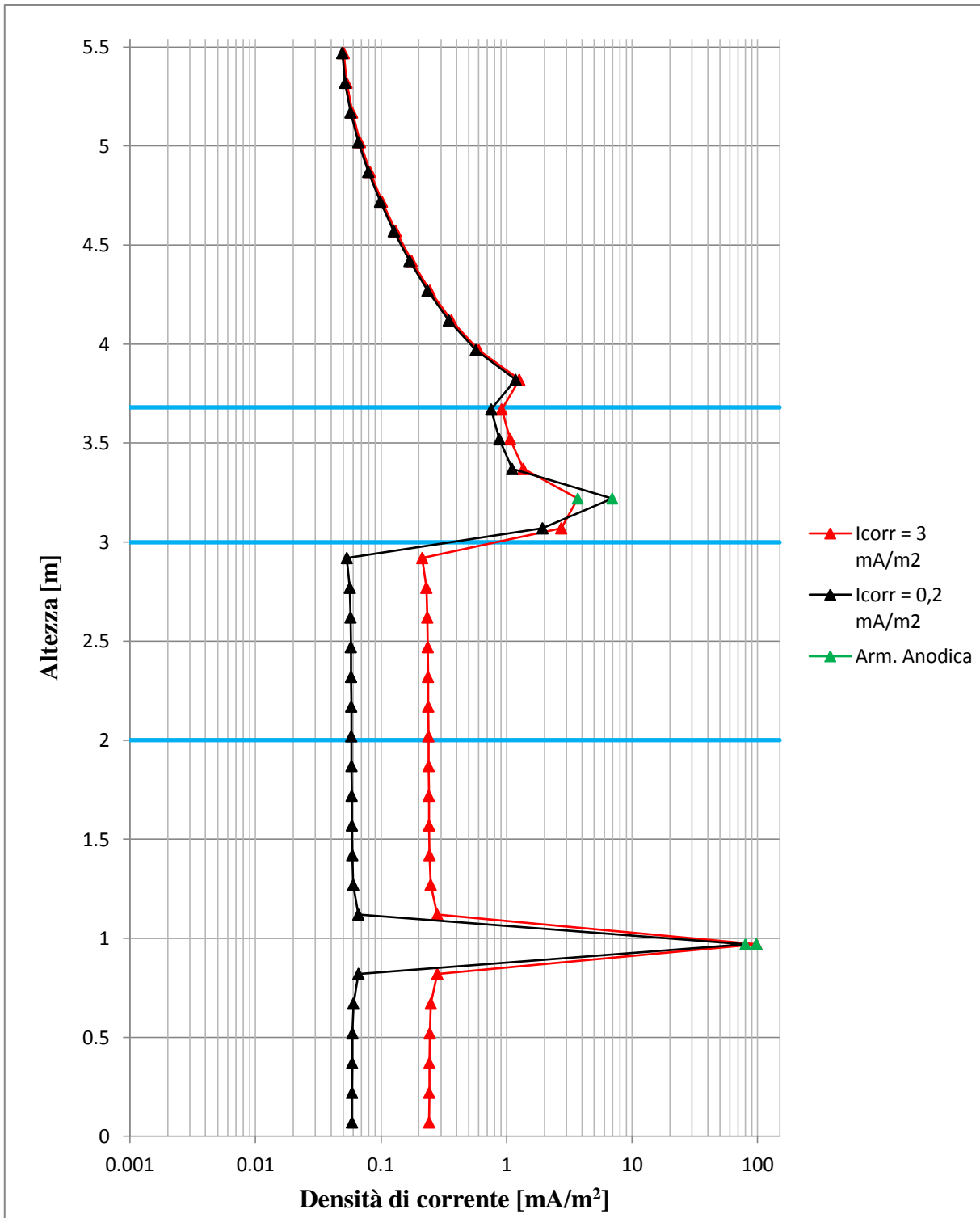


Fig. 3.45 - Densità di corrente sul lato bagnato della struttura parzialmente emersa con una armatura attiva nella zona degli spruzzi e una nella zona immersa al variare della densità di corrente di libera corrosione i_{corr} dell'armatura nella zona immersa.

Capitolo 4

Discussione dei risultati

La vita di servizio delle strutture in calcestruzzo armato esposte in ambienti marini è determinata dall'innescò e dalla successiva propagazione della corrosione delle armature, indotta dalla penetrazione dei cloruri nel calcestruzzo che le ricopre (copriferro). Diversi modelli sono stati proposti per lo studio dell'evoluzione temporale della corrosione in funzione delle diverse zone di esposizione (parte sommersa, zona degli spruzzi, etc.). Tuttavia, sono disponibili pochi studi sull'avanzamento della corrosione nelle strutture sommerse e cave. In questo caso, la presenza di zone a diversa umidità in una parete in calcestruzzo determinano condizioni elettrochimiche diverse sulle armature, con conseguente possibile formazione di macrocoppie. Queste macrocoppie inducono fenomeni di polarizzazione sulle armature che possono avere effetti notevoli sull'innescò e sulla propagazione della corrosione e, quindi, sulla vita di servizio dell'opera. La necessità di garantire in sede di progetto la vita nominale richiesta dalle normative attuali (NTC 2008) richiede la possibilità ai progettisti di prevedere l'evoluzione temporale della corrosione.

I risultati ottenuti dalle simulazioni numeriche hanno permesso di analizzare il ruolo delle macrocoppie sulle condizioni di corrosione delle armature d'acciaio in una struttura cava a contatto con acqua di mare e parzialmente emersa partendo da dati di input, reperiti in letteratura, riferibili a un calcestruzzo con cemento Portland e rapporto $a/c = 0,4$. Tale scelta è stata dettata dalla volontà di sviluppare una metodologia di studio del fenomeno delle macrocoppie e dei loro effetti sulla corrosione. In questo capitolo i risultati precedentemente esposti sono discussi con particolare attenzione sull'effetto delle macrocoppie sui fenomeni dell'innescò e della propagazione della corrosione da cloruri sulle armature. Viene anche evidenziato il ruolo dei diversi fattori nel processo corrosivo, in particolare nel paragrafo 4.1 si analizzano le condizioni del calcestruzzo necessarie per l'instaurazione della macrocoppia tra le armature sul lato esposto al mare e quelle sul lato interno della struttura. Nel successivo paragrafo si analizzano gli effetti di tale macrocoppia sull'evoluzione temporale della corrosione durante la vita di servizio di un'opera (paragrafo 4.2). Infine si valuta l'efficacia di sistemi di prevenzione catodica o di protezione catodica per il controllo del fenomeno corrosivo (paragrafo 4.3).

4.1 - Trasporto di umidità e cloruri nel calcestruzzo

Una struttura cava esposta ad un ambiente marino subisce nel tempo delle variazioni di umidità e di contenuto di cloruri che hanno un ruolo molto importante sul comportamento elettrochimico delle armature. In seguito alle fasi di presa e indurimento che avvengono durante la stagionatura, il calcestruzzo si trova in condizioni di saturazione (a causa dell'umidità necessaria per la sua maturazione) e di assenza di cloruri, successivamente allo scasso e all'esposizione ambientale, le superfici a contatto con l'atmosfera subiscono un progressivo asciugamento, mentre quelle a contatto con il mare rimarranno sature. Inoltre i cloruri penetreranno attraverso la strutture a contatto con l'acqua di mare, con gli spruzzi o con l'aerosol marino.

Lo studio del trasporto di umidità e cloruri è necessario per stabilire le condizioni elettrochimiche delle armature nelle varie zone di esposizione, e dunque determinare la possibilità dell'instaurazione di macrocoppie e il loro effetto sull'innesco e propagazione del fenomeno corrosivo. Tale possibilità è dipendente dalle condizioni ambientali (umidità esterna, presenza di vento) e geometriche (posizione delle armature nella parete) della struttura.

Il processo di asciugamento della parete in calcestruzzo è stato suddiviso in due fasi principali; la prima descrive l'asciugamento della superficie a contatto con l'aria e si esaurisce nelle prime ore di vita della struttura (0,5 ore per il caso qui analizzato, tempo coerente con le osservazioni sperimentali [48-50]). La seconda analizza l'asciugamento in profondità nella struttura fino al raggiungimento delle condizioni stazionarie (tra 5 e 10 anni).

L'influenza dello spessore della parete, analizzata nel paragrafo 3.1.1.3, si rivela importante, non tanto per le modalità di trasporto dell'umidità all'interno del calcestruzzo, ma piuttosto per la possibilità di esporre le armature inglobate nel calcestruzzo ad ambienti diversi a seconda della loro posizione all'interno della struttura. Considerando uno spessore di corpi ferro costante di 60 mm, dai risultati ottenuti (figure 3.4-3.5), si osserva, al diminuire dello spessore della parete, una accelerazione nell'asciugamento della struttura, con tempi che vanno da circa 5 anni per la stabilizzazione nel caso di parete di 0,64 m di spessore a un tempo compreso tra 5 e 10 anni con uno spessore di 1 m. Per quanto riguarda il profilo di umidità stazionario, lo spessore non influenza la forma del profilo (figura 3.6), mentre la posizione relativa delle armature all'interno della parete ricopre un ruolo fondamentale. Rappresentando infatti in figura 4.1 i valori di umidità ottenuti in condizioni stazionarie alla profondità delle armature in funzione del rapporto tra lo spessore del copriferro e lo spessore della parete (si riportano a titolo di esempio i risultati relativi alla zona degli spruzzi), si conclude che il grado di saturazione del calcestruzzo a contatto con le armature cresce al crescere del rapporto copriferro/spessore (per spessori compresi tra 0,64 e 1 m).

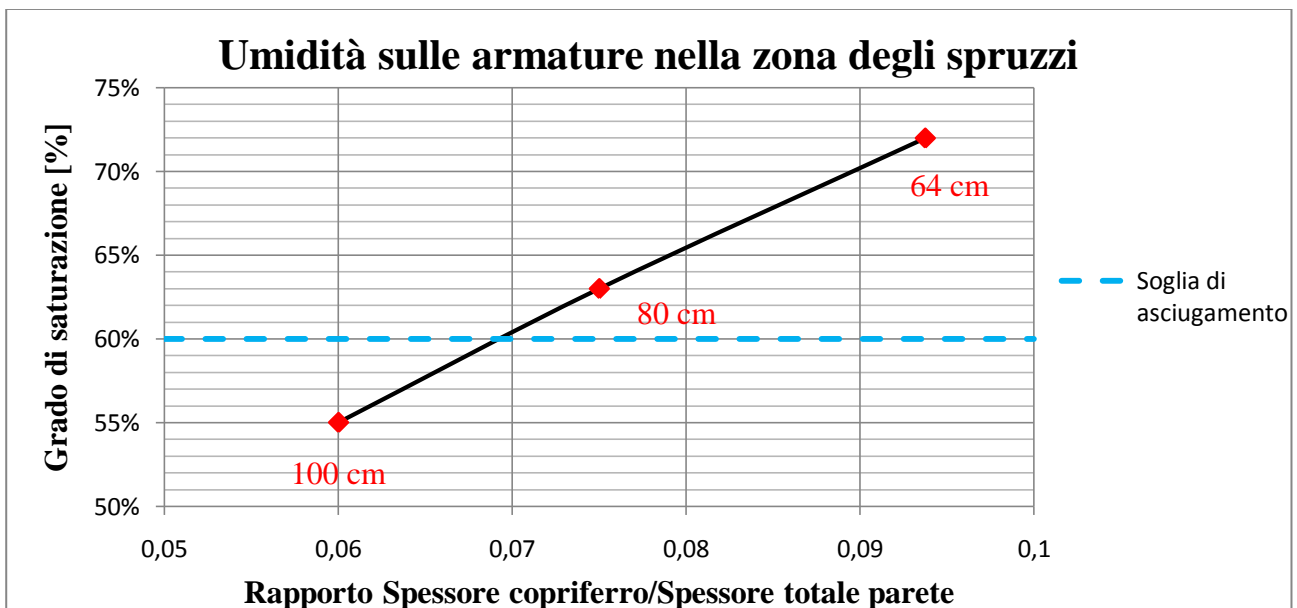


Fig. 4.1 - Grado di saturazione alla profondità delle armature sul lato asciutto in funzione del rapporto copriferro/spessore totale della parete.

Da questa analisi si deduce che le armature sul lato esposto all'aria si trovano inglobate in un calcestruzzo sempre più umido quanto più aumenta lo spessore del corpi ferro in proporzione

rispetto allo spessore della parete. Confrontando i risultati ottenuti con il limite di grado di saturazione del 60%, al di sotto del quale si è considerato il calcestruzzo non più saturo (paragrafo 3.1.3), si conclude che la condizione di esposizione delle armature ad ambiente asciutto ed aerato che porta all'instaurazione di condizioni di umidità tali rendere apprezzabili le differenze di condizioni elettrochimiche tra le due maglie opposte di armature (paragrafo 1.4), si ottengono per rapporti copriferro/spessore inferiori a 0,07 (figura 4.1). Tale valore assume il ruolo di rapporto "di soglia", al di sotto del quale una determinata parete in calcestruzzo armato può presentare al suo interno due condizioni nettamente diverse a cui vengono esposte le armature (una asciutta e una satura d'acqua). Tale risultato è fondamentale per lo studio della possibile instaurazione di una macrocoppia in strutture esposte a due ambienti esterni diversi, in quanto determina se le maglie opposte di armature possono assumere due potenziali diversi a causa della loro permanenza in calcestruzzo con grado di saturazione differenti.

Oltre al trasporto di umidità anche la penetrazione dei cloruri nel tempo all'interno del calcestruzzo è importante in quanto i cloruri sono causa dell'innesco della corrosione per rottura localizzata del film di passività una volta raggiunta una concentrazione sufficiente sulle armature, definita tenore critico (C_{crit}) (paragrafo 1.2). Il tempo impiegato dai cloruri a raggiungere sulle armature tale concentrazione critica viene definito tempo di innesco. Il tenore critico dipende da numerosi parametri (potenziale, esposizione ambientale, condizione superficiale dell'acciaio, etc...) e presenta dunque elevata variabilità, anche perché la corrosione da cloruri risulta essere un fenomeno statistico.

In questo lavoro di tesi si è considerato l'importante ruolo del potenziale che assumono le armature nel dato ambiente per la determinazione del tenore critico di cloruri, in quanto esso risente delle variazioni di molti parametri (umidità, contenuto di ossigeno, pH dell'ambiente, etc...) ed è di facile misurazione sperimentale. Tale approccio viene utilizzato nel "diagramma di Pedefferri" (paragrafo 1.2.2) che permette di stabilire se una data situazione sia più o meno critica di altre. In futuro tale diagramma qualitativo potrà essere completato attraverso la raccolta di dati sperimentali di modo da considerare la variabilità statistica del tenore critico rispetto al potenziale.

Inoltre assumendo valido il C_{crit} , associato ad un determinato potenziale, e il contenuto di cloruri sulle armature in funzione del tempo (entrambi forti assunzioni in quanto dipendenti da numerose variabili), è possibile una stima indicativa del tempo di innesco (figura 3.16). Nonostante l'incertezza sui tenori critici di cloruri, in questo lavoro si è mostrato come la conoscenza di tali valori critici e delle tempistiche di ingresso dei cloruri nel calcestruzzo possa consentire di fare previsioni sulle condizioni di corrosione delle armature, e quindi sui fenomeni di degrado che può subire una struttura in calcestruzzo armato a contatto con acqua di mare e la loro possibile evoluzione durante la vita di servizio.

4.2 - Innesco e propagazione della corrosione

Analizzando i risultati esposti nei paragrafi 3.2 e 3.3 si possono dedurre le principali conseguenze che la presenza di macrocoppie comporta nell'evoluzione temporale della corrosione a partire da una situazione in cui tutte le armature sono passive.

4.2.1 - Innesco della corrosione

I dati forniti dalle simulazioni sulla struttura allo stato passivo, illustrati nel paragrafo 3.2.1 e 3.2.2, mostrano in prima istanza l'effetto della macrocoppia tra armature inglobate in calcestruzzo saturo e armature inglobate in calcestruzzo asciutto e come essa faccia variare il potenziale, e quindi tenore critico di cloruri, nelle diverse zone. Infatti, considerando l'influenza del potenziale, la struttura si porta a un unico valore di circa -140 mV (SCE) sui due lati della struttura, con una trascurabile caduta ohmica tra il lato bagnato e asciutto, dovuta sia alla buona conducibilità del calcestruzzo saturo, sia alla bassa densità di corrente di passività ($0,1$ mA/m²). Essendo il potenziale il medesimo su tutto il lato esposto al mare (ad eccezione della zona emersa), anche il tenore critico stimato, attraverso il diagramma di Pedferri, è comune a tutte le zone di esposizione ($0,6$ % m_{cem}), quindi il parametro principale da cui dipende il tempo di innesco è la velocità di penetrazione dei cloruri nelle diverse zone (figura 3.16). Dunque la macrocoppia ha un effetto di riduzione del tempo di innesco (figura 3.16) a causa di tale abbassamento del tenore critico. Sebbene tale effetto sia di difficile quantificazione, esso porta a rischio di corrosione anche zone solitamente non critiche (grazie alla scarsità di apporto di ossigeno) come quella immersa, che vede una variazione del potenziale da -450 mV (SCE) a -140 mV (SCE) e quindi del tenore critico da un valore di 2 % m_{cem} circa a $0,6$ % m_{cem} . Di conseguenza la zona passa da una ipotizzabile assenza di innesco della corrosione per 100 anni a un tempo di innesco di soli 10 anni (anche considerando uno spessore di copriferro elevato di 6 cm). Inoltre, la macrocoppia, ha un effetto aggravante anche in zone già critiche come quella degli spruzzi, nella quale è più probabile che avvenga il primo innesco della corrosione, determinando una variazione del potenziale da -270 mV (SCE) a -140 mV (SCE) e quindi del tenore critico da $1,4$ % m_{cem} a $0,6$ % m_{cem} , che comporta una diminuzione di 13 anni del tempo d'innesco stimabile, passando da 20 anni in assenza di macrocoppia a 7 anni.

Si deduce anche che la zona emergente dal mare e asciutta non è in grado di influenzare il comportamento elettrochimico delle altre zone. Esse infatti non solo si portano ad un potenziale comune (grazie all'elevata conducibilità dell'acqua di mare), come osservabile in figura 3.15, ma presentano anche un valore (circa -140 mV (SCE)) del tutto simile a quello ottenuto considerando singolarmente la zona immersa (figura 3.10). Tale scarsa influenza deriva sia dall'elevata resistività del calcestruzzo asciutto che dalla bassa capacità delle armature passive eroganti di soddisfare la richiesta del resto delle armature (paragrafo 2.2.2).

4.2.2 - Propagazione della corrosione

Una volta innescata la corrosione, oltre alla macrocoppia tra lato bagnato e asciutto della parete, risulta necessario tenere conto della presenza di una o più armature attive nella struttura, in particolare dalle simulazioni illustrate nel paragrafo 3.3 si osserva che nei casi considerati si assiste agli effetti contrastanti di polarizzazione anodica e catodica che le armature passive subiscono a causa, rispettivamente, della macrocoppia con le armature sul lato asciutto e delle armature attive sul lato bagnato. Il risultato dell'interazione tra questi due effetti è osservabile fin dall'innesco della prima armatura nella zona degli spruzzi (paragrafo 3.3.1) dove confrontando il potenziale delle armature nelle zone delle maree e immersa prima (-140 mV(SCE)) e dopo l'innesco (-325 mV (SCE)) si nota l'effetto di polarizzazione catodica da parte dell'armatura attiva.

Tale risultato non porta le armature nelle zone delle maree e immersa ad essere polarizzate catodicamente rispetto al potenziale di libera corrosione (che è pari a -450 mV (SCE)), come avviene invece per quelle della zona degli spruzzi (figura 3.23), ma riduce l'effetto negativo della macrocoppia con le armature sul lato asciutto, abbassando il loro potenziale di 185 mV rispetto alla situazione precedente, in cui tutte le armature sono passive. Ciò porta quindi il sistema ad una situazione di polarizzazione sempre anodica, ma di minore entità rispetto a quella in assenza dell'armatura attiva. Tale effetto di polarizzazione catodica delle armature ancora passive viene garantito dall'armatura attiva che tuttavia, fungendo da anodo, accelera la sua velocità di corrosione erogando valori elevati di densità di corrente (32 mA/m² in condizioni di alta marea e 28 mA/m² in condizioni di bassa marea). Tale elevata densità di corrente erogata dall'armatura attiva è dovuta in massima parte all'accoppiamento con le armature passive sul lato asciutto e solo in minima parte all'accoppiamento con quelle passive sul lato bagnato. Infatti, mentre le armature sul lato bagnato presentano un limite alla densità di corrente catodica (dovuto allo scarso apporto di ossigeno) pari a $0,2$ mA/m², le armature sul lato asciutto e aerato possono invece ricevere alte densità di corrente, grazie all'elevato apporto di ossigeno, che nel caso di singola armatura attiva nella zona degli spruzzi ammonta a 1 mA/m² circa.

Il miglioramento delle condizioni di corrosione delle armature passive si può osservare anche sul diagramma di Pedferri (figura 3.12) in quanto l'abbassamento del potenziale comporta un aumento del tenore critico di cloruri delle armature ancora passive (che si trovano in campo di passività imperfetta). Esso passa infatti, analizzando cautelativamente il caso in condizioni di bassa marea (potenziali più elevati), da $0,6$ %m_{cem}, in presenza della sola macrocoppia con le armature sul lato asciutto, a $1,4$ %m_{cem} per le armature nella zona delle maree e immersa, mentre raggiunge il 2 %m_{cem} per le armature passive nella zona degli spruzzi.

Ricavando quindi dei tempi di innesco indicativi per le restanti armature passive nelle varie zone si ottengono due possibili scenari di evoluzione futura della corrosione con tempi di innesco simili e stimabili in circa 50 anni: uno di innesco delle altre armature nella zona degli spruzzi e l'altro di innesco di un'armatura nella zona immersa. Simulando entrambe le situazioni e analizzandone l'evoluzione futura si giunge ad una condizione finale identica per entrambe in cui si ha la corrosione di tutte le armature nella zona degli spruzzi e di una nella zona immersa.

In figura 4.2 si riporta a titolo di esempio il valore medio del potenziale delle armature nelle singole zone di esposizione in condizioni di bassa marea nelle varie zone di esposizione rispetto al tempo considerando solo una di queste due possibili evoluzioni temporali: instaurazione della macrocoppia tra i lati della parete ($t_1 \approx 5$ anni), innesco prima di una ($t_2 \approx 7$ anni) e poi tutte le armature nella zona degli spruzzi ($t_3 \approx 50$ anni), ed infine innesco di un'armatura nella zona immersa ($t_4 \approx 60$ anni). Gli effetti contrastanti delle macrocoppie si osservano in tutti i casi analizzati proseguendo l'evoluzione temporale della corrosione, e si deduce che aumentando il numero delle armature attive, aumenta anche la polarizzazione catodica che subiscono le armature ancora passive, anche se non proporzionalmente. In particolare passando da un'armatura attiva a tutte e 3 le armature attive nella zona degli spruzzi, per il caso cautelativo di bassa marea la polarizzazione per la zona delle maree passa da un intervallo $+90/+180$ mV a $+40/+160$ mV, e per la zona immersa da $+180$ mV a $+160$ mV. L'attivazione di una armatura nella zona immersa provoca invece una polarizzazione tale da prevalere sulla polarizzazione anodica dovuta alla macrocoppia con le armature sul lato asciutto (paragrafo 3.3.2 e 3.3.4), ponendo le restanti armature ancora passive in condizione di relativa protezione dal fenomeno corrosivo, determinando in

condizioni di bassa marea una polarizzazione per le armature nella zona immersa di -90 mV e per le armature nella zona delle maree un intervallo $+60/+0$ mV.

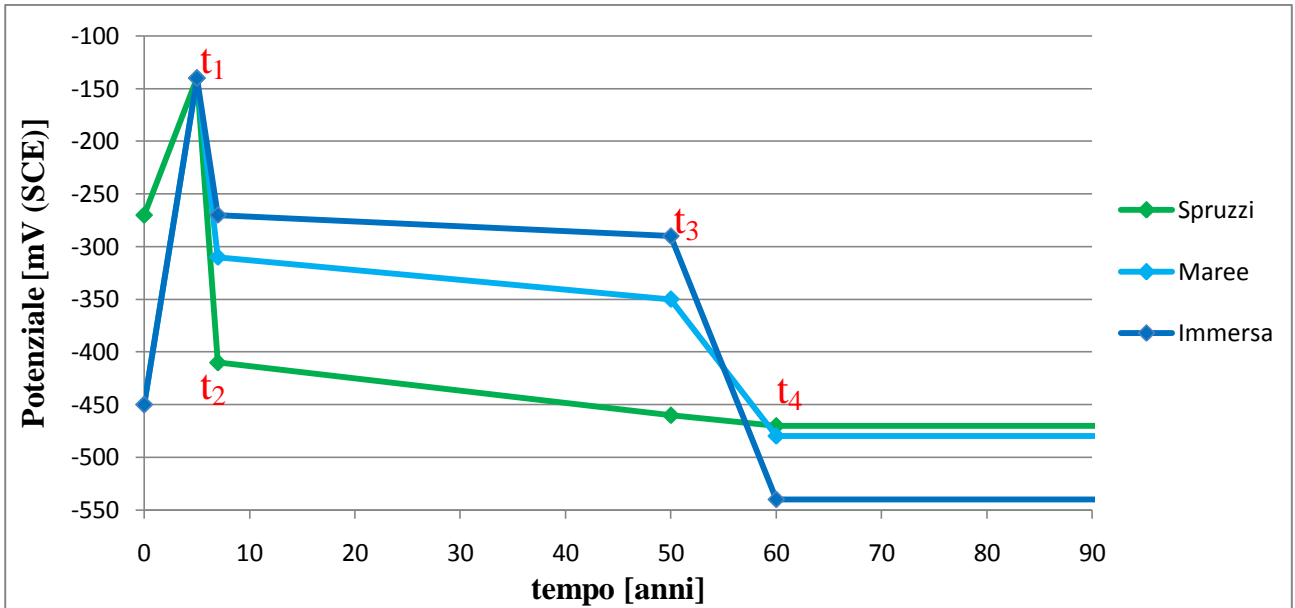


Fig. 4.2 - Valore medio del potenziale delle armature sul lato bagnato nelle diverse zone di esposizione in funzione del tempo e relativi tempi di inizio dei diversi fenomeni agenti: t_1 innesco della macrocoppia, t_2 innesco della prima armatura nella zona degli spruzzi, t_3 innesco delle restanti armature nella zona degli spruzzi e t_4 innesco di un'armatura nella zona immersa.

Il funzionamento anodico delle armature attive comporta però un'elevata densità di corrente erogata (ad esempio nel caso di struttura con tutte le armature nella zona degli spruzzi attive e una attiva nella zona immersa, in condizioni di bassa marea, si hanno valori di circa 7 mA/m^2 per le prime e 80 mA/m^2 per la seconda), dovuta principalmente all'elevata richiesta di corrente catodica da parte delle armature passive sul lato asciutto (circa 2 mA/m^2). Le armature che si sono precedentemente attivate fungono da anodo sacrificiale per quelle ancora passive.

