

PENETRAZIONE DEI CLORURI E VITA DI SERVIZIO DELLE STRUTTURE IN CALCESTRUZZO ARMATO IN AMBIENTE MARINO

CHLORIDE INGRESS INTO AND LIFETIME OF MARINE REINFORCED CONCRETE STRUCTURES

ERVIN POULSEN*

Nel 1996 Mejlbro [1] e Poulsen [2] pubblicarono un modello matematico della penetrazione per diffusione dei cloruri all'interno del calcestruzzo. Il modello era basato su una soluzione particolare della seconda legge di diffusione di Fick [3] in cui il coefficiente di diffusione, e il contenuto di cloruri della superficie di calcestruzzo esposta, cioè le condizioni al contorno, risultavano dipendenti dal tempo. Questo modello era ispirato da una serie di osservazioni e dati ottenuti per strutture in cemento armato esposte in ambiente marino pubblicati da Takewaka et al. [4], Uji et al. [5] e Swamy et al. [6].

Il modello matematico proposto dipende da quattro parametri fondamentali che descrivono l'ambiente di esposizione e il comportamento del calcestruzzo in tali condizioni. In questo modo è possibile calibrare il modello matematico (sulla scorta delle osservazioni effettuate su strutture marine in cemento armato e su provini di calcestruzzo in stazioni sperimentali di esposizione ad ambiente marino) e ottenere così, per mezzo di una soluzione analitica, la stima della vita di servizio di una struttura marina in conglomerato cementizio armato [2] e il dimensionamento del copriferro [7] e [8].

Nel 1995 il Direktorat delle Strade Danese ha avviato una serie di progetti di ricerca (HETEK) fra i quali il progetto "Metodi di Verifica della Resistenza ai Cloruri dei Calcestruzzi di Alta Qualità" che ha reso possibile calibrare il modello matematico su 15 diversi calcestruzzi caratterizzati da un rapporto acqua/legante variabile da 0.25 a 0.75 e comprendenti quattro tipi di cemento, due tipi di fumo di silice e due tipi di cenere volante [9-12].

Il presente lavoro illustra i risultati che hanno consentito di calibrare il modello matematico di penetrazione dei cloruri nel calcestruzzo di strutture marine armate. Inoltre, viene fornita una formula per la stima della vita di servizio di suddette strutture e viene illustrato come applicare tale formula alle strutture reali.

INTRODUZIONE

Il primo modello matematico per valutare la penetrazione dei cloruri nel calcestruzzo per diffusione fu presentato agli inizi degli anni '70 da Collepari et al [14-15]. Prima della pubblicazione di questi lavori, la scelta della qualità del calcestruzzo e il progetto dello spessore del copriferro necessari per garantire la vita di servizio di una determinata struttura erano sostanzialmente basati sulla esperienza e sull'improvvisazione. Durante questo periodo fu considerata valida la regola dell'1-2-3 per i copriferri di struttu-

In 1996 Mejlbro [1] and Poulsen [2] published a mathematical model of the chloride ingress into concrete by diffusion. The model was based upon a solution of Fick's second law of diffusion [3] in such a way that the achieved chloride diffusion coefficient and the chloride content of the exposed concrete surface, i.e. the boundary condition, could be time-dependent. This model was inspired by several observations and data from marine RC structures published by Takewaka et al [4], Uji et al [5] and Swamy et al [6].

The mathematical model was chosen to depend on four basic parameters which described the environment and the concrete's response to the exposure of it. In this way it was possible to calibrate the mathematical model to observations obtained from marine RC structures and from concrete specimens exposed at marine exposure stations in such a way that it was still possible to obtain an analytical solution to the prediction of the service life time of a marine RC structure [2] and the design of the rebar cover [7] and [8].

In 1995 the Road Directorate in Denmark launched a number of research projects (HETEK) among which the project "Test Methods for Chloride Resistance of High Quality Concrete" made it possible to calibrate the mathematical model by 15 Nos. of different concretes comprising 4 types of cement, 2 types of silica fume, 2 types of fly ash and with a span of the ratio of water to binder from 0.25 to 0.75 by mass, [9-13].