Lo stesso effetto protettivo può essere osservato anche in termini di tenori critici medi stimati per le armature nelle diverse zone di esposizione nelle diverse condizioni elettrochimiche analizzate (figura 4.3) e ricavati in condizioni di bassa marea per la stessa evoluzione temporale rappresentata in figura 4.2. Si noti l'effetto peggiorativo dovuto all'instaurazione della macrocoppia tra i lati della struttura ($t \approx 5$ anni) rispetto alle condizioni di libera corrosione ($t \approx 0$ anni). Aumentando poi il numero di armature attive la polarizzazione catodica che subiscono le armature ancora passive aumenta, causando un aumento della quantità di cloruri necessaria per innescare la corrosione su di esse confermando l'azione protettiva della polarizzazione catodica. Per tempi superiori a 5 anni (innesco della macrocoppia) si osserva in figura 4.3 un andamento sempre crescente del tenore critico nelle diverse zone di esposizione, arrivando a valori superiori a $2 \% m_{cem}$ per le armature ancora passive nelle zone delle maree e immersa. Tale condizione viene tuttavia raggiunta solo quando alcune zone della struttura si trovano in condizioni di degrado avanzato (zona degli spruzzi).

In conclusione è possibile affermare che l'innesco della corrosione delle armature porta a compensare la polarizzazione anodica dovuta alla macrocoppia con le armature sul lato asciutto. Con l'attivazione delle armature nella zona degli spruzzi tale compensazione non è sufficiente a

polarizzare catodicamente le restanti armature passive sul lato bagnato (paragrafi 3.3.1 e 3.3.3), mentre nel caso di attivazione di una qualsiasi armatura nella zona immersa l'effetto di polarizzazione catodica prevale su quella anodica indotta dalla macrocoppia con le armature sul lato asciutto portando le armature passive in condizioni di polarizzazione catodica rispetto al rispettivo potenziale di libera corrosione (paragrafo 3.3.2 e 3.3.4) e quindi in condizioni, almeno parziali, di protezione.

Si può anche notare che la presenza della macrocoppia con le armature sul lato asciutto provoca un significativo aumento (rispetto alla condizione di sua assenza) della velocità di corrosione delle armature attive, in quanto esse devono fornire corrente non solo alle armature sul lato bagnato (la cui massima corrente catodica ricevibile è limitata da un basso apporto di ossigeno), ma anche a quelle sul lato asciutto, che possono ricevere densità di corrente molto più elevate a causa della maggiore quantità di ossigeno in grado di raggiungere tali armature.

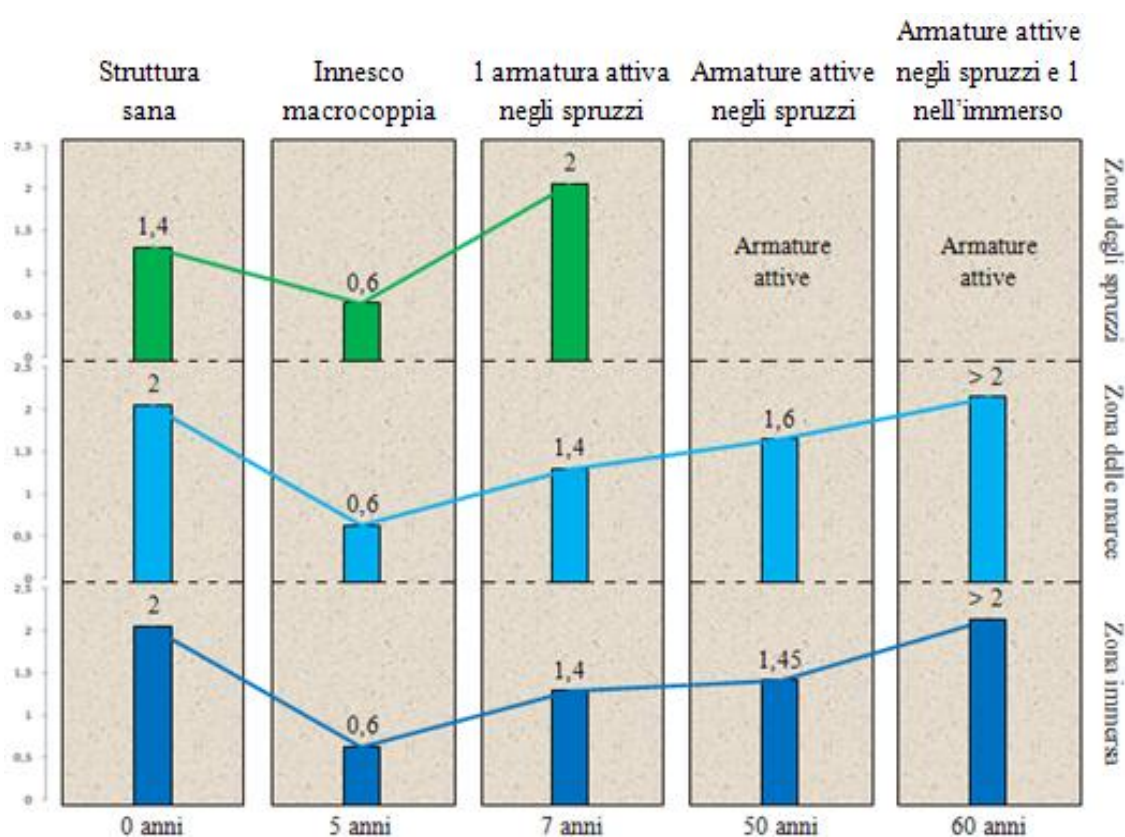


Fig. 4.3 - Andamento del tenore critico di cloruri medio [%m_{cem}] per le armature ancora passive nella varie zone di esposizione rispetto al tempo, in condizioni di bassa marea seguendo una possibile evoluzione della corrosione nella struttura.

Nell'analisi dell'influenza delle macrocoppie sulla corrosione si deduce anche il ruolo centrale giocato dall'acqua di mare, che permette di estendere o ridurre l'azione delle armature attive grazie alla bassa resistenza esercitata sulla corrente di macrocoppia in circolazione. L'alternanza tra le condizioni di alta e bassa marea fa variare notevolmente il comportamento delle armature nelle diverse zone della struttura. Ad esempio per quanto riguarda la situazione in cui la corrosione avviene nella zona degli spruzzi (fuori dal contatto diretto con l'acqua di mare), l'azione di polarizzazione catodica durante l'alta marea raggiunge più facilmente la zona delle maree e immersa grazie alla presenza dell'acqua di mare a breve distanza, mentre ciò non avviene in

condizioni di bassa marea dove l'effetto delle armature attive viene limitato principalmente alle armature limitrofe a causa della caduta ohmica nel calcestruzzo. Osservando infatti il potenziale delle armature passive nella zona immersa nel caso di struttura con un'armatura attiva nella zona degli spruzzi (paragrafo 3.3.1), si passa da -325 mV (SCE) durante l'alta marea a -270 mV (SCE) durante la bassa marea.

L'attivazione di armature nella zona immersa (paragrafi 3.3.2 e 3.3.4) determina una netta polarizzazione catodica di tutte le armature della struttura, sia grazie al basso potenziale dell'armatura attiva (-800 mV (SCE)) (tabella 2.8), che dà origine una grande forza elettromotrice, sia al continuo contatto della zona interessata con l'acqua di mare che, a differenza della zona degli spruzzi, consente alla corrente di raggiungere tutte le zone a contatto con l'acqua di mare senza fenomeni di caduta ohmica (osservabile dalla differenza tra i potenziali delle armature anodiche e catodiche) apprezzabili. Il ruolo giocato dall'armatura attiva nella zona immersa si può osservare in figura 4.4, dove si mettono in evidenza le diverse aree di influenza delle armature attive (grazie all'osservazione delle linee di flusso della corrente) per il caso di struttura con tutte le armature della zona degli spruzzi e una immersa attive presa ad esempio (paragrafo 3.3.4).

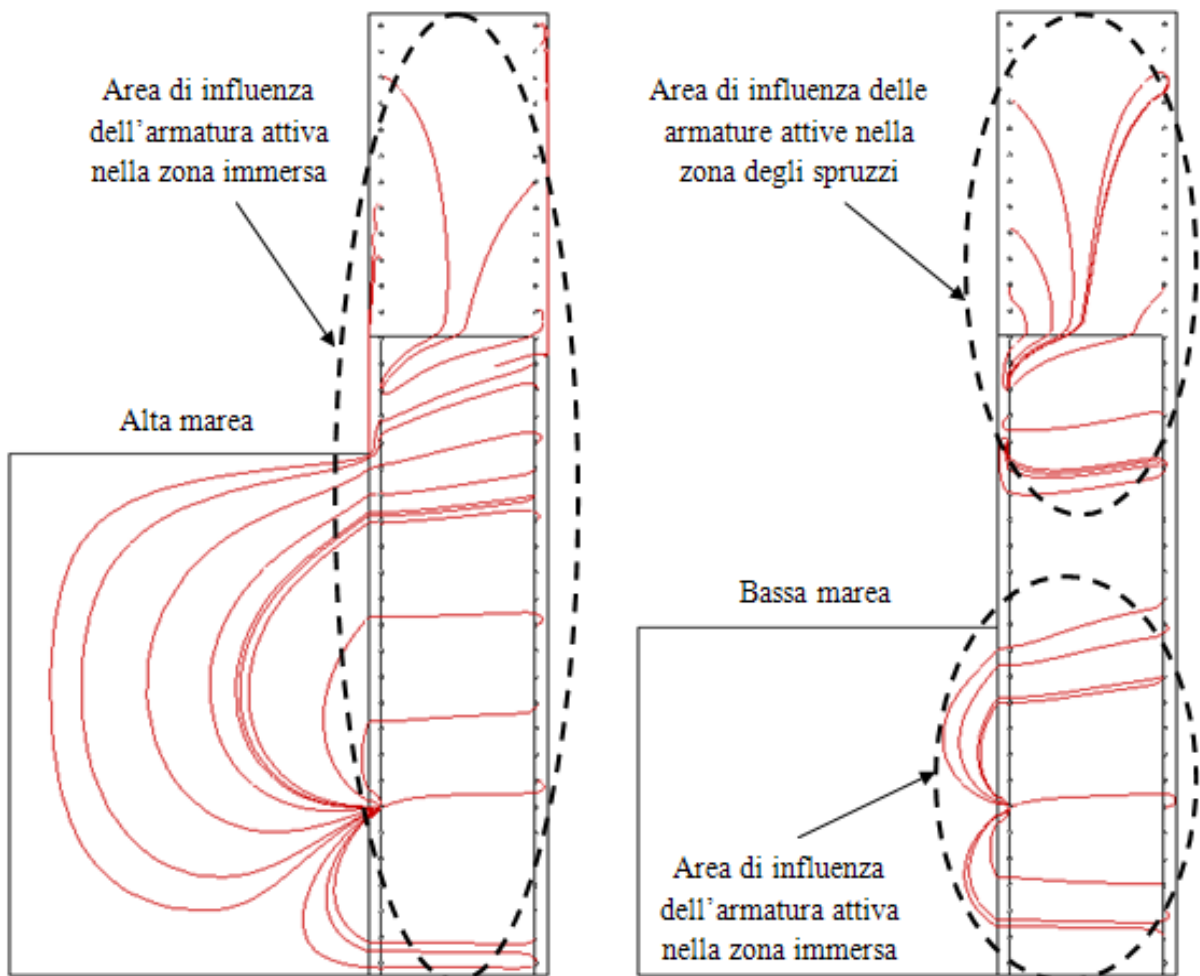


Fig. 4.4 - Aree di influenza delle diverse armature attive durante l'alta e la bassa marea.

Durante l'alta marea la corrente erogata dall'armatura attiva nella zona immersa riesce a raggiungere tutte le armature della struttura tanto da limitare il funzionamento anodico delle armature attive nella zona degli spruzzi. Le cose cambiano durante la bassa marea perché l'assenza

dell'acqua di mare nella zona delle maree limita fortemente la possibilità della corrente erogata dall'armatura attiva nella zona immersa di raggiungere le armature più lontane e questo permette alle armature nella zona degli spruzzi di tornare ad erogare una corrente anodica maggiore rispetto al caso di alta marea. Tale fenomeno si nota osservando l'andamento del potenziale per la zona delle maree nella condizione sotto esame (figura 4.5) in cui durante la bassa marea si assiste ad un innalzamento del potenziale delle armature dovuto alla difficoltà da parte delle armature attive di raggiungere tale zona.

Bisogna però precisare che le simulazioni effettuate sono rappresentative di due situazioni "estreme" in cui la struttura si porta ciclicamente, cioè in caso di alta e bassa marea. In pratica esse presuppongono che la struttura abbia il tempo di polarizzarsi e depolarizzarsi completamente tra due cicli di marea successivi. In realtà l'alternanza tra le due situazioni avviene in tempi relativamente brevi (circa 12 ore) e lo spostamento del livello dell'acqua non è immediato, ma avviene gradualmente nel tempo. Dunque il reale comportamento della struttura è presumibilmente una via di mezzo tra i due comportamenti estremi, in seguito al tempo necessario alle armature per polarizzarsi e depolarizzarsi.

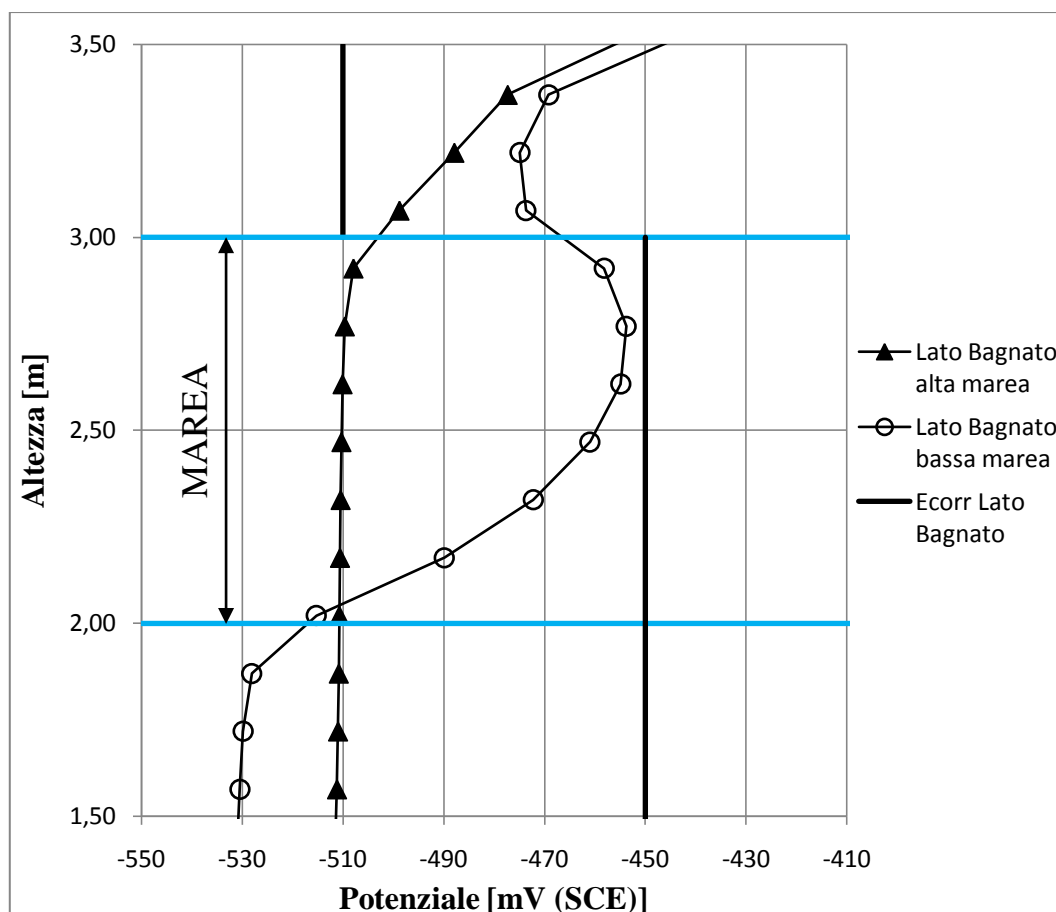


Fig. 4.5 - Potenziale delle armature sul lato esposto al mare nella zona delle maree con relativo potenziale di libera corrosione in condizioni di alta e bassa marea nel caso di struttura con tutte le armature nella zona degli spruzzi attive e una attiva nella zona immersa.

Nelle simulazioni effettuate un'armatura attiva rappresenta una barra in cui si sta propagando la corrosione, mentre la corrosione da cloruri è in realtà un fenomeno localizzato. A tale riguardo si è visto che nel caso di esempio di un barra nella zona immersa la presenza di pit

microscopici (dimensioni di $0,01 \text{ mm}^2$), se non tale da determinare rapporti area anodica/area catodica superiori a $1 \cdot 10^{-5}$, ha un'influenza trascurabile sul resto dell'armatura, non essendo in grado di alterare significativamente il potenziale della restante parte passiva. Si può concludere che una barra in cui si sono instaurati pit microscopici non viene protetta dalla loro presenza, mentre i pit continuano a propagare essendo "alimentati" dall'area passiva circostante.

Solo nel caso di presenza di aree anodiche macroscopiche (dimensioni di $1,5 \text{ cm}^2$) con rapporti tra area anodica e catodica elevati (maggiori di $2 \cdot 10^{-3}$) il potenziale della restante parte passiva dell'armatura subisce una variazione verso valori più negativi. Tale comportamento è evidenziato in figura 4.7, in cui si riporta l'andamento del potenziale medio per il pit e la restante area passiva dell'armatura, sia nel caso di pit microscopico (**Pm**) che macroscopico (**PM**). La caduta ohmica risulta il fattore limitante sull'influenza dei pit (microscopici o macroscopici). Infatti in entrambi i casi vi è un limite di rapporto A_a/A_c sotto il quale il potenziale medio della barra catodica si porta a valori sempre più prossimi a quelli di libera corrosione, assunto pari a -450 mV(SCE) , a causa del confinamento dell'effetto del pit da parte della caduta ohmica. In assenza di tale caduta ohmica tutta la barra si porta ad un medesimo potenziale, pari al potenziale di macrocoppia e riconducibile al solo rapporto tra le aree anodiche e catodiche, a prescindere dalle dimensioni del pit stesso come mostrato dalla linea di tendenza in figura 4.6.

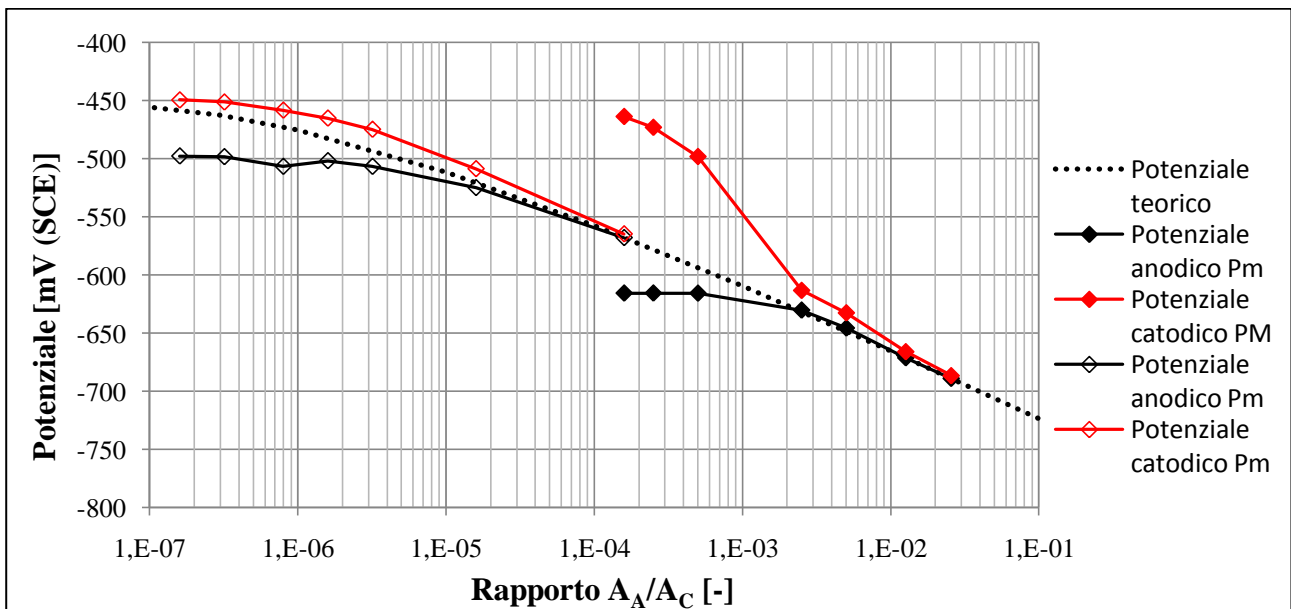


Fig. 4.6 - Confronto tra i valori medi di potenziale ottenuti per le aree anodica e catodica in caso di pit microscopico (Pm) e macroscopico (PM) in funzione di A_a/A_c con riportato l'andamento teorico del potenziale in assenza di caduta ohmica.

La presenza di elevati rapporti A_a/A_c , determina la polarizzazione catodica della restante parte passiva dell'armatura stessa e di quelle accoppiate all'armatura con pit macroscopico. Eventuali pit microscopici presenti sulle altre armature vengono polarizzati dalla presenza di aree anodiche estese e, pur continuando ad erogare corrente, lo fanno con velocità di corrosione sensibilmente più basse, fino a due ordini di grandezza inferiori (figura 3.25 e tabella 3.4).

I risultati hanno mostrato che in presenza di pit macroscopici e ravvicinati, il potenziale dell'intera barra dell'armatura raggiunge un valore unico e molto basso (-700 mV (SCE)). Pertanto è corretto simulare il comportamento globale dell'armatura attribuendole un unico potenziale molto

basso. Al contrario, la presenza di pit microscopici e poco concentrati, non determina variazioni significative del potenziale delle armature passive dal potenziale di libera corrosione per il caso di armatura passiva in calcestruzzo saturo (-450 mV(SCE)). In altre parole quello che si è fatto è stato simulare una sezione di struttura in cui la corrosione si distribuisce su piccole porzioni di armature diverse e distanti tra loro come se ci fosse unicamente una sola armatura completamente attiva.

Ciò porta a risultati validi in termini di potenziale ed effetto delle macrocoppie, anche se la situazione reale può avere conseguenze diverse. Infatti avere più armature affette anche da un solo pit è ben diverso che avere una sola barra affetta da svariati pit, soprattutto se si guarda la resistenza meccanica della struttura, che non viene compromessa dalla riduzione della sezione resistente di una singola barra in più punti, ma lo potrebbe essere dalla riduzione di più barre in un solo punto ciascuna.

4.3 - Analisi di sensitività

Le considerazioni precedenti derivano dalle simulazioni numeriche effettuate e dai parametri di input. Come descritto nel capitolo 2 la scelta dei parametri di ingresso dei modelli è derivata da un'analisi bibliografica che ha consentito di individuare dei valori di riferimento ragionevoli per ogni singolo parametro. Tuttavia non si può trascurare il fatto che questi parametri presentano in realtà una variabilità significativa in funzione di un elevato numero di fattori che non può essere presa in considerazione con una valutazione di tipo deterministico.

A causa dell'elevata variabilità riscontrata in alcuni dati di input necessari alle simulazioni relative alla propagazione della corrosione, e della volontà di studiarne l'influenza che hanno sul fenomeno delle macrocoppie, si è eseguita un'analisi di sensitività. A seguito di tale analisi, svolta nel modello comprensivo di un'armatura attiva nella zona degli spruzzi e una nella zona immersa, si riportano in figura 4.7 e 4.8 le variazioni della densità di corrente anodica sulle armature attive, indotta dalla macrocoppia, a seguito della variazione dei parametri indagati. Si considerano le densità di corrente sulle armature attive in quanto sono legate alla velocità di degrado della struttura e sono collegabili all'effetto della macrocoppia con le armature sul lato asciutto.

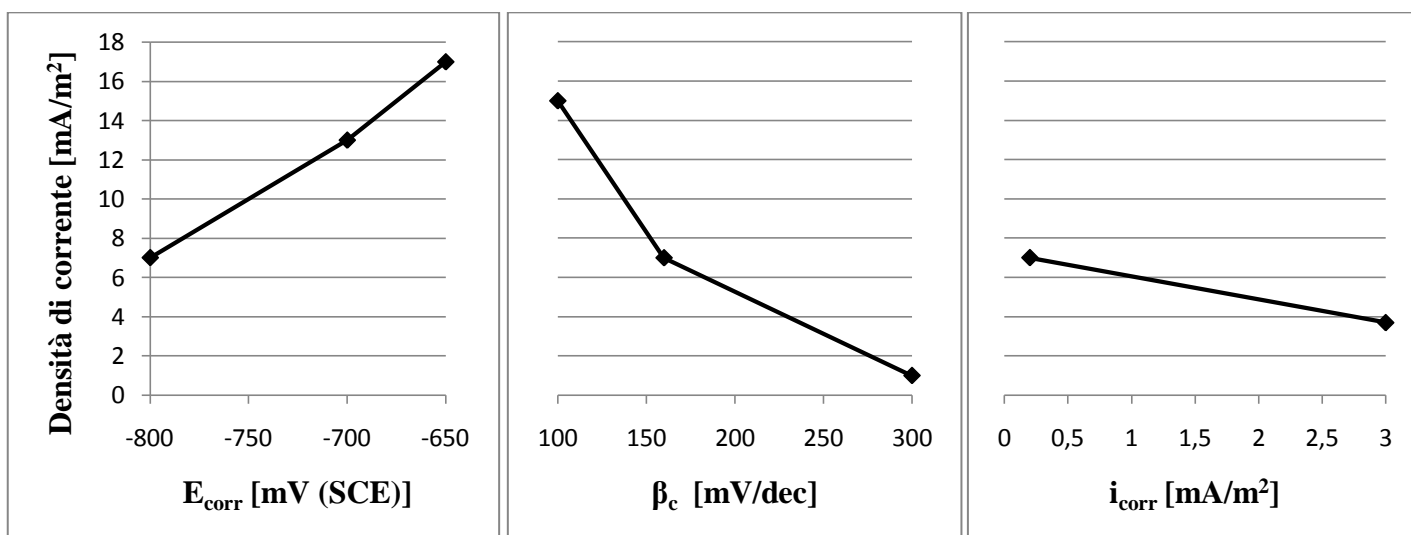


Fig. 4.7 - Densità di corrente dell'armatura attiva nella zona degli spruzzi al variare dei parametri soggetti all'analisi di sensitività.

Da tale osservazione si deduce che il potenziale di libera corrosione dell'armatura attiva nella zona immersa e la pendenza catodica della reazione di riduzione dell'ossigeno sono parametri decisivi. Variando infatti il potenziale da -800 a -650 mV (SCE), si hanno variazioni della densità di corrente da 7 a 17 mA/m² per l'armatura nella zona degli spruzzi e da 80 a 40 mA/m² per l'armatura nella zona immersa. Per la pendenza catodica, variando da 100 a 300 mV/dec, si hanno variazioni della densità di corrente da 15 a 1 mA/m² per l'armatura nella zona degli spruzzi e da 100 a 50 mA/m² per l'armatura nella zona immersa.

Il potenziale di libera corrosione dell'armatura attiva nella zona immersa risulta fondamentale per determinare l'entità della polarizzazione causata dalla sua attivazione, e dunque la sua capacità di contrastare la polarizzazione anodica causata dalla macrocoppia con le armature sul lato asciutto della parete. In particolare, un'armatura attiva con potenziali molto bassi (propri di condizioni di perenne immersione con scarso apporto di ossigeno) può determinare l'annullamento degli effetti dovuti alla macrocoppia con le armature nel lato asciutto, laddove l'accoppiamento galvanico con un'armatura attiva presentante un potenziale più elevato, non è in grado di raggiungere lo stesso grado di polarizzazione (figura 3.40 e 3.41). Anche la pendenza catodica delle curva di polarizzazione delle armature risulta un parametro decisivo, perchè al suo crescere aumenta la capacità di polarizzazione catodica da parte delle armature attive, in qualunque zona esse siano (figura 3.42 e 3.43), determinando la capacità delle armature attive di contrastare la polarizzazione anodica indotta dalle armature passive nel lato asciutto della parete.

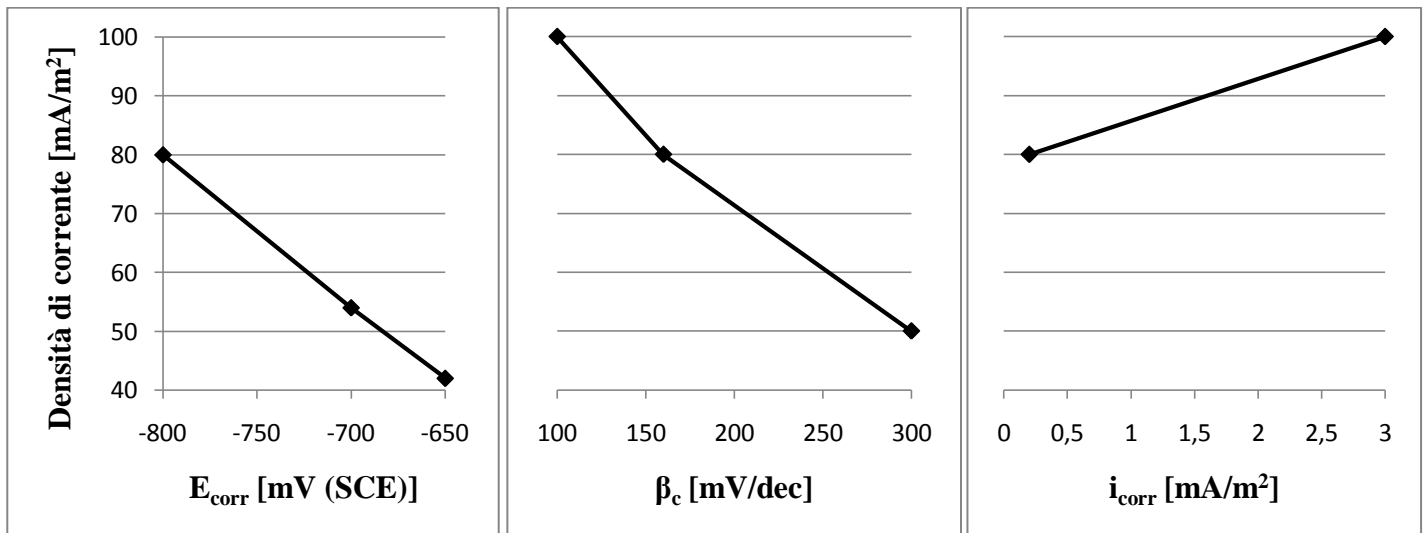


Fig. 4.8 - Densità di corrente dell'armatura attiva nella zona immersa al variare dei parametri soggetti all'analisi di sensitività.

La densità di corrente di libera corrosione per l'armatura attiva nella zona immersa non ha un'influenza significativa sui risultati ottenuti rispetto agli altri due parametri analizzati. Infatti variando di più di un ordine di grandezza tale parametro (passando da 0,2 mA/m² a 3 mA/m²) si hanno variazioni della densità di corrente da 7 a 4 mA/m² per l'armatura nella zona degli spruzzi e da 80 a 100 mA/m² per l'armatura nella zona immersa.

In definitiva, allo scopo di modellare il fenomeno della corrosione in una struttura cava a contatto con acqua di mare, risulta necessario prestare particolare attenzione nella determinazione del potenziale di libera corrosione per le armature attive e la pendenza catodica della reazione di

riduzione di ossigeno in quanto tali parametri sono in grado di influenzare significativamente i risultati e anche le conclusioni a cui si può giungere (ad esempio il funzionamento anodico o catodico delle armature ancora passive, come osservabile in figura 3.41). Purtroppo questi dati sono di difficile determinazione, in quanto in letteratura non sono disponibili informazioni ottenute su strutture reali.

4.3 - Prevenzione e protezione catodica ad anodi sacrificali

Stabilito che la presenza di armature attive può contrastare gli effetti negativi della macrocoppia con le armature nel lato asciutto, ma a costo della loro veloce corrosione, si ritiene utile verificare se un sistema di protezione o di prevenzione catodica, possa, oltre ad eliminare gli effetti negativi dell'accoppiamento galvanico con il lato asciutto della parete, evitare l'innesco della corrosione o proteggere la struttura laddove la corrosione si sia già instaurata.

Le simulazioni effettuate mostrano che l'applicazione di un sistema di prevenzione catodica ad anodi sacrificali in lega di zinco o alluminio può essere un metodo efficace per eliminare la polarizzazione anodica dovuta alla macrocoppia con le armature sul lato asciutto e prevenire l'innesco della corrosione su tutte le armature per tempi considerevoli (almeno 50 anni), sia in condizioni di alta che di bassa marea (figura 3.35). L'effetto protettivo è garantito dalla capacità del sistema di far raggiungere alle armature un potenziale il cui relativo tenore critico (ricavato tramite il diagramma di Pedeferris noto il potenziale di pitting) non viene raggiunto dalle varie zone in tempi apprezzabili. Nel caso più cautelativo di bassa marea l'armatura passiva nella zona degli spruzzi più lontana al mare presenta infatti un potenziale pari a circa -400 mV (SCE) e tenore critico relativo stimabile in $2\% m_{cem}$, mentre in condizioni di alta marea la stessa armatura si porta a circa -500 mV (SCE). In tutte le parti della struttura a diretto contatto con l'acqua di mare l'anodo permette di raggiungere condizioni di immunità (le armature si portano ad un potenziale di -980 mV (SCE)) e, se da un lato ciò impedisce l'instaurarsi o il procedere della corrosione, dall'altro può determinare effetti di sovraprotezione che potrebbero interessare strutture con armature in acciaio ad alta resistenza o nel caso di strutture in calcestruzzo precompresso.

In generale la capacità del sistema di garantire un'adeguata protezione è fortemente collegata alla distanza delle armature da proteggere dalla superficie del mare, il quale permette alla corrente erogata dall'anodo di raggiungere tutte le armature, e quindi la sua efficacia è da valutarsi in funzione delle condizioni ambientali (altezza della zona degli spruzzi rispetto al pelo del mare, entità della marea) e strutturali (geometria della struttura).

Il sistema di protezione catodica studiato nel caso della struttura con un'armatura attiva nella zona degli spruzzi porta le armature a potenziali del tutto simili a quelli del caso di prevenzione catodica eliminando quindi gli effetti negativi della macrocoppia con il lato asciutto della struttura e portando le armature nelle zone a contatto con acqua di mare in zona di immunità. Come per il sistema di prevenzione, anche il sistema di protezione perde efficacia allontanandosi dal pelo del mare e non è in questo caso in grado di attribuire un adeguato potenziale di protezione per la zona degli spruzzi, laddove si è già innescata la corrosione.

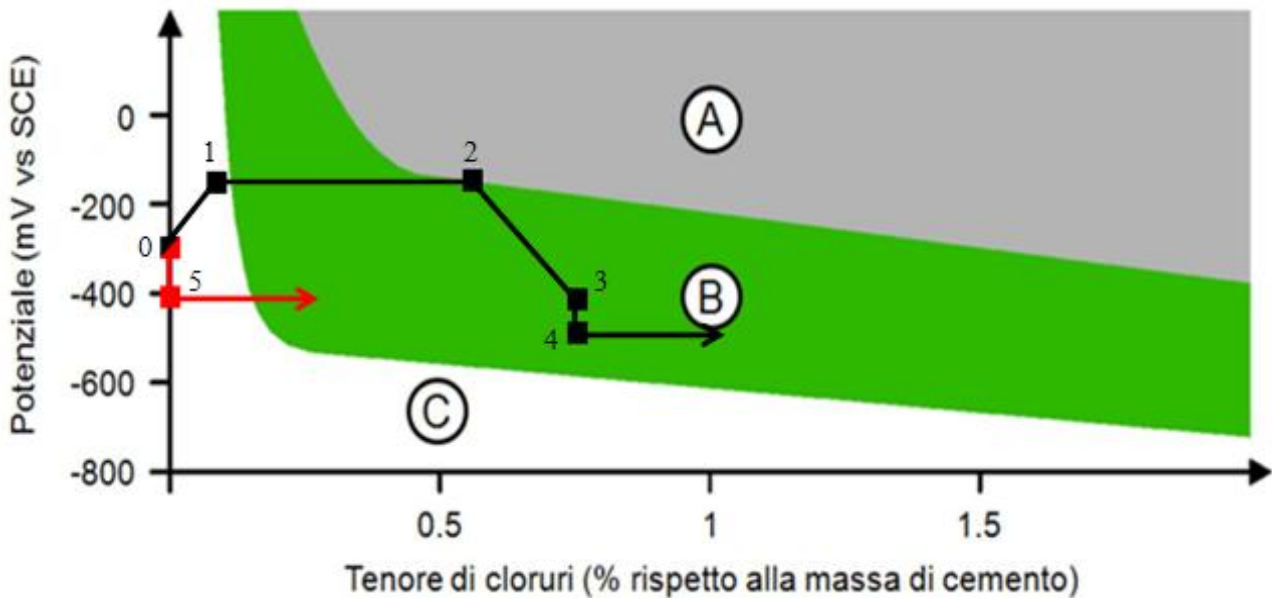


Fig. 4.8 - Evoluzione del potenziale e relativa concentrazione di cloruri per armature nella zona degli spruzzi in caso di prevenzione (percorso 0-5) e protezione (percorso 0-1-2-3-4) catodica secondo i dati sperimentali ottenuti.

In figura 4.8 si riportano i valori di potenziale e concentrazione di cloruri che l'armatura soggetta alla corrosione (nella zona degli spruzzi) presenta nel tempo in condizioni di bassa marea, nel caso di applicazione di un sistema di prevenzione (percorso 0-5) o protezione catodica (percorso 0-1-2-3-4). Nel primo caso l'applicazione degli anodi sacrificali avviene all'inizio della vita della struttura (punto 5), portando e mantenendo il potenziale nel campo di passività imperfetta per tutta la vita di servizio (100 anni). Nel secondo caso si ha l'instaurazione della macrocoppia a 5 anni (punto 1), il successivo innesco della corrosione a 7 anni (punto 2), con sua propagazione (punto 3), e solo in seguito l'applicazione del sistema di protezione catodica (punto 4). Dall'osservazione di tali punti si nota come in entrambi i casi l'armatura si mantenga per lungo tempo nel campo di passività imperfetta, situazione accettabile per l'applicazione della prevenzione catodica (armature ancora passive) ma non per l'applicazione della prevenzione catodica (armatura attiva) in cui si dovrebbe scendere nel campo di passività perfetta.

Solo per una struttura cava e completamente immersa si può quindi affermare che il sistema di prevenzione e protezione siano equivalenti, anche se per la natura di tale tipologia di strutture è ipotizzabile che possa essere più conveniente l'applicazione di un sistema di prevenzione, data la difficoltà nell'intervenire durante la vita della struttura.

Il modello sviluppato può essere anche utilizzato al fine di dimensionare il sistema di prevenzione, estrapolando dai risultati la corrente richiesta all'anodo sacrificiale per garantire la polarizzazione sulle armature da proteggere per la durata della vita utile della struttura e calcolando la massa anodica necessaria per unità di lunghezza della struttura (ipotizzando una geometria lineare), ottenendo valori intorno ai 0,5 kg/anno per lo zinco e 0,2 kg/anno per l'alluminio (tabella 3.10).

Conclusioni

L'obiettivo di questa tesi è determinare, tramite simulazioni numeriche, in quali condizioni può svilupparsi una macrocoppia in strutture cave a contatto con acqua di mare (ad esempio tunnel sottomarini oppure parcheggi in città portuali che si sviluppano al di sotto del livello del mare) tra le armature del lato esposto al mare e quelle del lato interno (a contatto con l'atmosfera), e quali possono essere i suoi effetti sul processo di innesco e propagazione della corrosione. Infine è stata studiata la possibilità di limitare gli effetti della corrosione tramite l'applicazione di un sistema di prevenzione o di protezione catodica con anodi sacrificali.

I tempi di innesco della corrosione sulle armature dipendono dal fenomeno di penetrazione dei cloruri all'interno del calcestruzzo in quanto la rottura del film passivo sulle armature, e dunque l'inizio della corrosione, avviene solo al momento in cui i cloruri hanno raggiunto alla profondità delle armature una concentrazione sufficiente (tenore critico). Il tenore critico di cloruri dipende da numerosi parametri; in particolare in questa tesi è stato studiato in che modo l'innesco della corrosione possa essere influenzato dal potenziale dell'acciaio, tramite il diagramma di Pedeferrì, stimando dei tempi indicativi di innesco della corrosione.

La presenza di macrocoppie influenza il potenziale (determinando una variazione del tenore critico e quindi dei tempi di innesco della corrosione) e la densità di corrente (e quindi la velocità di corrosione) delle armature coinvolte. La possibilità che si sviluppi una macrocoppia tra le armature sul lato asciutto e bagnato della struttura dipende dall'umidità del calcestruzzo in cui sono inglobate le armature. Studiando l'evoluzione del profilo di umidità nella parete è stato possibile ricavare il tempo necessario al raggiungimento di un profilo stazionario, con tempi compresi tra 5 e 10 anni per pareti di vario spessore (da 0,64 a 1 m). Le simulazioni effettuate hanno inoltre permesso di stabilire che il rapporto tra spessore del copriferro e spessore della parete è decisivo per determinare la possibilità di avere le armature sui due lati esposte ad ambienti nettamente diversi (calcestruzzo saturo d'acqua e calcestruzzo asciutto ed aerato).

Durante la fase di innesco della corrosione, ossia quando la corrosione non si è ancora innescata, lo sviluppo di una macrocoppia innalza il potenziale delle armature inglobate nel calcestruzzo saturo d'acqua. In seguito a tale innalzamento si determinano condizioni più critiche, caratterizzate da un tenore critico di cloruri più basso e un minore tempo di innesco della corrosione in zone già critiche anche in assenza di macrocoppia (ad esempio la zona degli spruzzi) o in zone in cui la corrosione difficilmente si innescerebbe in assenza di macrocoppia (ad esempio la zona immersa).

Dai risultati ottenuti si vede che la macrocoppia tra i due lati della struttura determina una polarizzazione anodica sulle armature del lato bagnato, tale da portare le armature nelle varie zone di esposizione (ad eccezione delle armature nella zona atmosferica, lontane dal pelo del mare) ad un valore comune di potenziale (-140 mV (SCE)). Ciò determina un netto abbassamento del tenore critico per le armature in tutte le zone di esposizione, che raggiunge un valore unico comune stimato in $0,6 \% m_{cem}$ utilizzando il diagramma di Pedeferrì. Essendo il potenziale e il tenore critico

uguali per tutte le armature passive nelle varie zone di esposizione interessate da ingresso di cloruri, sarà la loro velocità di penetrazione a determinare il tempo di innesco. Nella situazione analizzata l'innesco avviene nella zona degli spruzzi, con tempistiche molto più rapide in seguito all'instaurazione della macrocoppia tra i due lati della struttura (si passa da 20 anni in assenza di macrocoppia, a circa 7 anni).

Assumendo che la corrosione da cloruri inizi con la formazione di aree anodiche localizzate (pit) di dimensioni microscopiche (ossia inferiori a 0.01 mm^2) sulle armature, si è osservato che questi erogano elevata densità di corrente, a causa dell'accoppiamento con la restante parte passiva dell'armatura su cui si localizza la semi-reazione catodica. Essi non sono però in grado di polarizzare la restante armatura passiva se non raggiungendo dimensioni macroscopiche. Le simulazioni effettuate hanno permesso di determinare che, quando la dimensione e il numero di pit hanno raggiunto valori elevati (rapporto A_a/A_c di $1 \cdot 10^{-2}$ con pit macroscopici), tutta l'armatura ne risente e si porta ad un valore di potenziale fortemente negativo (circa -700 mV (SCE)). Questa situazione, pur essendo molto complessa, può essere modellata come un'unica armatura completamente attiva.

L'innesco della corrosione delle armature comporta la formazione di una seconda macrocoppia tra le aree di acciaio depassivate e quelle ancora passive. Tale macrocoppia determina una polarizzazione catodica delle restanti armature ancora passive in calcestruzzo saturo, che contrasta la polarizzazione anodica provocata in precedenza dalla macrocoppia con armature sul lato asciutto. Le simulazioni effettuate hanno permesso di determinare che l'effetto della macrocoppia non dipende tanto dal numero di armature attive, quanto dalla loro posizione all'interno della struttura. Infatti l'attivazione di un'armatura nella zona immersa determina una netta polarizzazione catodica di tutte le armature della struttura, mentre l'attivazione nella zona degli spruzzi determina una polarizzazione catodica solo nella zona circostante. Questo fenomeno è dovuto sia al basso valore di potenziale di libera corrosione dell'armatura attiva nella zona immersa (che determina una grande forza elettromotrice) proprio di condizioni di perenne immersione e scarso apporto di ossigeno, sia alla presenza dell'acqua di mare che, grazie alla sua elevata conducibilità, permette alla corrente erogata dall'armatura attiva nella zona immersa di raggiungere tutte le altre zone della struttura.

La presenza dell'accoppiamento con le armature nel lato asciutto, polarizzate catodicamente e in grado di ricevere una grande densità di corrente catodica, data la grande disponibilità di ossigeno su di esse, impone alle armature attive l'erogazione di elevate densità di corrente anodica, in tutte le situazioni analizzate. La macrocoppia tra le armature del lato bagnato e quello nel lato asciutto non determina quindi solo una diminuzione dei tempi di innesco, ma anche una accelerazione della propagazione della corrosione e quindi del degrado della struttura.

Le simulazioni effettuate hanno permesso inoltre di determinare che l'innesco della corrosione in strutture emergenti può essere efficacemente evitato installando un sistema di prevenzione catodica. Al contrario, nel caso in cui si installi un sistema di protezione catodica in seguito all'innesco della corrosione, esso non sarebbe altrettanto efficace nel garantire la protezione della struttura, perché le armature in corrosione più distanti dall'anodo sacrificiale immerso in

acqua di mare continuerebbero a corrodersi, in quanto vengono portate nel campo di passività imperfetta, insufficiente a bloccare il processo corrosivo in atto. Per strutture cave completamente immerse invece sia la prevenzione catodica che la protezione catodica sono efficaci nel contrastare il fenomeno corrosivo.

In questo lavoro si è dunque sviluppata una metodologia di indagine che risulta in grado di descrivere il comportamento di una struttura in calcestruzzo armato immersa e cava a contatto con acqua di mare, e quindi sottoposta a presenza di macrocoppia tra il lato bagnato e asciutto delle pareti coinvolte. Il caso proposto è relativo a precise condizioni ambientali (umidità dell'aria e presenza cloruri) e strutturali (geometria della parete, tipo di calcestruzzo e di armature utilizzati), che si riflettono nei dati di input utilizzati nel caso di studio. Tuttavia avendo a disposizione dati di input adeguati alle precise situazioni che si intendono studiare, il modello sviluppato può essere esteso per descrivere il comportamento della struttura indagata nell'ambiente di interesse.

Appendice

Nella seguente appendice si riportano le schede riassuntive dei dati ricavati da letteratura utili allo studio condotto in questo lavoro di tesi. Tali schede vengono suddivise per autori (considerando il primo nome nell'articolo) riportando la pagina della scheda e il rispettivo riferimento bibliografico.

Autore	Pagina	Bibliografia
Angst U.	123	[11,12]
Ann K.	128	[13]
Arya C.		[30]
Basheer M.	132	[26]
Bertolini L.	133-134	[2,18,19]
Bruns M.	139	[40]
Cerny R.		[22]
Chang Z.		[37,39]
Dao L.	142	[34,35]
Flitt D.		[46]
Gulikers J.	144	[33]
Halamickova P.	146	[10]
Hansson C.M.		[31]
Malik A.U.		[41]
Martys N.S.		[8]
Meira G.R.	148	[9]
Mu~noz A.G.		[47]
Nielsen E.	153	[23]
Picandet V.		[7]
Polder R.		[5]
Pour-Ghaz M.	156	[3,38]
Ramezaniapour A.A.		[24]
Raupach M.	159	[20,21]
Sandberg P.		[27]
Thomas M.	162	[25]
Uno P.J.		[17]
Kim J.		[16]
Kranc S.C.	166	[42]
West R.P.		[15]

Autore	Articolo	Condizioni di lavoro	grandezza	Valore/ formula	Unità di misura	note
Angst	2009	- misure sperimentali di strutture reali in calcestruzzo in ambiente esterno (ponti e strutt. costiere). - meccanismo di trasporto Diffusione + Capillarità combinati. - acqua di mare come vettore di cloruri. - vedi TABELLA 1	$C_{critico}$	0,7	% m_{cem}	- OPC (ordinary portland cement) - a/c = 0,32...0,68
		0,4 – 1,5		- SRPC (sulphate resistance port. cem.), FA (Fly ash), SF (silica fume) - Acciaio nervato		
		0,4 – 1,3		- OPC - a/c = 0,4...0,6		
		- misure sperimentali in laboratorio di provini immersi in soluzione di NaCl. - meccanismo di trasporto Diffusione + Capillarità . - vedi TABELLA 2	Influenza qualitativa dei parametri su $C_{critico}$ - > difetti interfaccia, $E < -200mV$ SCE, a/c, FA, SF, calc. disomogeneo, O_2 disponibile = < $C_{critico}$ - > acciaio sabbiato, pH, resistività, cloruri legati = > $C_{critico}$			
	- misura teorica struttura reale immersa in acqua di mare	E_{corr}	-400/-500	mV (SCE)	- riferimento: <i>Corrosion of steel in concrete</i> , L. Bertolini, P. Pedferri... , Wiley VCH, 2004	
	2011	- misura sperimentale di provini immersi parzialmente in soluzione NaCl con ciclo bagnato(2d) – asciutto (5d) in laboratorio. - caso particolare in quanto gli altri provini della stessa serie danno risultati tot. diversi, ma nessuna evidenza di errori o diverse condizioni.	$C_{critico}$	3 – 3,6	% m_{cem}	- OPC - a/c = 0,6 - Acciaio nervato senza trattamenti
		Distribuzione Cl in funzione del tempo e del tipo di calcestruzzo (sperimentale) - nessun segno di corrosione sulle armature in: PC06 300d (3,6%), PC05 438d (2,9%), PC 04 447d (1,5%)...				Vedi GRAFICO 1
		- misure sperimentali sui provini asciutti dopo 42 giorni di maturazione (prima del test). - vedi TABELLA 4	E_{corr}	-86	mV (SCE)	-OPC a/c = 0,4
		-145		-OPC a/c = 0,5		
		-125		-OPC a/c = 0,6		
Tempo innesco pitting stabile (sperimentale) - PC04 = t > 447d - PC05 = t > 438d nessuna corrosione innescata ancora - PC06 = t > 300d				vedi TABELLA 5		
Composizione, quantità iniziale di Cl contenuti e densità del calcestruzzo (sperimentale) - %Cl iniziale nel mix < 0,08% - $\rho = PC04$ 2382 kg/m ³ - $\rho = PC05$ 2333 kg/m ³ - $\rho = PC06$ 2287 kg/m ³				vedi TABELLA 6		

TABELLA 1:

Published C_{crit} values under outdoor exposure conditions or from real structures.

C_{crit}	Experimental details							Year	Reference
	Total Cl^- (%bw)	Chloride cation	Chloride introduction	Specimen (w/b)	Cement type	Steel condition	Corrosion detection		
0.2 – 1.4 ^a	(Na)	CAP+ DIF	C (NR)	NR	NR (RIB; AR)	E	1–2	1975	Stratfull et al. [10]
0.25 – 1.5	(Na)	CAP+ DIF	C (NR)	NR	NR (RIB; AR)	E	1–2	1984	Vassie [12]
0.1 – 0.19	Ca, (Na)	MIX	C (0.45)	OPC	P	LPR, EIS, VI, WL	1	1987	Hope and Ip [16]
0.96 – 1.96	Ca	MIX	C (0.6, 0.75)	OPC	SB, CL	WL	2	1989	Treadaway et al. [19]
0.7	Seawater	CAP+ DIF	C (0.32... 0.68)	OPC	NR	WL	1–2	1996	Thomas et al. [23,31]
0.2 – 0.65	"	"	"	FA	"	"	"	"	"
0.4 – 1.5	Seawater	DIF	C (0.3... 0.75)	SRCP, FA, SF, GGBS	RIB; AR	E, (LPR, GP)	1–2	1998	Sandberg [36]
0.2 – 0.4	Na	DIF	C (NR)	NR	NR	MC	1	2000	Zimmermann [39]
0.72	Seawater	CAP+ DIF	C (NR)	NR	NR (RIB; AR)	VI	1–2	2001	Fluge [41]
0.4 – 1.3	Na	MIX, CAP, DIF	C (0.4, 0.6)	OPC	NR	LPR, E	1	2004	Morris et al. [45,48]
0.1 – 1.96									min... max

TABELLA 2:

Published C_{crit} values obtained from experiments with the steel embedded in cement based material (laboratory conditions).

C_{crit}	Experimental details										Year	Reference
	Total Cl^- (%bw)	Free Cl^-	Cl^-/OH^-	Chloride cation	Chloride introduction	Specimen (w/b)	Cement type	Steel condition	Corrosion detection	Remarks		
0.32			Ca	MIX	C (NR)	NR	ABR, CL	GDP, VI	Submerged	1959	Kaesche [1]	
0.57–1.09			Ca, Al	MIX	C (0.7)	NR	NR	PDP, VI	Submerged	1959	Bäumel [2]	
>0.4			Ca	MIX	M (0.45)	OPC	SM	VI	No corrosion observed	1969	Richartz [7]	
0.45% ^a			Na	MIX	C (0.6)	OPC	SM; P, CL	GP		1970	Gouda and Halaka [9]	
0.15% ^a			"	"	"	GGBS	"	"		"	"	
0.4–0.8			Na	MIX	C (0.4)	OPC	RIB; CL	LPR, (GDP)	Exposure to air	1980	Locke and Siman [11]	
0.25–0.5			Ca	MIX	M (0.5)	OPC	SB	EIS, VI	Submerged/ 60% RH	1986	Elsener and Böhm [13]	
		> 0.69 > 0.31	Na, Ca	MIX	CEP	OPC	ABR, CL	LPR		1986	Andrade and Page [15]	
0.1–0.19			Ca, (Na)	MIX	C (0.45)	OPC	P	LPR, EIS, VI, WL	Wet/dry cycles	1987	Hope and Ip [16]	
		7–45	Na	MIX, DIF	M (0.5)	OPC	P	LPR, E	Submerged (but aerated)	1988	Yonezawa et al. [18]	
0.2–0.68			Na, (Ca)	DIF	M (0.4... 0.6)	OPC, FA, SF, SRPC, RHPC	SM, (RIB); CL	PC, E, LPR	PC at 0 V SCE	1990	Hansson and Sørensen [21]	
0.48–2.02			NR	MIX, CAP+ DIF	C (0.4... 0.6)	OPC, FA, SF, GGBS, SRPC	NR	MC	Macro-cell	1990	Schiessl and Raupach [22]	
1.5–2.5		3–20	Na	CAP+ DIF	CEP, C (0.5)	OPC, SRPC	SM; SB, CL	LPR, E, WL		1991	Lambert, Page et al. [24,25]	
0.4–2.0			"	MIX	"	"	"	"		"	"	
0.5–1.8	0.36–3.22 mol/l		Na	CAP+ DIF, MIX	M (0.4... 0.6)	OPC, SF, FA	CL	LPR	Exposure to air	1992	Pettersson [26]	
	0.14–1.83 mol/l	2.5–6	Na	CAP+ DIF, MIX	M, C (0.3... 0.75)	OPC, SF	RIB	LPR	Exposure to air	1995	Pettersson [27]	
0.5–1.0			Na	MIX, DIF	C (0.5... 0.7)	OPC	SM	MC	Exposure to air	1996	Schiessl and Breit [30]	
1.0–1.5			"	"	"	GGBS, FA	"	"		"	"	
	0.44–0.65 mol/l		Na	CAP+ DIF	M (0.75)	OPC	NR	E		1997	Elsener et al. [32]	
0.25–0.75	0.1 mol/l		Na	DIF	M (0.5... 0.6)	OPC, SF, FA, SRPC, GGBS	SM	PC, VI	Submerged	1998	Breit [35]	
1.24–3.08	0.39–1.16%bw	1.17–3.98	Na, (Ca)	MIX	M (0.5)	OPC	RIB, SM	LPR, E	100% RH	2000	Alonso et al. [38]	
0.25–1.25	0.045–0.55 mol/l		Na	CAP+ DIF	M (0.6)	OPC	NR	E, MC		2000	Zimmermann et al. [37,39]	
0.735	0.51%bw	1.67 ± 0.3	Na	CAP+ DIF	M (0.5)	OPC, SRPC, FA	RIB; MIL	PC	E> –0.2 V SCE E< –0.2 V SCE	2002	Alonso et al. [43]	
1.0–8.34	1.0–4.0%bw	1.7–20	"	"	"	"	"	"		"	"	
0.62	0.36 mol/l	1.5	Na	CAP+ DIF	M (0.37)	SRPC	RIB	LPR, E	95% RH	2002	Castellote et al. [42]	
0.42	0.33 mol/l	2.0	"	MIX	"	"	"	"		"	"	
	0.4%bw		Na	CAP+ DIF	M (0.58)	OPC, FA, SF	NR	LPR, E	Exposure to air	2002	de Rincón et al. [44]	
0.04–0.24		0.09–0.62	NR	MIX	M (0.5)	OPC	CL	LPR	Submerged	2003	Trejo and Pillai [46]	
0.68–0.97	0.07–0.13%bw	0.16–0.26	Na	MIX	C (0.35... 0.55)	OPC, FA, GGBS, SRPC	(SM)	E, VI	95% RH	2003	Oh et al. [47]	
0.45	0.10%bw	0.27	"	"	"	"	"	"		"	"	
0.4–1.3			Na, seawater	MIX, CAP+ DIF	C (0.4, 0.6)	OPC	NR	LPR, E	Submerged; exposure to air	2004	Morris et al. [45,48]	
0.52–0.75			Na	CAP+ DIF	C (0.45)	OPC	SM	PC	PC at 0 V SCE	2005	Nygaard and Geiker [50]	
0.05–0.15			NR	MIX	M (0.5)	OPC	MIL	LPR	Submerged	2005	Trejo and Monteiro [51]	
	0.4–0.8%bw		Seawater	CAP+ DIF	C (0.5)	OPC	P, PR, MIL, PP	LPR, E, PDP, VI	Exposure to air	2006	Mohammed and Hamada [52]	
1.1–2.0			Na	MIX	C (0.6)	OPC	SM, RIB; AR, SB	LPR, E	Exposure to air	2008	Manera et al. [53]	
0.6–1.2			"	"	"	SF	"	"		"	"	
0.04–8.34	0.045–3.22 mol/l 0.07–1.16%bw	0.09–45								min... max		

^a It is not clearly stated in the article whether this percentage is related to the sample weight, cement weight or water in the mix.

TABELLA 3:

Effect of influencing factors on the critical chloride content.

Factor	Effect on critical chloride content			References
	Total Cl ⁻ % cem wt	Cl ⁻ /OH ⁻ ratio	Free Cl ⁻	
<i>Steel condition</i>				
Defects at steel-concrete interface	↓	↓	↓	[18,21,38,86]
Polishing, sandblasting	↑	↑	↑	[29,40,52,53]
Steel potential (> -200 mV SCE)	O	O	O	[43]
Steel potential (< -200 mV SCE)	↓	↓	↓	[43]
<i>Concrete and binder properties</i>				
w/b ratio	↓	↓	↓	[21,27,74]
Chloride binding	↑	O	O	^a
pH	↑	↑	↑	[5,6,8,40]
Electrical resistivity	↑	↑	↑	[48]
SF	↓	↓	↓	[27,53]
FA	↑↑ ^b	↓ ^b	↓ ^b	[30,31,43,47]
GGBS	↑↑ ^b	O	O	[9,30,47]
SRPC (low C ₃ A + C ₄ AF content)	↓	^c	^c	[106]
<i>External factors</i>				
Moisture in rather dry concrete	↓	(↓)	(↓)	[66]
Moisture in nearly saturated concrete	↑	↑	↑	[66,79]
Moisture variations	↓	(↓)	(↓)	[103]
Oxygen availability	↓	↓	↓	[6]
Temperature	↓	↓	↓	[28]

↑ (↓) indicates an increase (decrease) in threshold level with an increase of the concerning factor; O means no influence on C_{crit}.

^a According to theoretical considerations.

^b Contradictory results reported in the literature.

^c No results reported.

TABELLA 4:

Potentials of rebar (WE) after casting and before chloride exposure (average and max/min per mix).

E _{corr} (mV vs. SCE)	PC-04	PC-06	PC-05	SR-05	PCFA-05	SRFA-05
At t = 1 d (demoulding)	-227 (±18)	-279 (±20)	-277 (+44/-96)	-266 (±16)	-235 (±13)	-294 (+30/-59)
At t = 42 d (before first wetting cycle)	-86 (±23)	-145 (±30)	-124 (±33)	-138 (±24)	-72 (±20)	-151 (±10)

TABELLA 5:

Time to corrosion and visual examination of rebar (WE)

Mix	Specimen	t _{ini} (d) first sign of initiation	t _{stable} (d) time to stable pitting	t _{split} (d) time of splitting	Visual inspection of steel surface (p = depth where corrosion started on the rebar)
PC-04	#1	- ^a	>447	447	No signs of corrosion
	#2	>447	>447	447	-
	#3	- ^a	>329	329	Tiny pit on upper side (p = 16 mm)
	#4	2	125 ^b	154	Small pit on upper side (p = 18 mm)
PC-06	#1	>300	>300	300	No signs of corrosion
	#2	10	41	61	Large pit on upper side (p = 18 mm)
	#3	11	13	41	Large pit(s) on upper side (p = 18 mm)
	#4	9	49	104	Pits on upper side, two sites (p = 17 mm)
PC-05	#1	>438	>438	438	-
	#2	320	372	377	Large pit on upper side (p = 16 mm), tiny pits on lower side (p = 12-14 mm)
	#3	105 ^c	>438	438	-
	#4	343 ^c	>438	438	-
SR-05	#1	>439	>439	439	-
	#2	60	147	187	Large pits on upper side (p = 18 mm)
	#3	330	331	345	Small pit on upper side (p = 17 mm)
	#4	>439	>439	439	-
PCFA-05	#1	350 ^c	>420	420	-
	#2	140	185	202	Large pit(s) on upper side (p = 18 mm)
	#3	391 ^c	>420	420	-
	#4	9 ^c	>420	420	-
SRFA-05	#1	>388	>388	388	-
	#2	>388	>388	388	-
	#3	>388	>388	388	No signs of corrosion
	#4	>388	>388	388	-

^a Initiated and re-passivated several times during exposure.

^b Stable pitting only during wetting cycles, immediately stopped corroding during drying periods.

^c Followed by re-passivation.

TABELLA 6:

Nominal mix proportions (calculated by assuming 1.5 vol.% air).

Mix label	PC-04	PC-06	PC-05	SR-05	PCFA-05	SRFA-05
Binder	100% PC	100% PC	100% PC	100% SR	100% PCFA	80% SR + 20% FA
w/b	0.4	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5
Water (kg/m ³)	196	230	215	216	211	211
Binder (kg/m ³)	490	383	430	432	422	337 + 84
Aggregates 0-8 (kg/m ³)	1707	1707	1707	1707	1707	1707
Superplasticizer (% by cement weight)	1.3 ^a	0.25 ^a	0.8 ^a	0.9 ^a	1.0 ^b	0.7 ^a

^a Glenium 151 (BASF Norway).^b Mighty 150 (Kao Industrial Thailand).

Properties of used cements and pozzolanas (according to supplier).

	Portland cement (PC)	Sulphate resistant cement (SR)	Fly ash cement (PCFA)	Fly ash (FA)
EN 197-1	CEM I 52.5 N	CEM I 42.5 R	CEM II/A-V 42.5 N	-
Blaine fineness (m ² /kg)	360	440	370	390
C ₃ A	6%	0.5%	-	-
Na ₂ O equivalent	0.55%	0.53%	0.48% ^a	2.59%
Chloride content	<0.08%	<0.08%	<0.09%	
Remarks	-	-	79.2% PC + 20.8%FA	Class F SiO ₂ = 54.4% Al ₂ O ₃ = 22.0% Fe ₂ O ₃ = 5.8% CaO = 4.8% K ₂ O = 2.2% Na ₂ O = 1.2%

^a Alkali content in clinker.

Properties of fresh and hardened concretes.

		PC-04	PC-06	PC-05	SR-05	PCFA-05	SRFA-05
Slump (±20 mm)	EN 12350-2	220	180	190	200	230	190
Density (g/l)	EN 12350-6	2382	2287	2333	2341	2330	2298
Air content (vol.%)	EN 12350-7	4.0	4.5	3.9	4.1	5.7	6.1
Compressive strength at 28 d (MPa) ^a		80.7	49.4	72.5	73.0	53.7	58.2

^a Self-desiccated state.

GRAFICO 1:

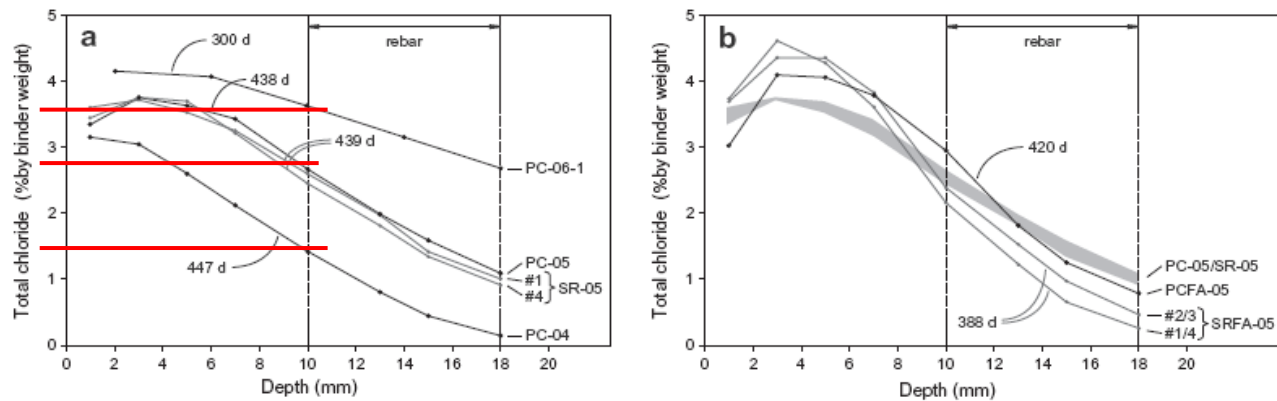


Fig. 10. Average chloride profiles for different mixes ($t_{c,plb}$ indicated for each curve).

Autore	Articolo	Condizioni di lavoro	grandezza	Valore/ formula	Unità di misura	note
Ann	2007	- misure sperimentali di ponti in Gran Bretagna.	C_{critico}	0,2 – 1,5	% m _{cem}	- dato teorico ma estrapolato dell'esperienza
		- British standard per strutture in calcestruzzo armato.		0, 2		
		- vedi TABELLA 7		0,2 – 0,4		
		- dato di input scelto per rimanere in sicurezza.		0,2 – 1,5		- riferimento: P. Vaisse, Reinforcement corrosion and the durability of concrete bridge, 1984, pag. 713–723
		- misure sperimentali su strutture reali (ponti). - determinazione del dato in base alla perdita di massa.				
		- vedi TABELLA 8		1,4		- OPC - 0,2 % vuoti d'aria
		- misure sperimentali su provini con vuoti d'aria all'interfaccia acciaio/calcestruzzo. - vedi GRAFICO 2				
- valore teorico oltre il quale si considera in corrosione l'acciaio dentro la struttura.	I_{corr}	1 – 2	mA/m ²	- riferimento: J.A. Gonzalez, C. Andrade, Effect of carbonation...in concrete, British Corrosion Journal 17, 1982, pag. 21–28		

Arya	1995	Effetto della distanza dall'anodo sulla corrente di macrocoppia. - misure sperimentali su provini in laboratorio per studiare l'effetto delle distanza dall'anodo sulla macrocella. - barra di acciaio normale funge da anodo. - barre di acciaio inox fungono da catodi.	Vedi TABELLA 9 e GRAFICO 3				
		- misure di resistenza in vari punti del provino.	R	200	Ω	- Beam A	- nel punto R31
				250		- Beam B	
				215		- Beam A	- nel punto R0
				260		- Beam B	
				190		- Beam A	- nel punto R3
				250		- Beam B	

TABELLA 7:

Maximum chloride content values set by various ACI and BS documents

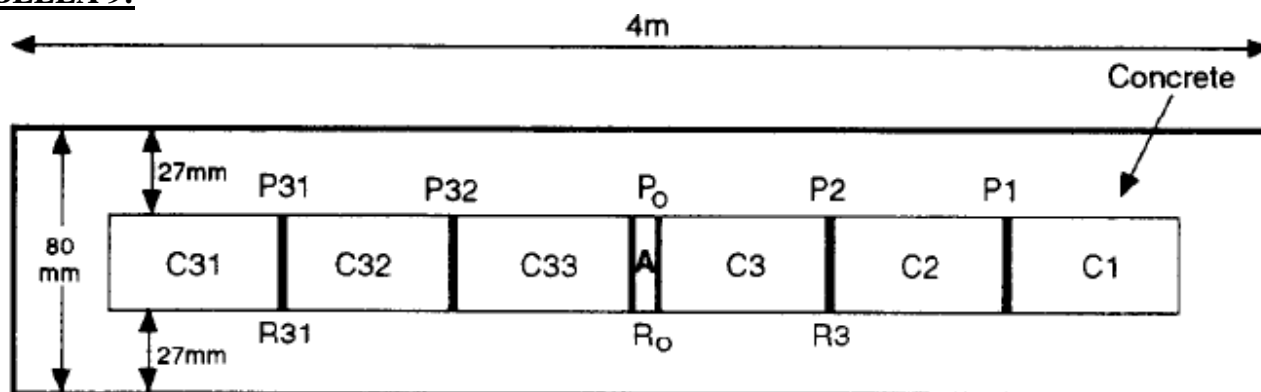
Type	Maximum chloride content (% , cem.)			
	BS 8110	ACI 201	ACI 357	ACI 222
Prestressed concrete	0.10		0.06	0.08
Reinforced concrete exposed to chloride in service	0.20	0.10	0.10	0.20
Reinforced concrete that will be dry or protected from moisture in service	0.40			
Other reinforced concrete		0.15		

TABELLA 8:

Chloride threshold level reported by various authors with varying conditions

Condition	Threshold values			Detection method	Reference
	Total chloride (% , cem.)	Free chloride (% , cem.)	$[Cl^-]/[OH^-]$		
Pore solution			0.6	Half-cell potential	[2]
			0.3	Polarisation	[33]
Specimen + internal Cl^-			8-63	Polarisation	[34]
	0.5-2.0			Macrocell current	[1]
	0.079-0.19			AC impedance	[81]
	0.32-1.9			Mass loss	[14]
	0.78-0.93	0.11-0.12	0.16-0.26	Half-cell potential	[12]
	0.45 (SRPC)	0.10	0.27		
	0.90 (15% PFA)	0.11	0.19		
	0.68 (30% PFA)	0.07	0.21		
	0.97 (30% GGBS)	0.03	0.23		
	0.35-1.00	0.14-0.22		$Cl^-/OH^- = 0.3$	[48]
Specimen + external Cl^-	0.227	0.364	1.5	Polarisation	[28]
	0.5-1.5			Half-cell potential	[11]
	0.70 (OPC)			Mass loss	[15]
	0.65 (15% PFA)				
	0.50 (30% PFA)				
	0.20 (50% PFA)				
	1.8-2.9			Polarisation	[26]
	0.5-1.4			Not mentioned	[25]
	0.6-1.4			Macrocell	[50]
Structure	0.2-1.5			Mass loss	[3]

Note: SRPC: sulphate resistant Portland cement, PFA: pulverised fly ash, GGBS: ground granulated blast furnace slag, OPC: ordinary Portland cement.

TABELLA 9:

- P31, P32, P₀, P2, P1 Silver/Silver Chloride reference cells embedded
 R31, R₀, R3 4 point resistance probes
 A Mild Steel Anode 25mm diameter
 C1, C2, C3, C31, C32, C33 Stainless Steel Cathodes 25mm diameter
 ┃ 2mm thick insulating spacers

Mix proportions

	Beam A	Beam B
OPC	1	1
Zone 2 Sand	2.4	1.5
Thames Valley Flint 10mm	2.9	3
Water	0.65	0.45
Superplasticiser	-	1.7%
NaCl	3% Cl*	3% Cl*

Effect of distance to anode on current density

Anode to cathode connection	Current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	
	Beam A	Beam B
A-C1	1.53	0.32
A-C2	1.91	0.22
A-C3	2.36	0.64
A-C1-C31	2.80	0.57
A-C2-C32	3.50	0.54
A-C3-C33	3.85	1.37

GRAFICO 2:

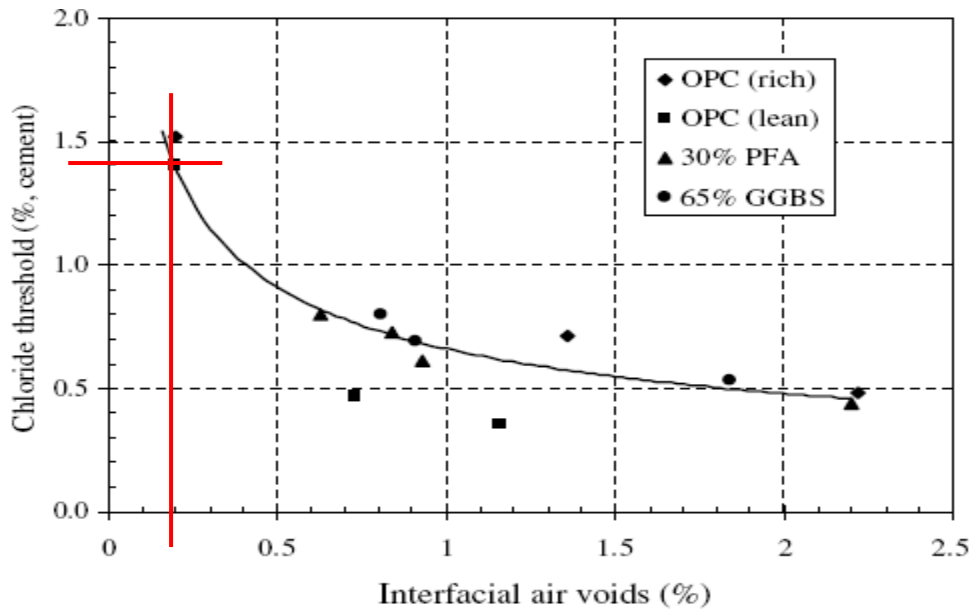
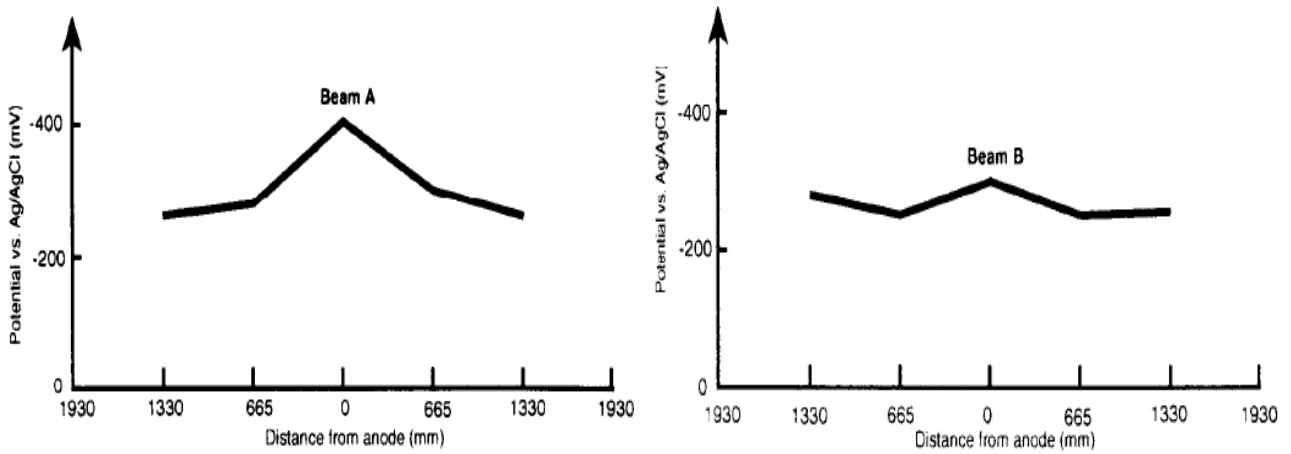


GRAFICO 3:



Autore	Articolo	Condizioni di lavoro	grandezza	Valore/ formula	Unità di misura	note
Basheer	2008	<ul style="list-style-type: none"> - dati sperimentali ottenuti sul campo con esposizione nel Mare del Nord per durata di 7 anni. - C_s e D_{Cl} ricavati per fitting dei valori a tempi diversi . - risultati per OPC 0,4 e materiale trattato con calcite e silani per ridurre i fenomeni aggressivi. - dati ricavati nel corso di 7 anni di esposizione (1 / 3 / 7 y) - la zona delle maree viene indicata come la più critica, si noti comunque una grande variabilità nei dati. 	C_s	0,1 / 0,2 / 0,1	% m_{cem}	- OPC a/c = 0,4 - zona atmosferica
			D_{Cl}	1,31 / 1,3 / 0,88	$10^{-12} m^2/s$	
			C_s	3,38 / 4,28 / 4,67	% m_{cem}	- OPC a/c =0,4 - zona maree
			D_{Cl}	3,77 / 2,24 / 3,01	* $10^{-12} m^2/s$	
			C_s	0,6 / 1,38 / 1,5	% m_{cem}	- OPC a/c =0,4 - zona spruzzi
			D_{Cl}	1,69 / 1 / 2,04	* $10^{-12} m^2/s$	

Autore	Articolo	Condizioni di lavoro	grandezza	Valore/ formula	Unità di misura	note		
Bertolini	2008	- misure sperimentali su provini in laboratorio dopo 27 mesi di prevenzione catodica.	$C_{critico}$	1,5	% m_{cem}	- OPC a/c = 0,5 - 0,4 mA/m ² sulla superficie dell'acciaio (0,5 mA/m ² sulla superficie del cls)		
		- misure sperimentali su provini in laboratorio non protetti.		0,7		- OPC a/c = 0,5		
		Distribuzione Cl in funzione della corrente applicata - acciaio a profondità nominale di 45 mm. - la prevenzione catodica non limita la penetrazione dei Cl (valori simili o superiori al riferimento senza corrente) ma aumenta la tolleranza del sistema alla loro presenza ($C_{critico} >$).					Vedi TABELLA 10	
		$C_{critico}$ in funzione della corrente applicata e del tempo tempo (sperimentale) - il contenuto di cloruri sull'acciaio aumenta nel tempo e all'aumentare della corrente di prevenzione. - il $C_{critico}$ aumenta all'aumentare della corrente di prevenzione e supera il limite nominale (dato teorico) indicato in 0,4 - 1%.					Vedi GRAFICO 4	
		Relazione potenziale/Cl sull'acciaio (teorico) - segnato il potenziale di pit e quello di protezione (diminuisce all'aumentare della corrente di prevenzione, portando il $C_{critico}$ a valori più elevati).					Vedi GRAFICO 5	
		Andamento di E_{corr} dell'acciaio nel tempo (sperimentale) - primo calo dopo 2 mesi dovuto al consumo dell'O ₂ contenuto nel calcestruzzo dall'inizio. - secondo calo (linea rossa) dopo 22 mesi dovuto all'innesco della corrosione.					Vedi GRAFICO 6	
		- misura sperimentale sui provini prima della prova. - elettrodi Ti1 (MMO) = 30 mV SCE. - elettrodi R1 (MnO ₂) = 150 mV SCE. - trend di E_{corr} in calo nel tempo (effetto della prevenzione catodica) con oscillazioni stagionali (estate con potenziali più bassi, cioè polarizzazione catodica più elevata). - vedi GRAFICO 7			E_{corr}	-100	mV (SCE)	- acciaio allo stato passivo nel calcestruzzo sano
						50		- anodo di Ti attivato nel calcestruzzo sano
		% area corrosa e penetrazione massima in funzione della corrente catodica di prevenzione.						Vedi TABELLA 11
		- contenuto iniziale di cloruri nel calcestruzzo.			C_i	0,008	% m_{cem}	

Autore	Articolo	Condizioni di lavoro	grandezza	Valore/ formula	Unità di misura	note	
Bertolini	2009	<p>- dati teorici di input per l'analisi agli elementi finiti di una colonna parzialmente immersa in acqua di mare.</p> <p>-Alcuni dati sono stati prelevati da prove sperimentali effettuate in precedenza (Bertolini 2008).</p> <p>- si simula con le caratteristiche di un OPC a/c=0,4.</p>	E_{corr}	-300	mV SCE	- zona splash (h = 0,24m)	- con cloruri al 3%
			I_{corr}	10	mA/m^2		
			β_a	-	mV/dec		
			β_c	300			
			$I_{lim} O_2$	140	mA/m^2		
			E_{corr}	-440	mV SCE	- zona splash (h = 0,16m)	- senza cloruri
			I_{corr}	8	mA/m^2		
			β_a	-	mV/dec		
			β_c	300			
			$I_{lim} O_2$	40	mA/m^2		
			E_{corr}	-200	mV SCE	- zona atmosferica	- con cloruri al 3%
			I_{corr}	3	mA/m^2		
			β_a	75	mV/dec		
			β_c	300			
			$I_{lim} O_2$	-	mA/m^2		
			E_{corr}	-100	mV SCE		
			I_{corr}	0,1	mA/m^2		
			β_a	100000	mV/dec		
	β_c	300					
	$I_{lim} O_2$	-	mA/m^2				
I_{const}	4	mA/m^2	- zona immersa	- con cloruri al 3%			
	1			- senza cloruri			
2004	<p>- relazione tra contenuto di umidità nell'atmosfera a contatto con il calcestruzzo e umidità percentuale contenuta nel calcestruzzo stesso.</p> <p>- vedi GRAFICO 8</p>	RH	30	%	Con RH esterno = 50%		

TABELLA 10:

Chloride content (% by mass of concrete) as a function of time and depth, for the different applied current densities.

Current density (mA/m ²)	Depth intervals (mm)	Time (months)						
		8	15	20	27	40	51	62
Control	0-7,5	0,43	0,61	0,58	0,79	0,78	0,63	0,50
	7,5-15	0,44	0,48	0,47	0,70	0,57	0,71	0,41
	15-22,5	0,23	0,26	0,30	0,54	0,49	0,55	0,54
	22,5-30	0,14	0,28	0,27	0,44	0,21	0,56	0,48
	30-37,5	0,02	0,09	0,14	0,31	0,54	0,31	0,38
	37,5-45	0,01	0,02	0,10	0,18	0,29	0,17	0,23
	45-52,5	0,01	0,02	-	-	0,59	0,23	0,20
	52,5-60	-	-	-	-	-	0,27	-
0,5	0-7,5	0,46	0,51	0,40	0,79	0,55	0,62	0,54
	7,5-15	0,41	0,21	0,33	0,53	0,41	0,60	0,52
	15-22,5	0,32	0,36	0,31	0,59	0,69	0,71	0,69
	22,5-30	0,11	0,17	0,16	0,43	0,49	0,34	0,42
	30-37,5	0,04	0,05	0,14	0,23	0,29	0,26	0,29
	37,5-45	0,03	0,04	0,07	0,22	0,32	0,34	0,26
	45-52,5	0,01	-	-	-	-	0,34	-
	52,5-60	-	-	-	-	-	-	-
1	0-7,5	0,48	0,72	0,47	0,73	0,69	0,71	0,60
	7,5-15	0,36	0,31	0,33	0,37	0,39	0,55	0,52
	15-22,5	0,24	0,20	0,34	0,49	0,57	0,65	0,70
	22,5-30	0,12	0,21	0,20	0,33	0,38	0,46	0,54
	30-37,5	0,03	0,07	0,07	0,26	0,30	0,44	0,51
	37,5-45	0,01	0,02	0,03	0,22	0,21	0,45	0,38
	45-52,5	-	0,02	-	-	-	0,36	0,52
	52,5-60	-	-	-	-	-	0,50	-
2	0-7,5	0,75	0,75	0,63	0,97	0,65	0,66	0,42
	7,5-15	0,32	0,24	0,59	0,32	0,80	0,53	0,60
	15-22,5	0,35	0,37	0,45	0,44	0,75	0,76	0,56
	22,5-30	0,18	0,18	0,17	0,34	0,45	0,76	0,66
	30-37,5	0,05	0,05	0,05	0,29	0,37	0,52	0,36
	37,5-45	0,01	0,02	0,04	0,22	0,34	0,30	0,30
	45-52,5	0,01	-	-	-	-	0,31	0,33
	52,5-60	-	-	-	-	-	-	-
5	0-7,5	0,65	0,63	0,45	0,76	0,69	0,71	0,63
	7,5-15	0,38	0,44	0,43	0,44	0,62	0,77	0,55
	15-22,5	0,46	0,31	0,67	0,55	0,64	0,75	0,60
	22,5-30	0,19	0,22	0,24	0,30	0,47	0,63	0,57
	30-37,5	0,06	0,12	0,07	0,29	0,39	0,72	0,51
	37,5-45	0,01	0,04	0,03	0,20	0,20	0,47	0,49
	45-52,5	-	-	0,03	-	-	0,21	0,37
	52,5-60	-	-	-	-	-	0,57	-

TABELLA 11:

Percentage of corroded surface and maximum attack penetration on the rebars in the different slabs.

Cathodic current density (mA/m ²)	-	0,4	0,8	1,7	4,2	8,4	16,8
Corroded area (%)	2,5	0,7	0,7	0	0	0	0
Maximum attack penetration (mm)	1,5	1	0,8	-	-	-	-

GRAFICO 4:

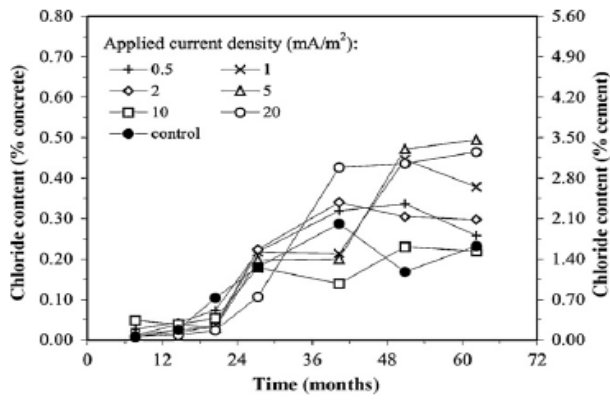


Fig. 21. Chloride content in the concrete close to the rebar (i.e. at depth between 37.5 and 45 mm) as a function of time.

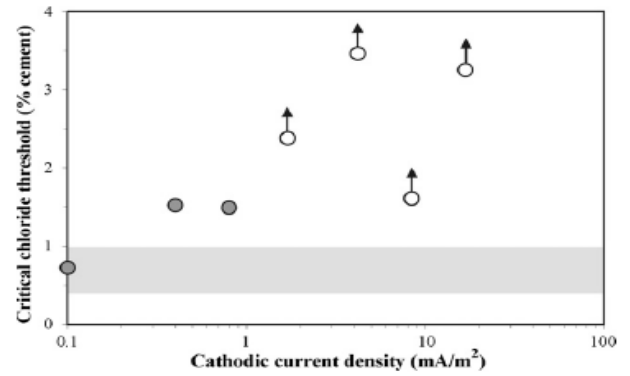


Fig. 25. Critical chloride threshold for the initiation of pitting corrosion as a function of applied cathodic current density. White symbols with arrow indicate minimum values (corrosion did not initiate).

GRAFICO 5:

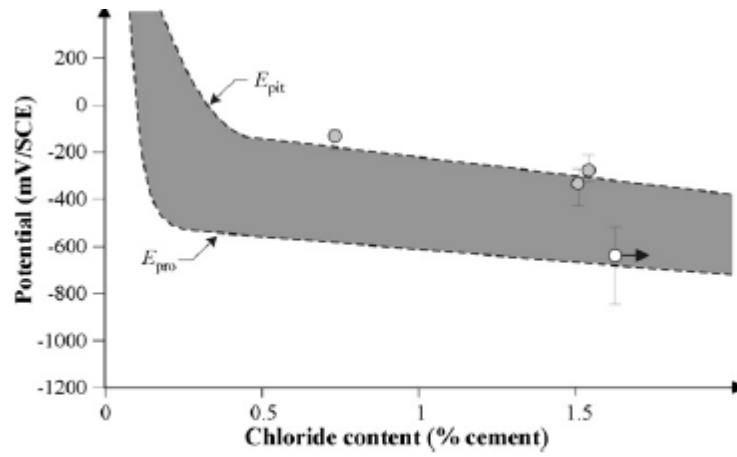


Fig. 29. Correlation between steel potential (average of *off* values from 12 months until corrosion initiation) and chloride content at steel depth (white symbol with arrow refers to slab where corrosion did not initiate).

GRAFICO 6:

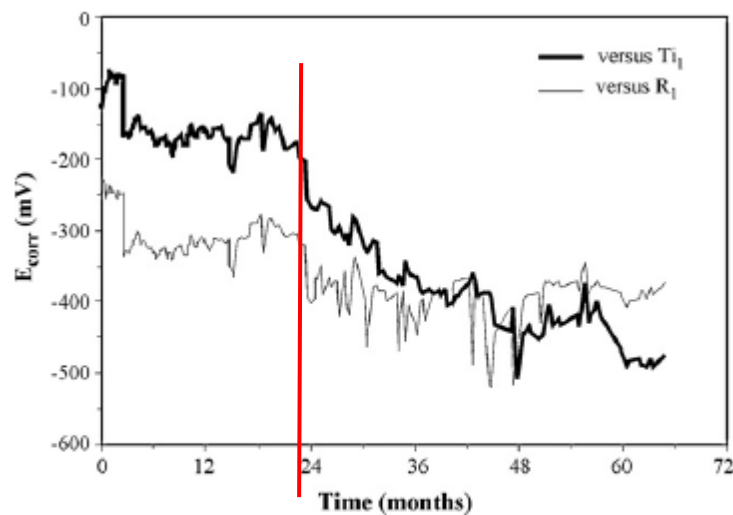


Fig. 19. Free corrosion potential of steel in the control slab measured versus Ti_1 electrode (placed in the lower part of the slab) and R_1 electrode (placed in the upper part of the slab).

GRAFICO 7:

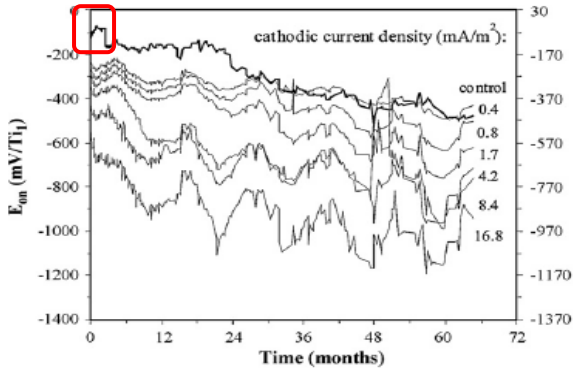
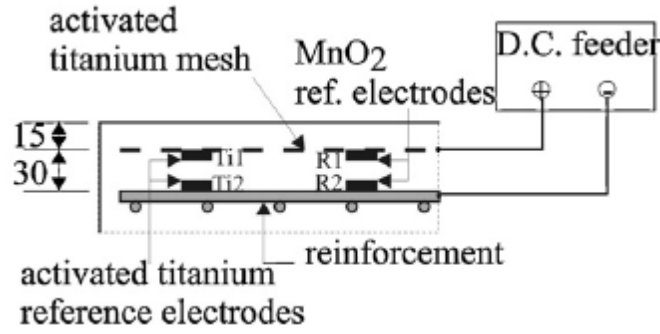


Fig. 3. E_{on} values of steel potential measured versus Ti_1 electrode at the different applied current densities, as a function of time (the free corrosion values of steel potential in the control slab are also reported).

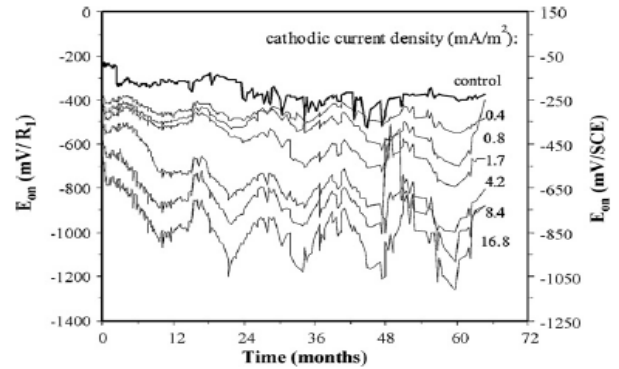


Fig. 4. E_{on} values of steel potential measured versus R_1 electrode at the different applied current densities, as a function of time (the free corrosion values of steel potential in the control slab are also reported).

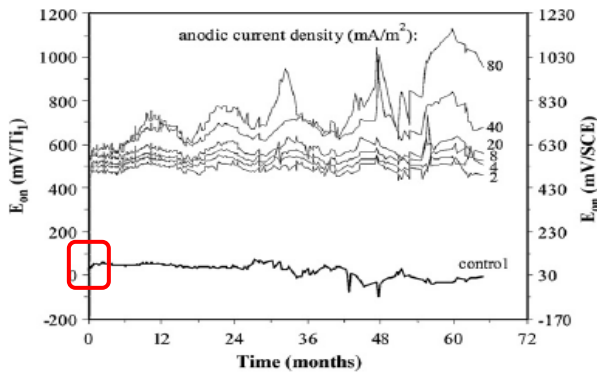


Fig. 5. E_{on} values of anode potential measured versus Ti_1 electrode at the different applied current densities, as a function of time (the free corrosion values of anode potential in the control slab are also reported).

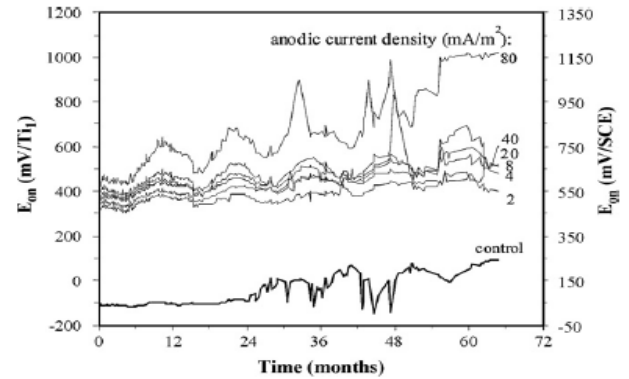


Fig. 6. E_{on} values of anode potential measured versus R_1 electrode at the different applied current densities, as a function of time (the free corrosion values of anode potential in the control slab are also reported).

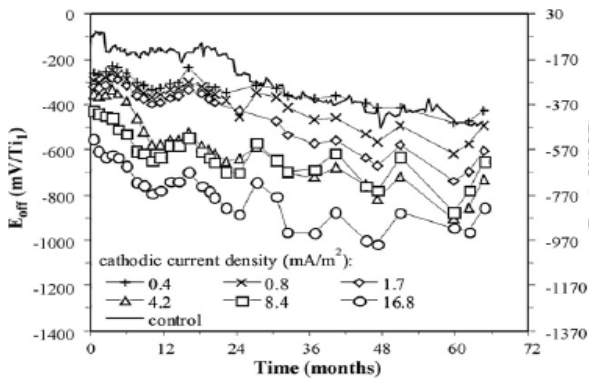


Fig. 7. Instant off values of steel potential measured versus Ti_1 electrode at the different applied current densities and free corrosion values of steel potential in the control slab, as a function of time.

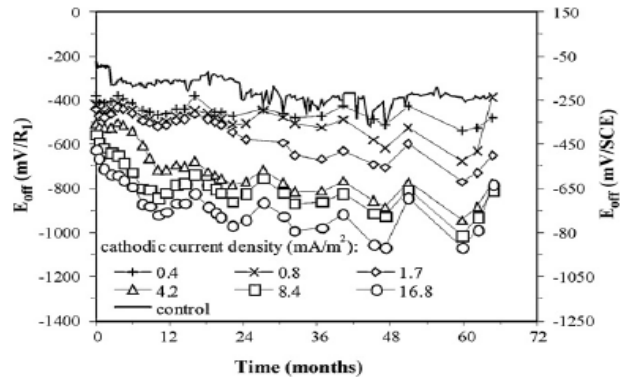


Fig. 8. Instant off values of steel potential measured versus R_1 electrode at the different applied current densities and free corrosion values of steel potential in the control slab, as a function of time.

GRAFICO 8:

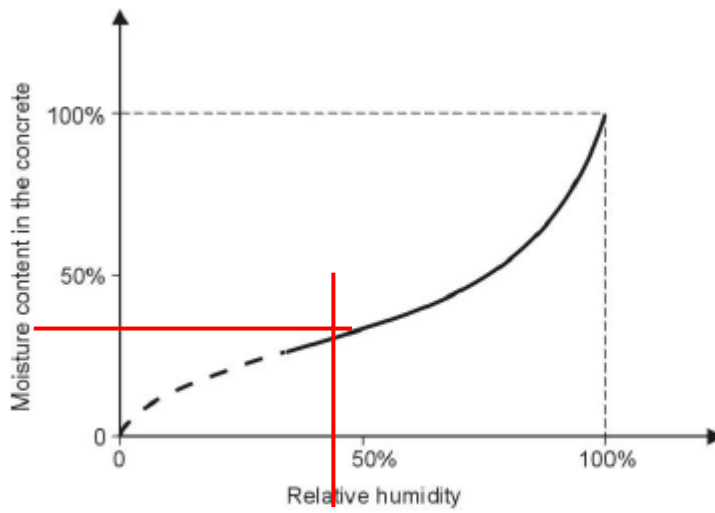


Figure 2.2 Schematic representation of water content in the pores of concrete as a function of the relative humidity of the environment, in conditions of equilibrium [1]

Autore	Articolo	Condizioni di lavoro	grandezza	Valore/ formula	Unità di misura	note	
Bruns	2010	- formula teorica derivata da Butler-Volmer per il calcolo della corrente di macrocella.	$i = \frac{i_{corr} \left[\exp\left(\frac{2.3\eta}{b_a}\right) - \exp\left(\frac{-2.3\eta}{b_c}\right) \right]}{1 + \frac{i_{corr}}{i_{lim,ox}} \exp\left(\frac{2.3\eta}{b_a}\right) - \frac{i_{corr}}{i_{lim,red}} \exp\left(\frac{-2.3\eta}{b_c}\right)}$				vedi TABELLA 12
		- dati di input presi da letteratura (attivo/passivo).	i_{corr}	8/0,04	mA/m ²	- nessun riferimento bibliografico	
			E_{corr}	-372/-75	mV (SCE)		
			β_a	150/2000	mV/dec.		
			B_c	180/120			
			i_{limOX}	1000/0,5	mA/m ²		
	i_{limRED}	-400/ -10e ^{-5,3η}					
	- vedi TABELLA 12						
Cerny	2004	- formula teorica derivata dalla seconda equazione di Fick per la determinazione del profilo di cloruri in una struttura reale.	$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},$ $C(x, t) = C_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$				- condizioni al contorno: - C(0,t) = C₀ (concentrazione iniziale alla superficie del calcestruzzo) - C(∞,t) = 0 (concentrazione a grande distanza dalla superficie bagnata) - C(x,0) = 0 (calcestruzzo inizialmente sano)
		- misure sperimentali su provini in laboratorio ottenute tramite metodi di calcolo numerici. - prove effettuate su provini di sola malta (OPC 450g + acqua 225g + sabbia 1350g) maturata per 27 giorni con RH 100%. - vedi GRAFICO 9	D_{Cl}	3,8 * 10 ⁻⁹ 1 * 10 ⁻⁹	m ² /s	- media dei valori ottenuti tramite metodo di integrazione - media dei valori ottenuti tramite metodo di Matano (168h)	
Chang	2008 – 1	- misure sperimentali di provini immersi in acqua di mare per 9 mesi.	E_{corr}	-570		mV (SCE)	- FA - inizio della prova (calcestruzzo sano)
	2008 – 2	Risultati delle curve sperimentali per provini di FA e SG. - β _a e β _c , V _a e V _c , E _{corr} di FA e SG per 9 mesi. - β _a e β _c , V _a e V _c , E _{corr} di FA e SG per 4,7 anni.				Vedi TABELLA 13	
	2008 – 1	- formula teorica della corrente di corrosione derivata dalle equazioni di Butler-Volmer.	$i(E) = i_{corr} \left(e^{2.3(E-E_{corr})/\beta_a} - e^{-2.3(E-E_{corr})/\beta_c} \right)$				

TABELLA 12:

Table 1. Parameters used for the mathematical description according to Equation (8)

State	i_{corr} (mA/m ²)	E_{corr} (V _{SCE})	b_a (V/dec)	b_c (V/dec)	$i_{lim,ox}$ (mA/m ²)	$i_{lim,red}$ (mA/m ²)
Active	8.0	-372	0.150	0.180	1000	-400
Passive	0.04	-75	2	0.120	0.5	$-10 \times \exp(-5.3\eta)$

TABELLA 13:

Curve-fit results using Eq. (9) for two steel samples in concrete for 9 months

	Steel bar 5FA3 in fly ash concrete	Steel bar 5SG3 in slag concrete
Apparent anodic β_a (mV/decade)	450	205
Apparent cathodic β_c (mV/decade)	240	480
Corrosion rate (mm/year)	3.71×10^{-3}	0.88×10^{-3}
Parameter V_a (V)	0.06	0.08
Parameter V_c (V)	0.04	0.08
Parameter "B" (mV)	68	62
Potential E_{corr} (V)	-0.568	-0.260

Curve-fit results using Eq. (9) for two steel samples in concrete for 4.7 years

	Steel bar 9FA3 in fly ash concrete	Steel bar 9SG3 in slag concrete
Apparent anodic β_a (mV/decade)	600	230
Apparent cathodic β_c (mV/decade)	192	250
Corrosion rate (mm/year)	7.63×10^{-3}	0.37×10^{-3}
Parameter V_a (V)	0.016	0.014
Parameter V_c (V)	0.012	0.017
Parameter "B" (mV)	63	52
Potential E_{corr} (V)	-0.702	-0.283

Curve-fit results of another two steel samples in concrete for 4.7 years

	Steel bar 9FA10 in fly ash concrete	Steel bar 9SG10 in slag concrete
Apparent anodic β_a (mV/decade)	800	295
Apparent cathodic β_c (mV/decade)	263	235
Corrosion rate (mm/year)	5.97×10^{-3}	0.40×10^{-3}
Parameter V_a (V)	0.035	0.017
Parameter V_c (V)	0.025	0.014
Parameter "B" (mV)	86	57
Potential E_{corr} (V)	-0.664	-0.296

GRAFICO 9:

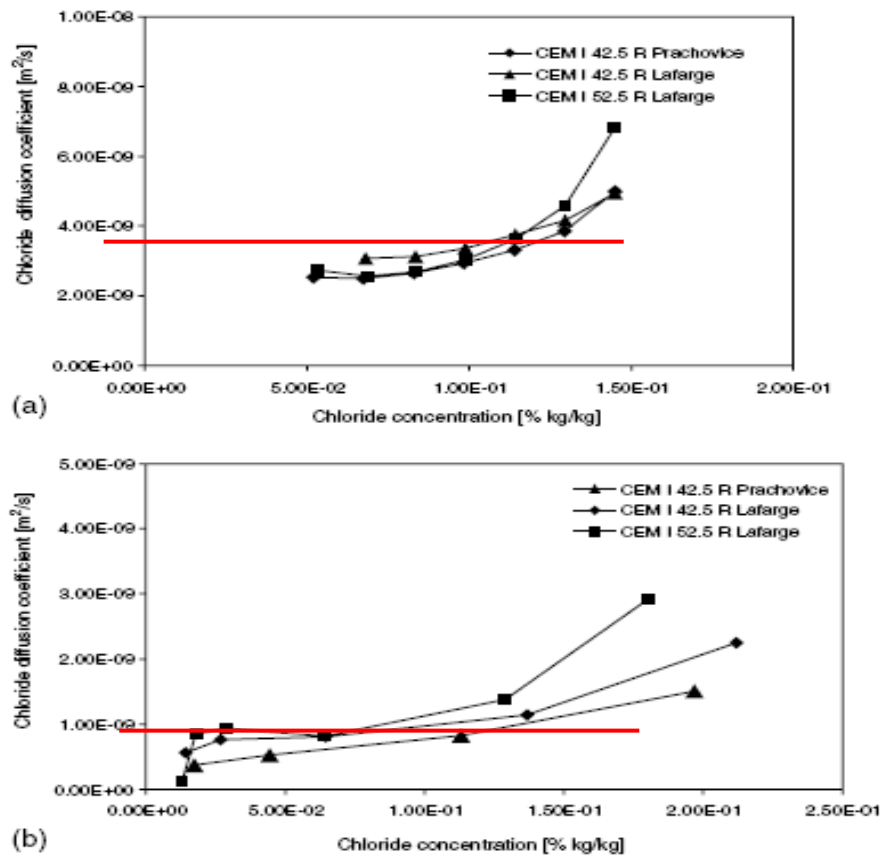


Fig. 4. (a) Chloride diffusion coefficients calculated by the double integration method. (b) Chloride diffusion coefficients calculated by the Matano method, 168 h curve.

Autore	Articolo	Condizioni di lavoro	grandezza	Valore/ formula	Unità di misura	note
Dao	2010-1	- review di diversi autori trattanti le curve catodiche di corrosione dell'acciaio in strutture di calcestruzzo. - vedi TABELLA 14	β_c	160-200	mV/dec	
	2010-2	- simulazione numerica teorica su macrocelle su barre immerse in calcestruzzo. - vedi TABELLA 15	β_a	60		
			β_c	160		
Flitt	2010	- curve di polarizzazione sperimentali ottenute per vari tipi di anodi sacrificali di zinco o lega di zinco in immersione in varie soluzioni saline (vedi tab.32) - si riportano E_o e i_o e β_a per leghe per anodi sacrificali del tipo Mil-Spec-K in soluzione acquosa 3,5% NaCl completamente areata, pH=6,5 e T=25°C. - vedi TABELLA 16	E_o	-1181	mV SCE	
			i_o	$8,24 \cdot 10^{-27}$	mA/m ²	
			β_a	7	mV/dec	

TABELLA 14:

Table 1. Review of parameters for cathodic curve.

	$i_{co}(A/mm^2)$	$\phi_{co}(mV)$	$\beta_c(mV/dec)$
Kim and Kim [11]	0.0006×10^{-8}	160	176.3
Isgor and Razaqpur [12]	0.0006×10^{-8}	160	160
Ghods, Isgor and Pour-Ghaz [18]	0.001×10^{-8}	160	160
Kranc and Sagues [16]	0.000625×10^{-8}	160	160
Pour-Ghaz, Isgor and Ghods [13]	0.001×10^{-8}	160	180
Warkus, Raupach and Gulikers [19]	-	-	200

TABELLA 15:

Parameters	Unit	Ge and Isgor 2007 [15]	Kim and Kim 2008 [7]
Length	mm	300	110
Height	mm	100	170
Equilibrium potential for anodic reaction ϕ_{a0}	mV vs. SCE	-780	-690
Exchange current density for anodic reaction i_{a0}	A/mm ²	187.5×10^{-12}	275×10^{-12}
Tafel slope for anodic reaction β_a	mV/dec	60	90.7
Equilibrium potential for cathodic reaction ϕ_{c0}	mV vs. SCE	160	160
Exchange current density for cathodic reaction i_{c0}	A/mm ²	6.25×10^{-12}	6×10^{-12}
Tafel slope for cathodic reaction β_c	mV/dec	160	176.3
Limiting current density i_L	A/mm ²	1×10^{-6}	
Concrete resistivity	Ohm.mm	140,000	150,000

TABELLA 16:

Table 2
Redox data and electrochemical parameters relevant to the synthesis of a polarization curve.

Polarization curves and extracted parameters	Case: 1 Zn polycrystalline 3% NaCl air saturated	Case: 2 Zn coating 3% NaCl fully aerated	Case: 3 Zn polycrystalline seawater air bubbling	Case: 4 Zn polycrystalline 0.05 M NaCl open air	Case: 5 anode alloy 3.5% NaCl fully aerated	Case: 6 anode alloy 3.5% NaCl fully aerated
<i>References</i>	Bennett	Leidheiser et al.	Wrubl et al.	Yadav et al.	Flitt et al.	Flitt et al.
<i>Redox</i>						
pH	6.4	6.4	8.1	6.4	6.5	6.5
[O ₂] (mg/L)	6.6	6.8	7.1	6.8	6.6	6.6
[Zn] (mg/L)	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065
Temp [K]	303	298 (assumed)	293	298 (assumed)	298	298
<i>Reversible potentials</i>						
Zinc (mV SHE)	-940	-935	-935	-937	-937	-937
Oxygen 2e (mV/SHE)	460	463	369	463	456	456
Oxygen 4e (mV/SHE)	788	795	704	795	789	789
Hydrogen (mV/SHE)	-385	-378	-471	-378	-384	-384
<i>Zinc</i>						
TS (mV/dec)	13	26	15	34	7	7
ECD (A/cm ²)	2.95×10^{-12}	3.03×10^{-12}	2.78×10^{-17}	3.90×10^{-11}	8.24×10^{-27}	8.08×10^{-25}
Film resistance (ohm)	0	0	1	5	1	0
<i>Oxygen 2e reduction</i>						
TS (mV/dec)	110	66	56	115	118	120
ECD (A/cm ²)	2.71×10^{-17}	7.48×10^{-25}	5.08×10^{-25}	5.24×10^{-15}	1.13×10^{-15}	1.48×10^{-16}
LCD (A/cm ²)	2.77×10^{-5}	1.07×10^{-5}	1.49×10^{-5}	4.58×10^{-5}	1.80×10^{-5}	2.47×10^{-5}
<i>Oxygen 4e reduction</i>						
TS (mV/dec)	57	67	54	54	49	49
ECD (A/cm ²)	4.20×10^{-38}	6.00×10^{-32}	2.70×10^{-36}	8.00×10^{-39}	1.43×10^{-40}	4.68×10^{-42}
LCD (A/cm ²)	4.95×10^{-5}	2.22×10^{-5}	2.89×10^{-5}	2.22×10^{-3}	2.19×10^{-4}	1.24×10^{-4}
<i>Water reduction</i>						
TS (mV/dec)	130	125	119	123	120	153
ECD (A/cm ²)	6.48×10^{-12}	9.89×10^{-12}	1.00×10^{-9}	1.32×10^{-11}	8.43×10^{-12}	1.40×10^{-10}
<i>Bi-Gaussian peak</i>						
Left half width (mV)	49	27	40	49	22	23
Right half width (mV)	34	27	36	19	13	16
Peak height (μA)	29	32	23	273	78	64
Peak potential (mV/SHE)	-1158	-1049	-951	-1055	-965	-1048

Autore	Articolo	Condizioni di lavoro	grandezza	Valore/ formula	Unità di misura	note
Gulikers	2006	<p>- Parametri teorici riferiti a una barra di rinforzo immersa in calcestruzzo suggeriti per la soluzione di un esercizio teorico.</p> <p>- barra con sezione attiva in calcestruzzo umido.</p> <p>- i dati riferiti ai diversi autori sono le soluzioni all'esercizio proposto a cui sono giunti i diversi gruppi di ricerca.</p> <p>- per calcolare I_{lim} è stata usata la seguente formula:</p> $i_L = \frac{nFDC_0}{r_s \ln r_c/r_s}$ <p>- vedi TABELLA 17</p>	E_{corr}	-800	mV SCE	- zona attiva
				-140/-200		- zona passiva
			I_{corr}	3,2	mA/m ²	- zona attiva
				½,4		- zona passiva
			ρ	200	Ωm	- resistività calcestruzzo
			D_{O_2}	$5 * 10^{-12}$	m ² /s	- diffusione ossigeno nel calcestruzzo
			E_{corr}	-710	mV SCE	-zona attiva
				14/-30		- zona passiva
			I_{corr}	3,2	mA/m ²	- zona attiva
				0,52/1,2		- zona passiva
			β_a	60	mV/dec	- zona attiva
			β_c	120		- zona attiva e passiva
			$I_{lim} O_2$	0,35	mA/m ²	- risultato incerto
			E_{corr}	-916	mV SCE	-zona attiva
				-250/-300		- zona passiva
			I_{corr}	2,2	mA/m ²	- zona attiva
				1,1/3,1		- zona passiva
			β_a	58,2	mV/dec	- zona attiva
				100000		- zona passiva
			β_c	116,3		- zona attiva e passiva
			$I_{lim} O_2$	12,12	mA/m ²	
			E_{corr}	-800	mV SCE	-zona attiva
				-140/-200		- zona passiva
			I_{corr}	3,2	mA/m ²	-zona attiva
1,38/3,16	- zona passiva					
β_a	60	mV/dec	-zona attiva			
	100000		- zona passiva			
β_c	100000		-zona attiva			
	160		- zona passiva			
$I_{lim} O_2$	12,53	mA/m ²				

TABELLA 17:

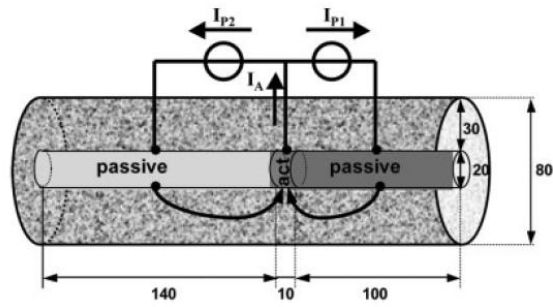


Fig. 1. Geometry of the corrosion system given for the calculations in Case Study 1

parameter		Brem	Glass	Gulikers	Peelen	Raupach	Sagtiés
P	b_a	75	—	∞	∞	∞	∞
	b_c	200	120	116.3	180	176.3	160
A	b_a	75	60	58.2	90.7	0	60
	b_c	200	120	116.3	180	—	∞
$i_{lim,ox}$		ntia	100	12.12	ntia	12.1	12.53
i_{corr}	P1	0.47	0.52	1.1	0.1	0.1	1.382
	P2	1.08	1.2	3.08	0.1	0.1	3.160
	A	2.9	3.2	2.2	10	0	3.19
$E_{c,o}$		—	+ 100	+ 400	—	—	+ 100
$E_{a,o}$		—	- 800	- 1200	—	—	- 1000
$i_{c,o}$ (P1)		—	$100 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-6}$	—	—	$43.72 \cdot 10^{-3}$
$i_{c,o}$ (P2)		—	$100 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$	—	—	$42.14 \cdot 10^{-3}$
A	$i_{a,o}$	—	$100 \cdot 10^{-3}$	$29.1 \cdot 10^{-6}$	—	—	$1.48 \cdot 10^{-3}$
	$i_{c,o}$	—	—	$1.3 \cdot 10^{-10}$	—	—	—

Autore	Articolo	Condizioni di lavoro	grandezza	Valore/ formula	Unità di misura	note
Halami- ckova	1995	- misure sperimentali in laboratorio con malta a diverse % di sabbia. - vedi TABELLA 18	D_{Cl}	$1,5 * 10^{-11}$	m^2/s	- a/c = 0,4 - media aritmetica dei valori efficaci
				$3,6 * 10^{-11}$		- a/c = 0,5 - media aritmetica dei valori efficaci
Hansson	2006	- misure sperimentali di provini in laboratorio tramite estrapolazione dai grafici. - provini con penetrazione di cloruri dopo 180 settimane.	I_{corr}	2 – 8	mA/m^2	- OPC, a/c = 0,43
				0,005		- HPC, a/c = 0,35
Malik	2004	- prove sperimentali su campioni di calcestruzzo armato in diversi ambienti. - vedi TABELLA 19	E_{corr}	-682	$mV SCE$	- 5% NaCl solution
				-507		- splash seawater
				-313		- nebbia salina
				-30		- atmosfera
			I_{corr}	6,84	mA/m^2	- 5% NaCl solution
				3,16		- splash seawater
				0,21		- nebbia salina
				0,034		- atmosfera
Martys	1997	- formula teorica per la determinazione dell'assorbimento capillare di acqua in un mezzo poroso.		-		- V = volume di acqua assorbito - A = area esposta - S = sorpitivity (coefficiente sperimentale)

TABELLA 18:

Chloride Diffusion Coefficients for 0.4 w/c Ratio Mixes

Sand Volume (%)	Degree of Hydration* (%)	Time (h) t_D	D ($m^2/s \times 10^{-11}$)	Average D ($m^2/s \times 10^{-11}$)	$D_{simulation}$ ($m^2/s \times 10^{-11}$)	C_v (%)
0	54 - 55	72.2	1.64	1.69	2.18	2.1
		69.0	1.72			
		69.5	1.71			
0	59 - 60	115.4	1.02	1.09	1.16	5.2
		109.1	1.09			
		111.4	1.16			
35	65 - 70	150.0	0.76	0.74		3.9
		156.1	0.72			
45	50 - 57	53.2	2.23	2.33		3.9
		51.0	2.31			
		48.1	2.45			
45	65 - 67	67.5	1.72	1.62		6.2
		69.2	1.52			
		59.1	2.13**			
55	55 - 61	20.9	5.73**	(1.79**)		(15**)
		42.1	2.8			
55	66 - 72	138.0	0.78	0.82		4.3
		130.0	0.85			

* degree of hydration at start and end of test

** result excluded from average due to high variability.

Chloride Diffusion Coefficients for 0.5 w/c Ratio Mixes

Sand Volume (%)	Degree of Hydration (%)	Time (h) t_D	D ($m^2/s \times 10^{-11}$)	Average D ($m^2/s \times 10^{-11}$)	$D_{simulation}$ ($m^2/s \times 10^{-11}$)	C_v (%)
0	46 - 48	15.8	7.95	7.54	12.88	5.5
		17.4	7.12			
0	55 - 56	40.0	2.78	2.96	8.12	4.6
		37.0	3.00			
		36.0	3.11			
35	70 - 73	125.0	0.92	0.96		3.7
		115.0	0.99			
45	53 - 55	22.2	5.16	5.66		6.7
		20.3	5.76			
		19.6	6.07			
45	70 - 72	63.3	1.8	1.79		0.5
		64.6	1.78			
		66.1	1.8			
55	55 - 57	22.6	4.93	5.3		6.9
		22.2	5.66			
55	70 - 73	125.0	0.86	0.84		2.4
		130.0	0.82			

TABELLA 19:

S. No.	Sample	Environment	Exposure Time; Months	E_{corr} mV	I_{corr} $\mu A/cm^2$
1.	Uncoated Concrete (Control)	Rebar 5% NaCl	6	-682	0.684
2.	"	Salt Fog	1	-313	0.021
3.	"	Subkha	8	-519	0.246
4.	"	Atmosphere	6	-30	0.0034
5.	"	Splash Zone (seawater)	6	-507	0.316

Autore	Articolo	Condizioni di lavoro	grandezza	Valore/ formula	Unità di misura	note
Meira	2010	- misure sperimentali tramite prove con metodo della “ candela bagnata ” in atmosfera marina (vicinanza al mare).	V_{Cl}	500	mg/m^2d	vedi GRAFICO 10
		- formula sperimentale tramite prove con metodo della “ candela bagnata ” in atmosfera marina (vicinanza al mare). - il tempo viene incorporato nel valore di D_{ac} .			—	- C_{tot} = cloruri totali penetrati nel calcestruzzo - C_{max} = concentrazione massima del profilo - C_o = contenuto iniziale di cloruri - $K_{d/cmax}$ = coefficiente ambientale e del calcestruzzo - D_{ac} = deposizione accumulata dei cloruri a un dato tempo sulla candela bagnata
		-vedi TABELLE 20 e 21.			—	
		C_{Cl} in funzione del tempo, esposizione e tipo di calcestruzzo (sperimentale)				vedi GRAFICO 11
		- composizione calcestruzzo: vedi TABELLA 22				
		C_{tot} in funzione del tempo, velocità di deposizione e tipo di calcestruzzo (sperimentale) - si prende in considerazione solo la velocità più elevata perché quella nel caso più vicino al mare e quindi più aderente alle nostre condizioni di lavoro.				Vedi GRAFICO 12
Profondità a cui si raggiunge il $C_{critico}$ (0,4%) in funzione del tempo, velocità di deposizione e tipo di calcestruzzo				vedi GRAFICO 13		

Mu~noz	2002	- curve di polarizzazione sperimentali ottenute per vari tipi di anodi sacrificali di alluminio indio in immersione in soluzione deareata salina 0,5M e pH=5 (vedi tab.32) - si riportano β_a per leghe per anodi sacrificali di composizione Al-5%Zn-0.02%In. - si riporta in grafico 20 varie curve di polarizzazione relative ad ulteriori leghe commerciali indagate nel lavoro. - vedi GRAFICO 14	β_a	20	mV/dec	
--------	------	--	-----------	----	--------	--

TABELLA 20:Representative equations for $C_{tot} - D_{ac}$ relationship incorporating long-term data.

Concrete	C_0 (% cement)	Equations	r^2	Number of points (n)
C1	0.0465	$C_{tot} = 0.0465 + 0.00781D_{ac}^{0.5}$	0.92	20
C2	0.0456	$C_{tot} = 0.0456 + 0.00873D_{ac}^{0.5}$	0.91	20
C3	0.0401	$C_{tot} = 0.0401 + 0.01080D_{ac}^{0.5}$	0.91	20

TABELLA 21:Representative equations for $C_{max} - D_{ac}$ relationship incorporating long-term data.

Concrete	C_0 (% cement)	k_{cmax} (% cement)	Equations	r^2	Number of points (n)
C1	0.0465	0.021	$C_{max} = 0.0465 + 0.021D_{ac}^{0.5}$	0.91	20
C2	0.0456	0.022	$C_{max} = 0.0456 + 0.022D_{ac}^{0.5}$	0.93	20
C3	0.0401	0.029	$C_{max} = 0.0401 + 0.029D_{ac}^{0.5}$	0.94	20

TABELLA 22:

Concrete mixtures and properties.

Concrete	C1	C2	C3
Cement (kg/m ³)	406	356	320
Sand (kg/m ³)	769	812	840
Aggregate (kg/m ³)	947	947	947
Plasticiser (kg/m ³)	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

GRAFICO 10:

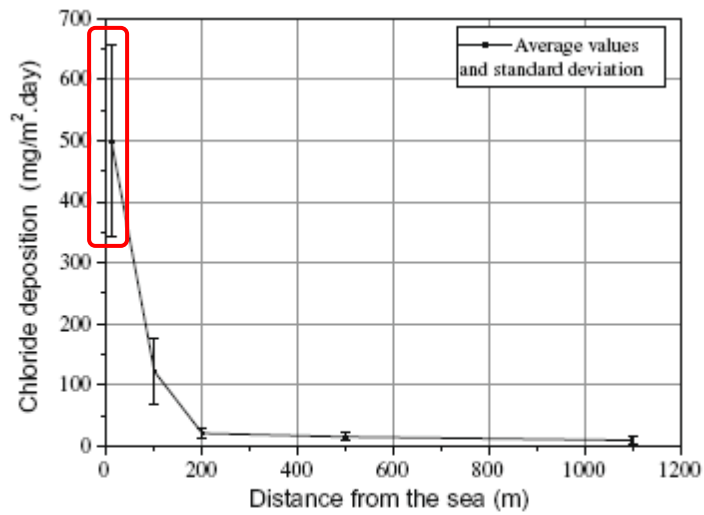


Fig. 4. Chloride deposition on the wet candle device at 10, 100, 200, 500 and 1100 m from the sea.

GRAFICO 11:

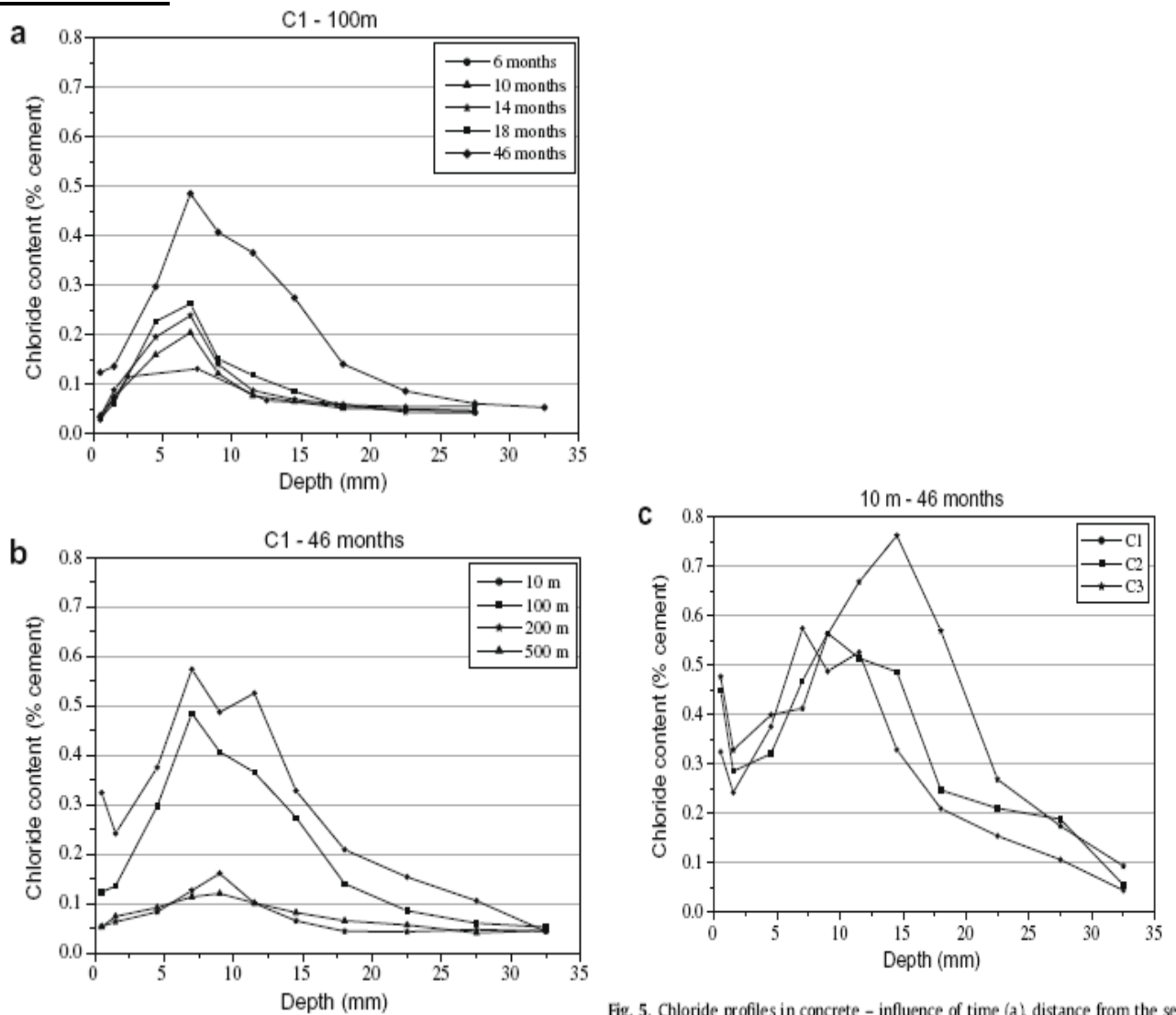


Fig. 5. Chloride profiles in concrete – influence of time (a), distance from the sea/ salinity of marine aerosol (b) and characteristics of concrete (c).

GRAFICO 12:

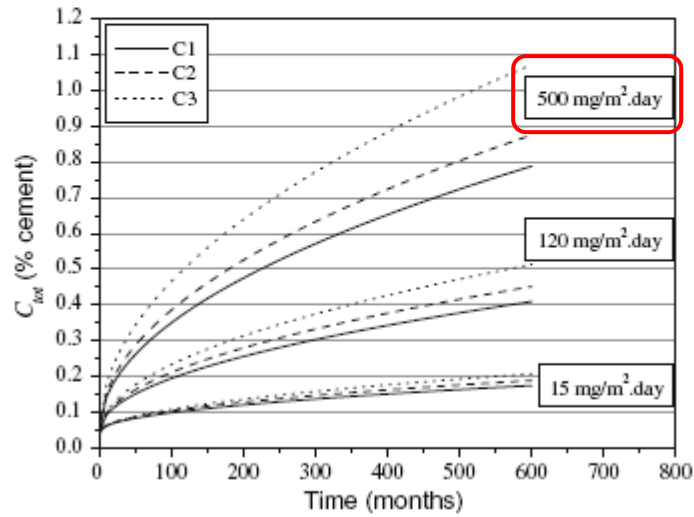


Fig. 6. C_{cor} simulations for concretes C1, C2 and C3, chloride deposition rates of 15, 120 and 500 $\text{mg/m}^2\cdot\text{day}$ and 50 years of exposure.

GRAFICO 13:

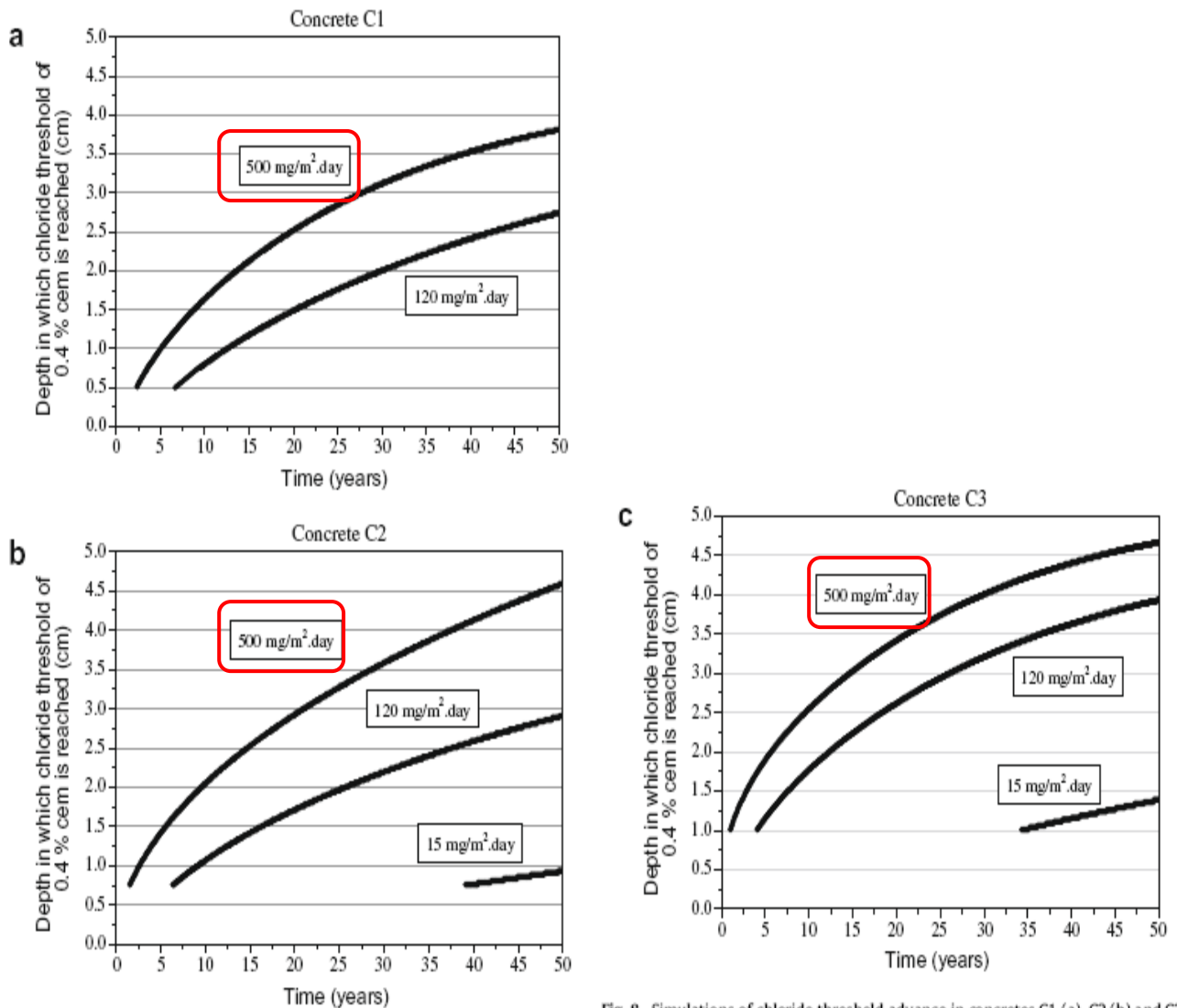


Fig. 8. Simulations of chloride threshold advance in concretes C1 (a), C2 (b) and C3 (c) for different chloride deposition levels.

GRAFICO 14:

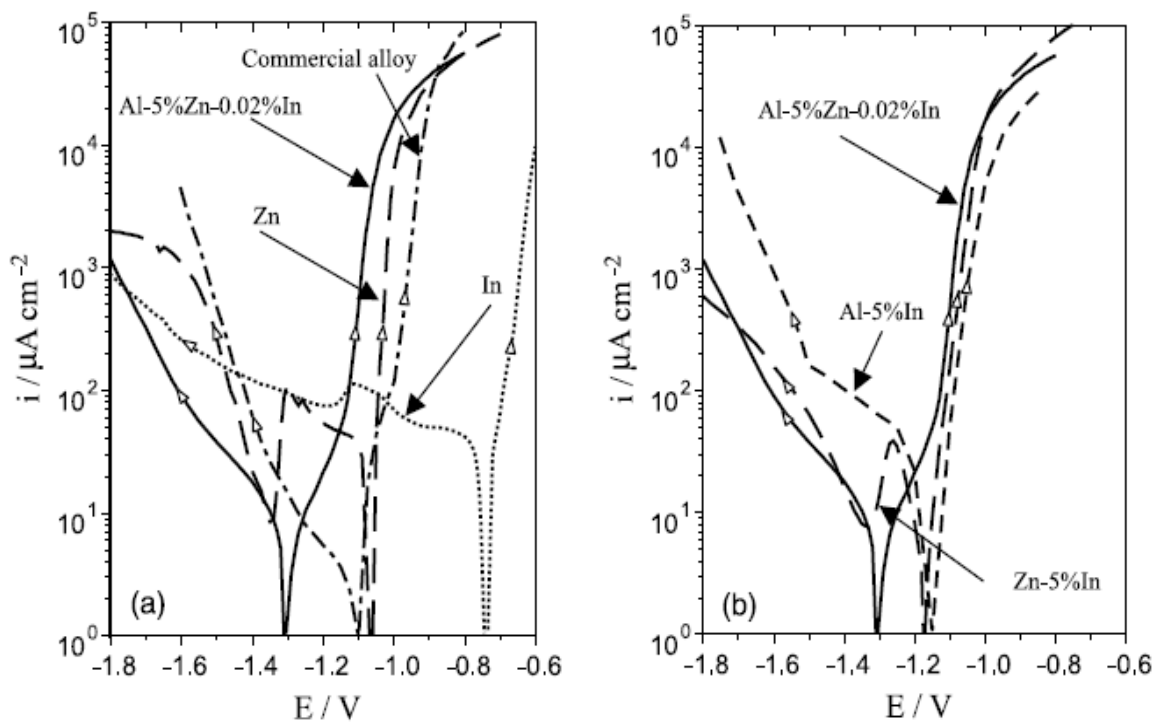


Fig. 1. Potentiodynamic polarization of Al-Zn-In alloy in deaerated 0.5 M NaCl solution of pH = 5, $v = 0.001 \text{ V s}^{-1}$, $E_i = E_{\text{corr}}$. The polarization curves of the commercial alloy, Zn and In (a) and the binary alloys Zn-5%In and Al-5%In (b) are also shown for comparison reasons.

Autore	Articolo	Condizioni di lavoro	grandezza	Valore/ formula	Unità di misura	note
Nielsen	2003	- formula teorica derivata dalla seconda equazione di Fick per la determinazione del profilo di cloruri in una struttura reale.			$c(x, t) = \frac{m_{Cl}}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$	- apporto istantaneo di cloruri sulla superficie
		- formula teorica derivata dalla seconda equazione di Fick per la determinazione del profilo di cloruri in una struttura reale.			$c(x, t) = C_s - (C_s - C_i) \operatorname{erf} \frac{x}{\sqrt{4tD}}$	- apporto continuo di cloruri sulla superficie
		- misure sperimentali di laboratori su provini di sola malta (OPC 440 kg/m ³ + acqua 220 kg/m ³ + sabbia 1575 kg/m ³ con volume d'aria al 4%) maturata per 4,6 mesi con RH 100%.	D_{Cl}	2,7 * 10 ⁻¹²	m ² /s	- RH = 65%
		- successivamente sono stati immersi in sol. NaCl e poi portati in equilibrio con l'umidità richiesta dalla prova.		3,8 * 10 ⁻¹²		- immersi per 2h in soluzione 26,4% NaCl
	13 * 10 ⁻¹²	- RH = 85%				
					- immersi per 2h in soluzione 26,4% NaCl	
						- RH = 100% (bagnato)
						- immersi perennemente in soluzione 3% NaCl
Picandet	2008	- prove sperimentali di penetrazione di umidità all'interno del calcestruzzo sotto forzante . - i provini vengono essiccati del tutto prima della prova. - vedi GRAFICO 15	D_w	1,5 * 10 ⁻⁸	m ² /s	- OPC a/c = 0,5 - calcestruzzo saturo
Polder	2002	Composizione dei calcestruzzi usati per le prove.				Vedi TABELLA 23
		Caratteristiche meccaniche in funzione del tipo di calcestruzzo.				Vedi TABELLA 24
		Resistività dei calcestruzzi in funzione dei trattamenti subiti.				Vedi TABELLA 25
		- stanza di nebbia, 20°C e RH 80%, cicli asciutto-bagnato, ambiente esterno.				
		- misure sperimentali in laboratorio dopo 26 settimane di ciclo asciutto/bagnato. - vedi TABELLA 26	D_{Cl}	2,3 * 10 ⁻¹²	m ² /s	- media dei diversi tipi di calcestruzzi
		3,5 * 10 ⁻¹²		- a/c = 0,4		
		6 * 10 ⁻¹²		- media dei diversi tipi di calcestruzzi		
						- a/c = 0,45
						- media dei diversi tipi di calcestruzzi
						- a/c = 0,55

TABELLA 23:Cement types, w/c ratios and cement contents; D_{\max} 8 mm

Mix code	Cement type	w/c	Cement content (kg/m ³)	Aggregate content (kg/m ³)	Water content (kg/m ³)	Admixture (% by mass of cement)
1400	CEM I 32.5 R	0.40	338	1780	143	4.0
1450	Portland cement	0.45	318	1790	149	3.0
1550		0.55	287	1827	163	3.0
2400	CEM II/B-V 32.5 R	0.40	333	1807	141	4.0
2450	Portland fly ash cement (27% fly ash)	0.45	314	1818	145	2.0
2550		0.55	280	1830	158	2.0
3400	CEM III/B LH HS 42.5	0.40	339	1836	141	2.5
3450	blast furnace cement (75% slag)	0.45	316	1831	146	2.0
3550		0.55	286	1864	161	2.0
5400	CEM V/A 42.5 composite cement	0.40	333	1827	137	2.0
5450	(25% fly ash, 25% slag)	0.45	322	1882	149	2.0
5550		0.55	279	1839	157	2.0

TABELLA 24:

Compressive strengths at about 28 days and air void contents (see text)

Cement w/c	Compressive strength (N/mm ²)			Air void content (% by volume)		
	0.40	0.45	0.55	0.40	0.45	0.55
CEM I	46	42	23	5-8	2-5	8-15
CEM II/B-V	53	41	37	5-8	5-8	5-8
CEM III/B	43	42	35	2-5	5-8	8-15
CEM V/A	61	46	36	2	2-5	2-5

TABELLA 25:Resistivity of w/c 0.45 concretes (Ω m); -10 and -50 measured at 10 and 50 mm depth

CEM type	Time since casting (week)						52	52	52
	1	4	5	16	30	52			
	Fog room	20 °C 80%RH	Salt/dry cycles			Fog room	Outside	20 °C 80%RH	
I-10	38	136	112	220	232	112	217	285	
I-50	37	110	127	242	390	104	242	352	
II-B/V-10	35	164	137	388	603	401	971	910	
II-B/V-50	34	131	171	591	1209	713	1216	1442	
III/B-10	125	493	461	718	1114	881	1553	1439	
III/B-50	123	388	464	1111	1949	1118	1817	1997	
V/A-10	57	287	322	685	1317	741	1481	1539	
V/A-50	55	245	341	949	1772	978	1587	2128	

TABELLA 26:Average surface content C_s and apparent diffusion coefficient D_{Cl} after 26 weekly salt/dry cycles

Cement w/c	C_s (%by mass of cement)			$D_{Cl}(10^{-12} \text{ m}^2/\text{s})$		
	0.40	0.45	0.55	0.40	0.45	0.55
CEM I	2.3	2.8	2.5	2.9	6.6	140 ^a
CEM II/B-V	3.9	4.1	4.9	2.9	3.7	9.2
CEM III/B	2.4	3.2	2.4	1.8	1.8	4.9
CEM V/A	4.5	4.8	3.8	1.4	1.8	3.9

GRAFICO 15:

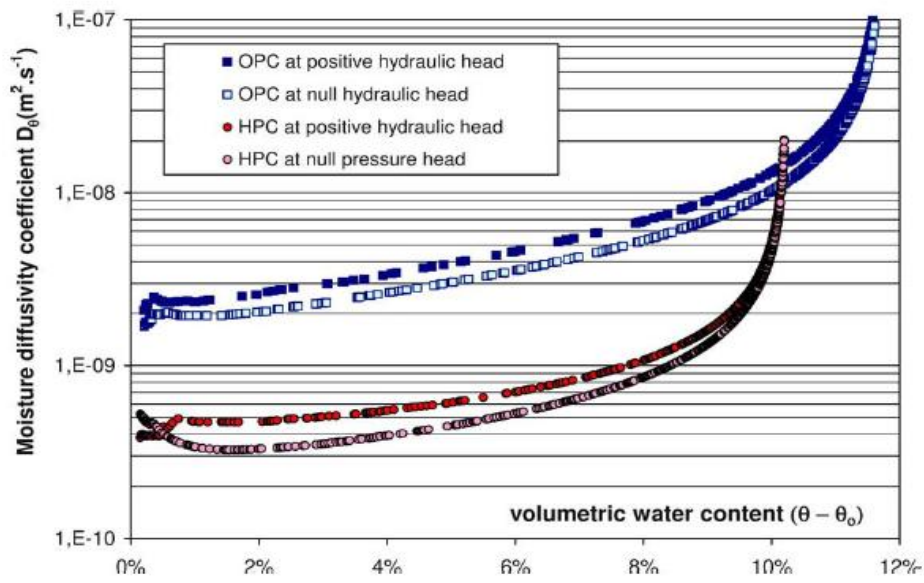


Fig. 9. Moisture diffusion coefficient, D_{θ} , of the tested specimens.

Autore	Articolo	Condizioni di lavoro	grandezza	Valore/ formula	Unità di misura	note
Pour – Ghaz	2009 – 2	<ul style="list-style-type: none"> - misure sperimentali prelevate da altri autori (lopez...) su prove di laboratorio. - la resistività diminuisce con l'aumentare della temperatura, mentre invece la corrente limite aumenta. - si prendono in considerazione le condizioni di totalmente bagnato, che più si avvicinano alle nostre condizioni di lavoro. - vedi TABELLA 27 	i_{limO_2}	8	mA/m ²	- T = 273K e $\rho = 149 \Omega m$
				15		- T = 303K e $\rho = 43 \Omega m$
				29		- T = 323K e $\rho = 21 \Omega m$
	2009 – 1	<ul style="list-style-type: none"> - formula sperimentale presa da altra letteratura per il calcolo del coefficiente di diffusione dell'ossigeno in funzione di porosità e umidità relativa. 	$D_{O_2} = 1.92 \times 10^{-6} \epsilon_p^{1.8} (1 - h)^{2.2}$		<ul style="list-style-type: none"> - ϵ_p = porosità della pasta cementizia nel calcestruzzo - h = umidità relativa - riferimento: V.G. Papadakis, C.G. Vayenas, M.N. Fardis, ACI Mater. J. 8, 1991, 186–196. 	

Ramezan-ianpour	2010	<ul style="list-style-type: none"> - dati sperimentali di provini esposte in ambiente marino (golfo persico) in diverse situazioni (immersi, splash, maree, atmosferico) per 3 mesi. - T = 30°C e RH = 70-90%. - si utilizza OPC a/c = 0,4. - vedi TABELLA 28 e GRAFICO 16 	C_s	0,27	% m _{cem}	- zona atmosferica
			D_{Cl}	$0,83 * 10^{-12}$	m ² /s	
			C_s	1,5	% m _{cem}	- zona maree
			D_{Cl}	$6,88 * 10^{-12}$	m ² /s	
			C_s	2,4	% m _{cem}	- zona immersa
			D_{Cl}	$6,55 * 10^{-12}$	m ² /s	
			C_s	3,4	% m _{cem}	- zona degli splash
D_{Cl}	$6,83 * 10^{-12}$	m ² /s				

TABELLA 27:

Input data for the model used to compare the model with experiments conducted by Lopez et al. [2].

RH (%)	Temperature (K)	Limiting current density (A/m ²)	Resistivity (Ω m)
50	273	0.926	33179
90	273	0.02684	252
F.I. ^a	273	0.008	149
50	303	2.4	5356
90	303	0.070	68
F.I.	303	0.015	43
50	323	4.15	1908
90	323	0.12	32
F.I.	323	0.026	21

Cover thickness = 0.0065 m.

^a Full immersion: for calculating the oxygen diffusion coefficient the relative humidity of F.I. is considered 99%.

TABELLA 28:

Table 1: Mixture proportions, Slump and Air content.

Mix	Code	Composition	W/b Ratio	Cement (Kg/m ³)	Silica Fume (Kg/m ³)	Water (Kg/m ³)	Aggregate (Kg/m ³)	Slump (mm)	Air content (%)
1	SF0W2	PC	0.4	400	0	160	1858	50	3.1
2	SF0W4	PC	0.5	400	0	200	1734	70	2.8
3	SF2W2	PC+7.5% SF	0.4	370	30	160	1849	45	3.1
4	SF2W4	PC+7.5% SF	0.5	370	30	200	1743	55	1.6
5	SF4W2	PC+12.5%SF	0.4	350	50	160	1841	65	3
6	SF4W4	PC+12.5%SF	0.5	350	50	200	1737	75	2.6

Table 2: Cement and silica fume chemical composition

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	L.O.I
Type II Portland Cement	21.22	6.27	3.08	63.41	1.85	1.73	0.57	0.18	1
Silica Fume	90	1.5	1.5	2	0.8	---	---	---	---

GRAFICO 16:

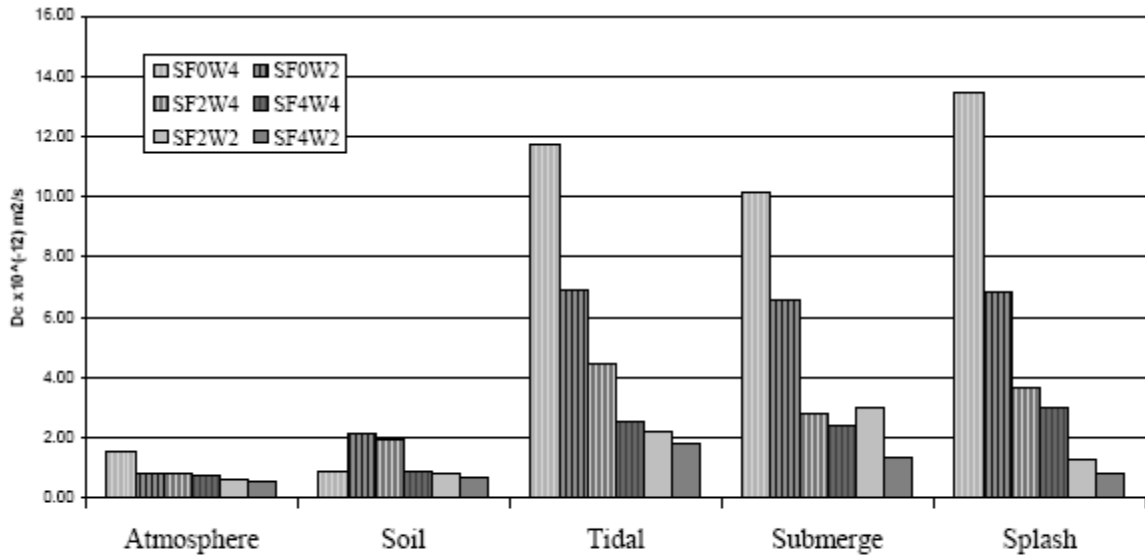


Figure 4: Values of diffusion coefficient at different exposure conditions

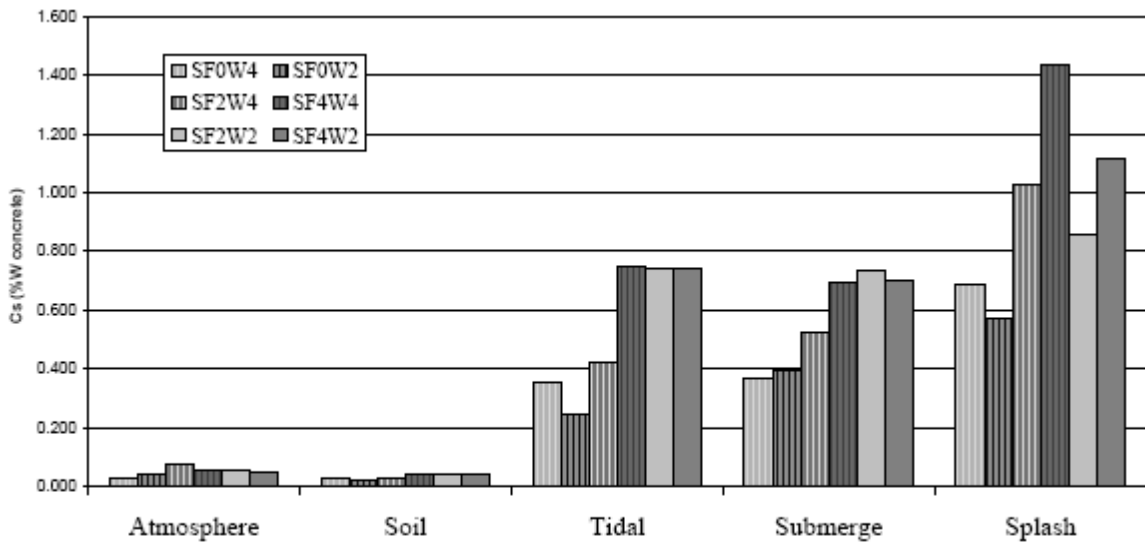


Figure 5: Values of surface chloride at different exposure conditions

Autore	Articolo	Condizioni di lavoro	grandezza	Valore/ formula	Unità di misura	note
Raupach	2006	- valore teorico generale per strutture in calcestruzzo.	$C_{critico}$	0,5	% m _{cem}	- nessun riferimento bibliografico
	1996	- misura sperimentale in laboratorio dipendente da tipo di cemento, a/c, condizioni di esposizione, eventuale ciclo asciutto bagnato.		0,5 – 1		- OPC
				0,5 – 2		- FA
	2006	- formula teorica derivata dalla seconda equazione di Fick per la determinazione del profilo di cloruri in una struttura reale.	$C(x,t) = C_s \cdot \left(1 - erf \left[\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right] \right)$		- Cs = concentrazione superficiale di Cl (%) - x = profondità interessata (mm) - D = coefficiente diffusione (mm ² /y) - t = tempo di esposizione ai Cl (y)	
- valore di input derivato da letteratura.		D_{Cl}	$0,5 \cdot 10^{-12}$	m ² /s	- nessun riferimento bibliografico	
- vedi GRAFICO 17		$x_c = A \cdot t^b$		- Xc = profondità della carbonatazione (mm) - A = coefficiente sperimentale (mm/y ^{0,5}) - t = tempo di esposizione alla CO ₂ dell'aria (y) - b = coefficiente sperimentale (solito = 0,5)		
		- formula sperimentale della carbonatazione nel calcestruzzo esposto all'atmosfera.				

Sandberg	1998	- prove sperimentali su un pontile in svezia per 5 anni. - %Cl calcolato alla profondità in cui si ha il massimo. - si considerano i valori dopo 2 e 5 anni , cioè i massimi raggiunti nella prova. - vedi TABELLA 29 e GRAFICO 18	Cl_{max}	3,2/4,2	% m _{cem}	- OPC a/c = 0,4	- struttura immersa (0 – 0,3m)	
				3,1/4,3		- SRPC a/c = 0,4		
			D_w	2,4/1,9	* 10 ⁻¹² m ² /s	- OPC a/c = 0,4		
				2,8/1,4		- SRPC a/c = 0,4		
			Cl_{max}	2,4/2,2	% m _{cem}	- OPC a/c = 0,4		- struttura nella zona degli splash (0,3 – 0,6m)
				1,8/1,9		- SRPC a/c = 0,4		
D_w	1,6/0,9	* 10 ⁻¹² m ² /s	- OPC a/c = 0,4					
	2,6/1,4		- SRPC a/c = 0,4					

TABELLA 29:

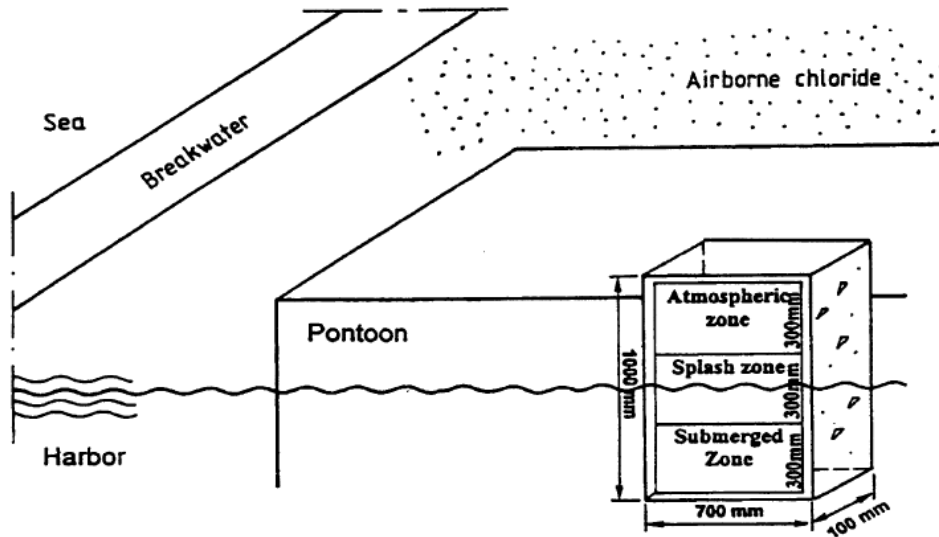


FIG. 1.
Exposure conditions at the Träslövsläge marine field station.

TABLE 2
Details of concrete mixtures.

Mix no.	ID	w/c ratio*	OPC kg/m ³	SRPC kg/m ³	Silica fume† kg/m ³	Fly ash kg/m ³	fc 28d‡ MPa	Air cont. vol %
1	OPC 0.40	0.40	420	—	—	—	54	6
2	SRPC 0.50	0.50	—	370	—	—	41	6
3	SRPC 0.40	0.40	—	420	—	—	58	6
4	SRPC 0.30	0.30	—	492	—	—	96	4

TABLE 4
Curve fitting results at various exposure times for concrete exposed submerged.

Concrete exposed in the submerged zone			DeCl × 10 ⁻¹² m ² /s Ccalc. Cl % by weight of binder							
Mix no.	Exposure time		0.6–0.8 years		1.0–1.3 years		2.0–2.3 years		5.1–5.4 years	
	ID	w/c	DeCl	Ccalc	DeCl	Ccalc	DeCl	Ccalc	DeCl	Ccalc
1	OPC 0.40	0.40	—	—	2.1	2.7	2.4	3.2	1.9	4.2
2	SRPC 0.50	0.50	4.7	2.5	—	—	5.1	2.9	2.3	4.5
3	SRPC 0.40	0.40	4.5	2.5	3.6	3.1	2.8	3.1	1.4	4.3
4	SRPC 0.30	0.30	—	—	1.8	2.7	2.4	2.4	1.5	3.6

TABLE 5
Curve fitting results at various exposure times for concrete exposed in the splash zone.

Concrete exposed in the splash zone			DeCl × 10 ⁻¹² m ² /s Ccalc. Cl % by weight of binder							
Mix No.	Exposure time		0.6–0.8 years		1.0–1.3 years		2.0–2.3 years		5.1–5.4 years	
	ID	w/c	DeCl	Ccalc	DeCl	Ccalc	DeCl	Ccalc	DeCl	Ccalc
1	OPC 0.40	0.40	—	—	0.6	1.3	1.6	2.4	0.9	2.2
2	SRPC 0.50	0.50	4.8	3.2	—	—	2.6	3.8	1.9	4.8
3	SRPC 0.40	0.40	2.3	1.1	—	—	2.6	1.8	1.4	1.9
4	SRPC 0.30	0.30	—	—	0.5	1.2	1.4	2.1	1.2	3.6

GRAFICO 17:

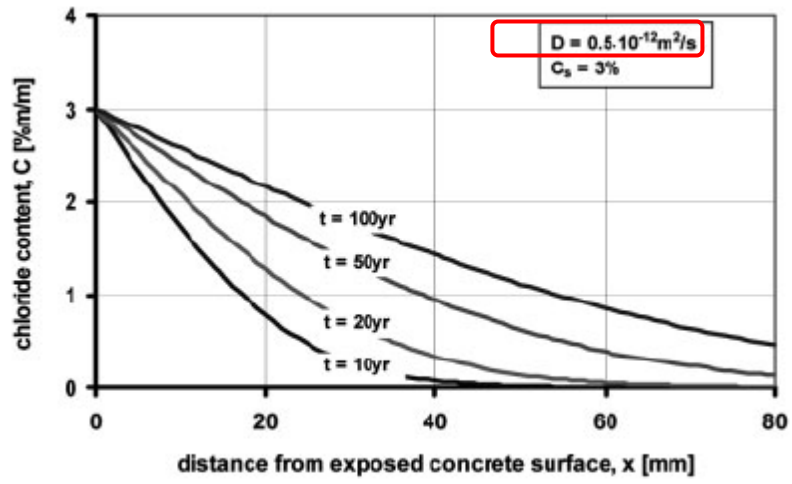


Fig. 1. Chloride ingress

GRAFICO 18:

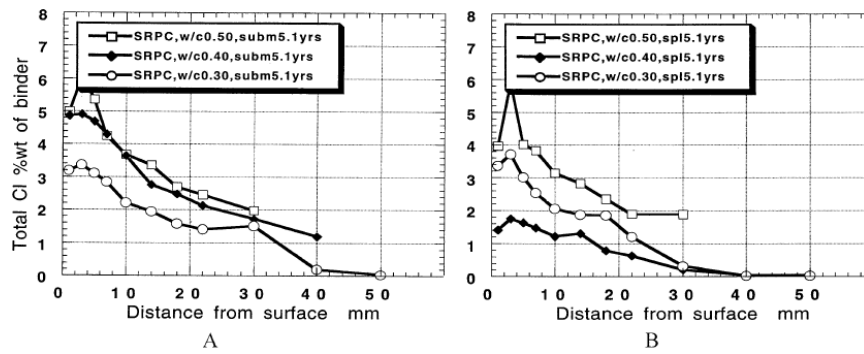


FIG. 4.

Total chloride profiles in SRPC concrete exposed in the submerged zone (A) and in the splash zone (B) for 5 years.

Autore	Articolo	Condizioni di lavoro	grandezza	Valore/ formula	Unità di misura	note	
Thomas	1998	- dati sperimentali di colonne esposte nella zona degli splash sulle coste meridionali dell'inghilterra. - misure a più intervalli di tempo fino a 8 anni. - C_s e D_{Cl} ricavati per fitting e media dei valori a tempi diversi (non considera dilavamento della superficie). - vedi TABELLA 30 e GRAFICO 19	C_s	0,35	% m_{cem}	- OPC a/c = 0,6	
			D_{Cl}	$8,7 * 10^{-12}$	m^2/s		
			C_s	3,6	% m_{cem}	- CGBS a/c = 0,48	
			D_{Cl}	$0,63 * 10^{-12}$	m^2/s		
Uno	1998	- analisi critica sull'approccio di diversi autori riguardante l'evaporazione dell'acqua su superfici a contatto con l'atmosfera. - le formule trovate derivano dal'approccio generale offerto da Dalton nel 1802 con la seguente formula empirica: $E = (e_o - e_a)f(u)$	$E = 0.313(e_{s0} - r \cdot e_{sa})(0.253 + 0.06T)$		- e_{so} = pressione di vapore sulla superficie del cls - e_{sa} = pressione di vapore dell'aria - r = umidità relativa - V = velocità vento (km/h)		
			$e_s = 0.61 \exp \frac{17.3T}{(237.3 + T)}$		- T = temperatura (°C)		
		Diagramma ACI per il calcolo empirico del tasso di evaporazione dalla superficie di calcestruzzo esposta all'azione del vento.			Vedi GRAFICO 20		
Kim	1999	- dati sperimentali di asciugamento su calcestruzzo con stima di un coefficiente di diffusione apparente secondo il modello CEB- FIP (1990). - condizioni ambientali: T = 20°C e RH = 50% costanti. - si lavora con OPC a/c = 0,4. - vedi TABELLA 31	$D(h) = D_1 \left[\alpha + \frac{1 - \alpha}{1 + \left(\frac{1-h}{1-h_c}\right)^n} \right],$		- unità di misura: m^2/s		
			D_1	$2,88 * 10^{-9}$	m^2/s	- coefficiente con h = 100% (CEB – FIP)	
				$5,76 * 10^{-9}$		- dato Sperimentale dopo 3g di maturazione	
$4,54 * 10^{-9}$	- dato Sperimentale dopo 28g di maturazione						
			$D \left(\frac{\partial h}{\partial n} \right)_s = f(h_{en} - h_s)$		- unità di misura: kg/m^2*s - h_{en} = contenuto di umidità sulla superficie del cls (kg/m^3) - h_s = contenuto di umidità nell'ambiente esterno (kg/m^3)		

TABELLA 30:

Details of concrete mixes			
Mix designation	Mix proportions (kg/m ³)		
	PC	P/PFA	P/GBS
Portland cement	288	227	110
Fly ash	—	98	—
Slag	—	—	255
Total cementitious content	288	325	365
Water	190	170	177
Water-to-cementitious materials ratio	0.66	0.54	0.48
Stone	1240	1305	1240
Sand	660	585	600
28-day strength (MPa)	39.4	49.6	37.9

Best-fit diffusion coefficients and surface concentrations for the Folkestone blocks			
Concrete mix	Age	Best-fit values	
		D_a ($\times 10^{-12}$ m ² /s)	C_s (percent concrete)
PC Control	6 months	9.5	0.35
	1 year	3.0	0.69
	2 years	7.6	0.38
	3 years	5.6	0.42
	6 years	10	0.28
	8 years	8.7	0.31
P/PFA	6 months	4.3	0.42
	1 year	2.0	0.53
	2 years	1.9	0.45
	3 years	1.1	0.54
	6 years	0.81	0.48
	8 years	0.59	0.56
P/GBS	6 months	7.5	0.58
	1 year	2.9	0.68
	2 years	1.9	0.46
	3 years	0.99	0.54
	6 years	1.0	0.46
	8 years	0.63	0.48

TABELLA 31:Table 2
Mix proportions of concrete

Specimen	w/c (%)	S/A ^a (%)	Unit weight (kg/m ³)				S.P. ^b (C × %)	f'_c (MPa)
			Water	Cement	Sand	Gravel		
H ^c	28	38	151	541	647	1055	2.0	76
M ^c	40	42	169	423	736	1016	0.5	53
L ^c	68	45	210	310	782	955	—	22

^a Sand (S) + gravel (G).^b Superplasticizer.^c H, M, and L denote high-, medium-, and low-strength concrete, respectively.

GRAFICO 19:

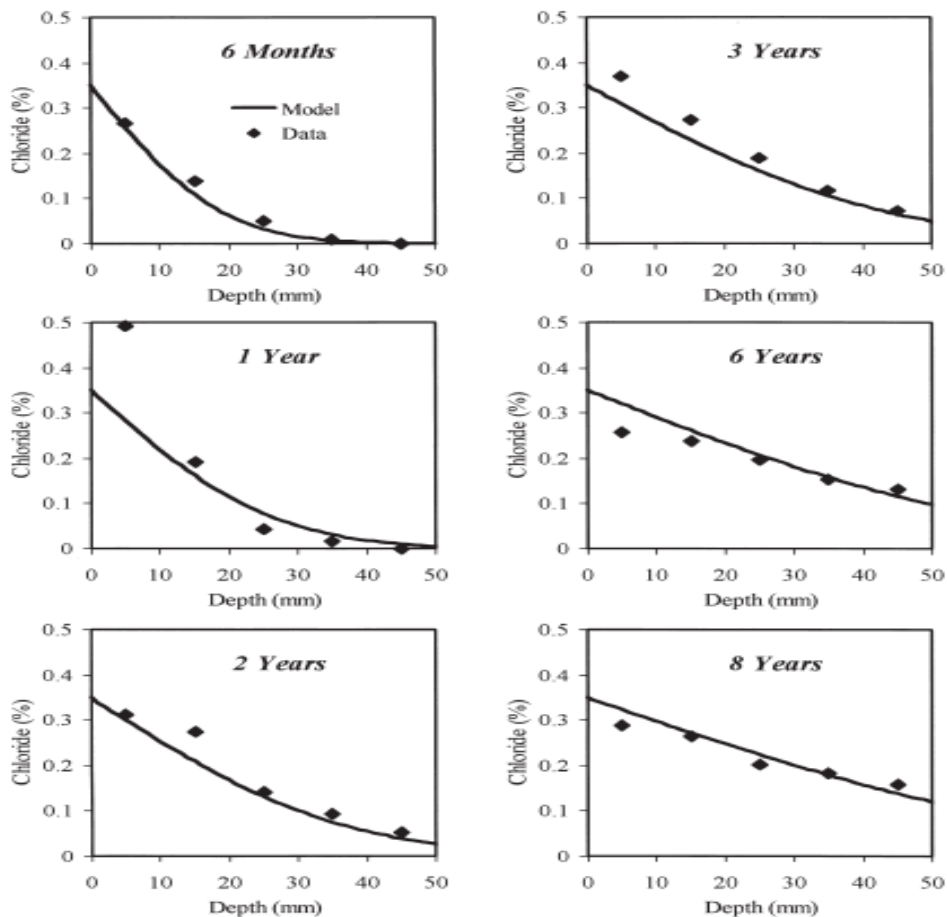


Fig. 1. Comparison between model and experimental data for PC concrete.

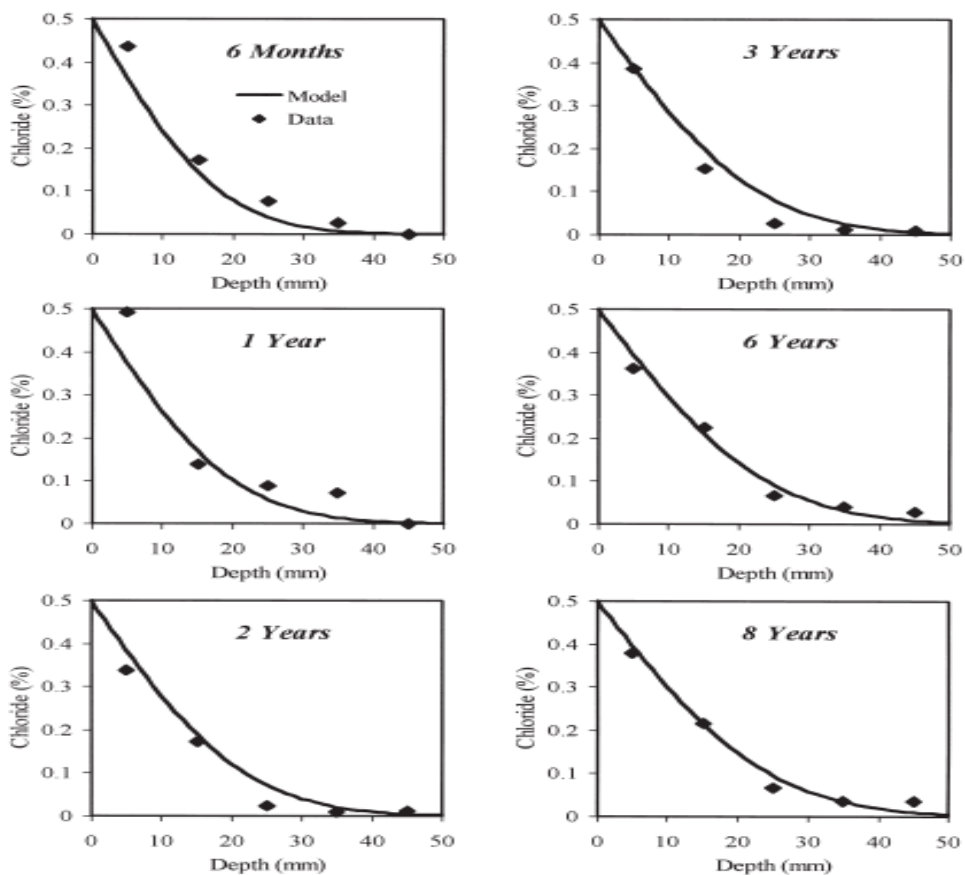
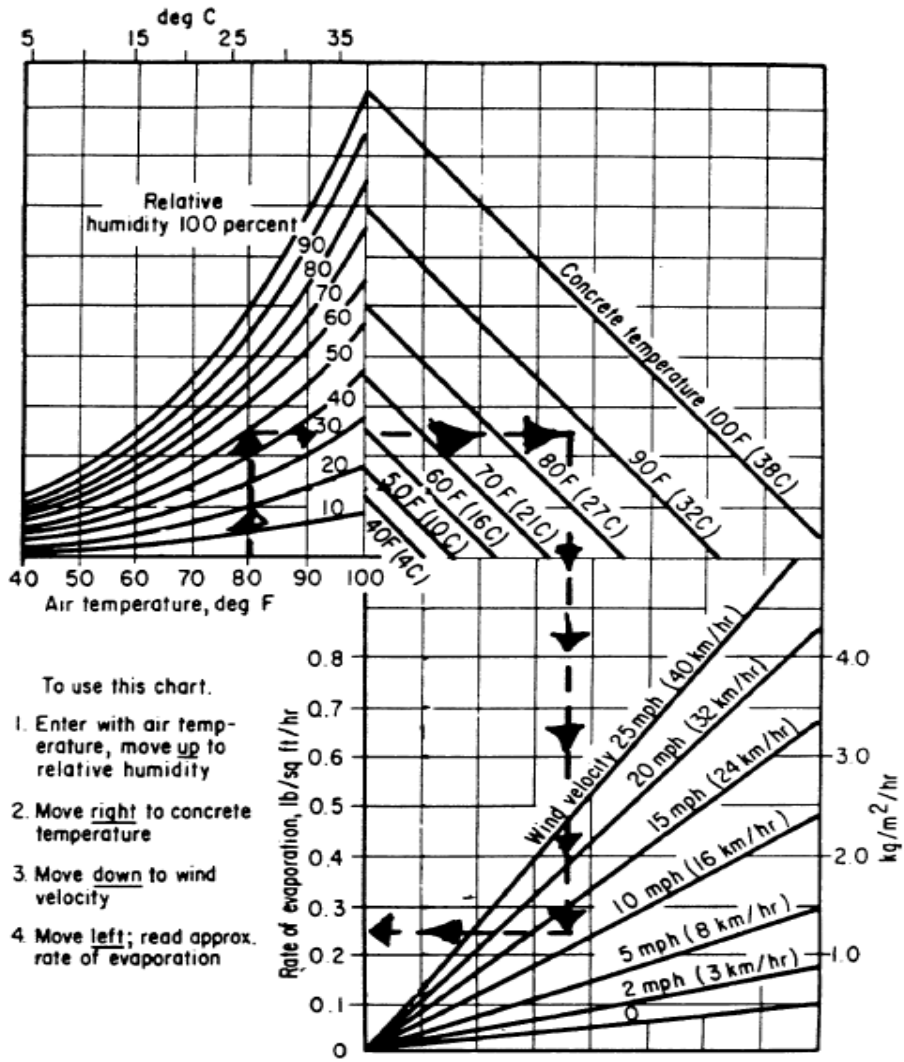


Fig. 3. Comparison between model and experimental data for slag concrete.

GRAFICO 20:



Autore	Articolo	Condizioni di lavoro	grandezza	Valore/ formula	Unità di misura	note
Kranc	2001	- dati teorici presi da letteratura precedente con elettrodi immersi nel calcestruzzo all'altezza dell'acciaio. - modello teorico per la descrizione della macrocella. - vedi TABELLA 32	β_a	60	mV/dec.	- costante di attivazione di tafel per la dissoluzione dell'acciaio
			β_c	160		- costante di attivazione di tafel per la riduzione di ossigeno
			I_0	0,1875	mA/m ²	- acciaio passivo in calcestruzzo sano
			i_{O20}	$6,3 * 10^{-3}$		- riduzione di ossigeno sulla superficie del cls
			ρ	100	Ωm	
		D_{O2}	$1 * 10^{-8}$	m ² /s		
		- equazioni teoriche derivate da Butler-Volmer per il calcolo della corrente anodica a catodica. - vedi TABELLA 32	$i_a = i_{0a} e^{(E_{0a} - \phi_s)/\beta_a}$			
	$i_c = i_{0c} \frac{C}{C_0} e^{(\phi_s - E_{0c})/\beta_c}$					

West	2005	- simulazioni teoriche agli elementi finiti di fenomeni di asciugamento su calcestruzzo saturo (flusso in uscita). - D determinato secondo il modello CEB-FIP (1990). - flusso di evaporazione dato da formula sperimentale utilizzata per il calcolo teorico. - vedi GRAFICO 21	$D(h) = D_1 \left[\alpha + \frac{1 - \alpha}{1 + \left(\frac{1-h}{1-h_c} \right)^n} \right],$			- unità di misura: m ² /s
			D_1	$2,88 * 10^{-9}$	m ² /s	- coefficiente con h = 100%
			α	0,05	-	- D_0/D_1 con D_0 a umidità h = 0%
			h_c	80	%	- umidità dei pori alla quale $D = \frac{1}{2} D_1$
			n	15	-	- esponente sperimentale
		$J = K(\phi_B - \phi_E),$			- unità di misura: kg/m²*s - Φ_B = contenuto di umidità sulla superficie del cls (kg/m ³) - Φ_E = contenuto di umidità nell'ambiente esterno (kg/m ³)	
		K	$10^{-8} / 10^{-7}$	m/s	- costante sperimentale	

TABELLA 32:

Parameters used in illustrative computations (see additional notes in Appendix A)

	Reaction parameters		
	i_0 (A/cm ²)	E_0 (mV)	β (mV)
Iron dissolution	1.875×10^{-8}	780	60
Oxygen reduction (on steel)	6.25×10^{-10}	-160	160
H ₂ evolution (passive)	1.0×10^{-8}	1000	120
H ₂ evolution (active)	1.0×10^{-8}	600	120

Passive metal dissolution current density $i_p = 1.0 \times 10^{-8}$ A/cm², resistivity $\rho = 1 \times 10^4$ Ω cm, diffusivity $D = 1 \times 10^{-4}$ cm²/s, concentration of O₂ at wall 3×10^{-7} mol/cm³.

Nomenclature

β_a	activation Tafel constant for iron dissolution
β_c	activation Tafel constant for oxygen reduction on iron
β_h	activation Tafel constant for hydrogen evolution
C_0	effective oxygen concentration of concrete in direct contact with air
C	effective oxygen concentration at any point in the concrete
D	effective diffusion coefficient of oxygen in concrete
ΔX	grid spacing in the X -direction
E_{0c}	equilibrium potential for the cathodic reaction
E_{0a}	equilibrium potential for the anodic reaction of iron
F	Faraday's constant
i_a	anodic current density for iron
i_{0a}	exchange current density for the anodic reaction of iron
i_c	cathodic current density for oxygen reduction on iron
i_h	anodic current density for hydrogen evolution
i_{0c}	exchange current density for the cathodic reaction of oxygen on iron
i_{0h}	exchange current density for hydrogen evolution
n	normal direction, number of adjacent rebar segments
X, Y, Z	coordinate directions
ρ	electrical resistivity of concrete
σ	electrical conductivity of concrete
ϕ	potential of a standard electrode placed at a point in the concrete, measured against the steel bar

GRAFICO 21:

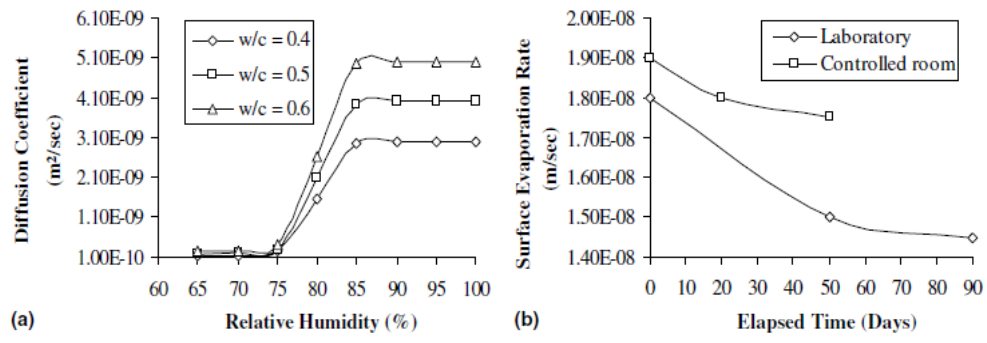


Fig. 3. (a) Typical diffusion and (b) evaporation rates used in the FE analysis.

Bibliografia

- [1] Pedferri P., Bolzoni F., Lazzari L., Ormellese M., *Corrosione e protezione dei materiali metallici*, Polipress, Vol. 1, 2007.
- [2] Bertolini L., Elsener B., Pedferri P., Polder R., *Corrosion of steel in concrete*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2004, cap. 2, pag. 27.
- [3] Pour-Ghaz M., Burkan Isgor O., Ghods P., *The effect of temperature on the corrosion of steel in concrete. Part 1: Simulated polarization resistance tests and model development*, Corrosion Science, 51, 2009, pp. 415-425.
- [4] Della Pergola A., *Controllo della corrosione in strutture cave in c.a. immerse in acqua di mare*, Tesi di laurea, 2008.
- [5] Polder R., Peelen W., *Characterisation of chloride transport and reinforcement corrosion in concrete under cyclic wetting and drying by electrical resistivity*, Cement & Concrete Composites, 24, 2002, pp. 427-435.
- [6] Pedferri P., Bolzoni F., Lazzari L., Ormellese M., *Corrosione e protezione dei materiali metallici*, Polipress, Vol. 2, 2007.
- [7] Picandet V., Bastian G., Khelidj A., *Compared imbibitions of ordinary and high performance concrete with null or positive water pressure head*, Cement and Concrete Research, 38, 2008, pp. 772-782.
- [8] Martys N.S., Ferraris C.F., *Capillary transport in mortars and concrete*, Cement and concrete research, 27, 1997, No. 5 pp. 747-760.
- [9] Meira G.R., Andrade C., Alonso C., Borba J., Padilha M., *Durability of concrete structures in marine atmosphere zones - The use of chloride deposition rate on the wet candle as an environmental indicator*, Cement & Concrete Composites, 32, 2010, pp. 427-435.
- [10] Halamickova P., Detwiler R., *Water permeability and chloride ion diffusion in portland cement mortars: Relationship to sand content and critical pore diameter*, Cement and Concrete Research, Vol. 25, No. 4, 1995, pp. 790-802.
- [11] Angst U., Elsener B., Larsen C., Vennesland O., *Critical chloride content in reinforced concrete - A review*, Cement and Concrete Research, 39, 2009, pp. 1122-1138.
- [12] Angst U., Elsener B., Larsen C., Vennesland O., *Chloride induced reinforcement corrosion: Electrochemical monitoring of initiation stage and chloride threshold values*, Corrosion Science, 53, 2011, pp. 1451-1464.
- [13] Ann K., Song H., *Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete*, Corrosion Science, 49, 2007, pp. 4113-4133.

-
- [14] Hall C., Hoff W.D., *Water transport in brick stone and concrete*, Taylor & Francis, 2002.
- [15] West R.P., Holmes N., *Predicting moisture movement during the drying of concrete floors using finite elements*, *Construction and Building Materials*, 19, 2005, pp. 674-681.
- [16] Kim J., Lee C., *Moisture diffusion of concrete considering self-desiccation at early ages*, *Cement and Concrete Research*, 29, 1999, pp. 1921-1927.
- [17] Uno P.J., *Plastic shrinkage cracking and evaporation formulas*, *ACI Materials Journal*, Vol. 95, No. 4, 1998.
- [18] Bertolini L., Bolzoni F., Gastaldi M., Pastore T., Pedferri P., Redaelli E., *Effects of cathodic prevention on the chloride threshold for steel corrosion in concrete*, *Electrochimica Acta*, 54, 2009, pp. 1452-1463.
- [19] Bertolini L., Redaelli E., *Throwing power of cathodic prevention applied by means of sacrificial anodes to partially submerged marine reinforced concrete piles: Results of numerical simulations*, *Corrosion Science*, 51, 2009, pp. 2218-2230.
- [20] Raupach M., *Chloride-induced macrocell corrosion of steel in concrete - theoretical background and practical consequences*, *Construction and Building Materials*, Vol.10, No. 5, 1996, pp. 329-338.
- [21] Raupach M., Warkus J., Gulikers J., *Damage process due to corrosion of Reinforcement bars - Current and future activities*, *Materials and Corrosion*, 57, 2006.
- [22] Cerny R., Pavlik Z., Rovnaniková P., *Experimental analysis of coupled water and chloride transport in cement mortar*, *Cement & Concrete Composites*, 26, 2004, pp. 705-715.
- [23] Nielsen E., Geiker M., *Chloride diffusion in partially saturated cementitious material*, *Cement and Concrete Research*, 33, 2003, pp. 133-138.
- [24] Ramezani pour A.A., Ghods P., Chini M., Alizadeh R., Hoseini M., Shekarchi M., *The effect of different exposure conditions on the chloride diffusion into concrete in the Persian Gulf region*, University of Tehran, 2010.
- [25] Thomas M., Bamforth P., *Modelling chloride diffusion in concrete. Effect of fly ash and slag*, *Cement and Concrete Research*, 29, 1999, pp. 487-495.
- [26] Basheer M., Basheer L., McCarter W.J., Robinson J., *Full scale marine exposure tests on treated and untreated concrete – initial 7 years results*, *ACI Materials Journal*, 2008.
- [27] Sandberg P., Tang L., Andersen A., *Recurrent studies of chloride ingress in uncracked marine concrete at various exposure times and elevations*, *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, No. 10, 1998, pp. 1489-1503.

- [28] Katararos K.B., Decosmo J., Lind R.J., Anderson R.J., Smith S.D., *Measurements of humidity and temperature in the marine environment during the HEXOS main experiment*, Journal of atmospheric and oceanic technology, Vol. 11, 1993.
- [29] Villagrán-Zaccardi, Taus Y., Di Maio V.L., Ángel A., *Time evolution of chloride penetration in blended cement concrete*, ACI Materials Journal, 2010.
- [30] Arya C., Vaisse P., *Influence of cathode-to-anode area ratio and separation distance on galvanic corrosion currents of steel in concrete containing chlorides*, Cement and Concrete Research, Vol. 25, No. 5, 1995, pp. 989-998.
- [31] Hansson C.M., Poursaeae A., Laurent A., *Macrocell and microcell corrosion of steel in ordinary portland cement and high performance concretes*, Cement and Concrete Research, 36, 2006, pp. 2098-2102.
- [32] Canale S., Distefano N., Leonardi S., *Progettare la sicurezza stradale*, EPC Libri, 2009, Cap. 12.
- [33] Gulikers J., Raupach M., *Numerical models for the propagation period of reinforcement corrosion. Comparison of a case study calculated by different researchers*, Materials and corrosion, 57, 2006.
- [34] Dao L., Dao V., Kim S., Ann K., *Modeling Steel Corrosion in Concrete Structures - Part 1: A New Inverse Relation between Current Density and Potential for the Cathodic Reaction*, International Journal of Electrochemical Science, 5, 2010, pp. 302-313.
- [35] Dao L., Dao V., Kim S., Ann K., *Modeling steel corrosion in concrete structures - Part 2: A unified adaptive finite element model for simulation of steel corrosion*, International Journal of Electrochemical Science, 5, 2010, pp. 314-326.
- [36] Ostvik J.M. Jr., *Thermal aspects of corrosion of steel in concrete - Effect of low temperature on the resistivity and the cathodic reaction rate*, 2008.
- [37] Chang Z., Cherry B., Marosszesky M., *Polarisation behaviour of steel bar samples in concrete in seawater. Part 1: Experimental measurement of polarisation curves of steel in concrete*, Corrosion Science, 50, 2008, pp. 357-364.
- [38] Pour-Ghaz M., Burkan Isgor O., Ghods P., *The effect of temperature on the corrosion of steel in concrete. Part 2: Model verification and parametric study*, Corrosion Science, 51, 2009, pp. 426-433.
- [39] Chang Z., Cherry B., Marosszesky M., *Polarisation behaviour of steel bar samples in concrete in seawater. Part 2: A polarisation model for corrosion evaluation of steel in concrete*, Corrosion Science, 50, 2008, pp. 3078-3086.
- [40] Bruns M., Raupach M., *Protection of the opposite reinforcement layer of RC-structures by CP -results of numerical simulations*, Materials and corrosion, 61, 2010.

-
- [41] Malik A.U., Andijani I.N., Mobin M., Al-Muaili F., Al-Hajri M., *Corrosion protection evaluation of some steel and cementitious materials coated with souplethane*, Research and Development Center Saline Water Conversion Corporation, 2004.
- [42] Kranc S.C., Sagiúés A., *Detailed modeling for corrosion macrocells on steel reinforcing in concrete*, Corrosion Science, 43, 2001, pp. 1355-1372.
- [43] Whiting D.A, Nagi M.A., *Electrical resistivity of concrete – a literature review*, Portland Cement Association, 2003, PCA R&D Serial No. 2457.
- [44] Muehlenkamp E.B., Koretsky M.D., Westall J.C., *Effect of moisture in the spatial uniformity of cathodic protection of steel in reinforced concrete*, Corrosion Science, 61, 2005, pp. 519-533.
- [45] Bolzoni F., Contreas G., Goidanich S., Lazzari L., *Test results on sacrificial anodes used for sea water*, CORROSION NACEpo 2006.
- [46] Flitt, D., Harvey J., Paul Schweinsberg, *Synthesis, matching and deconstruction of polarization curves for the active corrosion of zinc in aerated near-neutral NaCl solutions*, Corrosion Science, 52, 2010, pp. 1905–1914 .
- [47] Mu~noz A.G., Saidman S.B., Bessone J.B., *Corrosion of an Al–Zn–In alloy in chloride media*, Corrosion Science, 44, 2002, pp. 2171–2182.
- [48] Haugen T., Berge H.E., Espelid B., Markey I., *Proceeding of the international conference EUROCORR*, 2009, Nice, pp. 1-7.
- [49] Gjorv O.E., *Durability of concrete structure*, Arab Journal Science Engineering, 36, 2011, pp. 151-172.
- [50] Song H.W., Pack S.W., Ann K.Y., *Probabilistic assessment to predict the time to corrosion of steel in reinforced concrete tunnel box exposed to sea water*, Construction and Building Materials, 23, 2009, pp. 3270-3278.