This paper presents the result of the calibration of the mathematical model of chloride ingress into concrete of marine RC structures. Furthermore, a formula for the service lifetime prediction is presented, and it is illustrated how this formula should be applied in practice.

INTRODUCTION

Until Collepari et al, [14-15], published their model of chloride ingress into concrete by diffusion, no mathematical model of chloride ingress into concrete was available. Therefore, before this period the prediction of e.g. the concrete composition and the rebar cover necessary for the maintenance of a required service lifetime were mainly based upon experience and rules of thumb. During this period the 1-2-3 rule of rebar cover was declared valid for indoor, out of doors and marine environment respectively. However, in some countries rebar covers of 1, 2 and 3 inches were used while 1, 2 and 3 cm in other countries.

A great step forward was taken when the mathematical model of chloride ingress into concrete by diffusion was introduced in the early 1970s by Collepari et al. This introduction revolutionised the

* AEC Consulting Engineers Ltd, Vedbaek, Danimarca. Professore Emeritus, Università Tecnica di Danimarca.

* AEC Consulting Engineers Ltd, Vedbaek, Denmark. Professor Emeritus, Technical University of Denmark.

re esposte rispettivamente ad ambienti interni, esterni e marini. Tuttavia, mentre in alcuni paesi venivano usati copriferri di 1, 2 e 3 pollici, in altri si faceva uso di copriferri di 1, 2 e 3 cm.

Un grosso passo avanti, come già detto, fu realizzato quando nei primi anni settanta fu introdotto da Collepari et al. il modello matematico della penetrazione dei cloruri nel calcestruzzo per diffusione. La soluzione della seconda legge di diffusione di Fick descritta da Collepari et al. è stata applicata da molti autori nell'ipotesi che il coefficiente di diffusione dei cloruri e il contenuto di cloruri nello strato superficiale di calcestruzzo rimanessero costanti. Questo assunto è accettabile se applicato a vecchie strutture marine in cemento armato, ma può portare a grosse deviazioni rispetto a quanto riscontrato nella pratica se applicato a strutture più recenti e, in particolare, di nuova realizzazione.

Controlli estensivi su strutture di calcestruzzo marine specialmente in Giappone [4-6], hanno confermato che il coefficiente di diffusione dei cloruri ed il contenuto di cloruri nello strato superficiale di calcestruzzo sono dipendenti dal tempo, dalla composizione del calcestruzzo, dalla concentrazione dei cloruri nell'ambiente marino e dalle modalità di realizzazione delle strutture (geto, compattazione, curing).

La soluzione della seconda legge di diffusione di Fick è disponibile esclusivamente nel caso di contenuto superficiale di cloruri costante nel tempo [16], oppure variabile linearmente o secondo la radice quadrata del tempo.

IL MODELLO DI MEJLBRO-POULSEN

Fino a poco tempo fa, ad eccezione di alcuni casi speciali, non era disponibile alcuna soluzione analitica della seconda legge di diffusione di Fick nel caso di condizioni al contorno dipendenti dal tempo. Suddetta soluzione analitica della seconda legge di Fick nel caso di dipendenza dal tempo della concentrazione superficiale di cloruri e del coefficiente di diffusione è stata trovata da Mejlbro [1] nel 1996. Ciò ha reso possibile la descrizione della penetrazione dei cloruri nel calcestruzzo in maniera più dettagliata che in precedenza [2, 12].

Il modello della penetrazione dei cloruri nel calcestruzzo proposto da Mejlbro-Poulsen ha, quindi, costituito una delle basi del programma di ricerca Danese chiamato HETEK sulla penetrazione dei cloruri nelle strutture armate esposte ad ambiente marino o ai sali disgelanti. HETEK in danese è l'acronimo di "Tecnologia Imprenditoriale per Calcestruzzi ad Alta Qualità". Il modello è stato, inoltre, verificato mediante comparazione con le misure sperimentali condotte nella stazione di esposizione marina di Träslövsläge nei pressi di Varberg in Svezia.

analysis and design of marine RC structures. The solution of Fick's second law of diffusion described by Collepari et al was applied by several authors on condition that the chloride diffusion coefficient and the chloride content of the near-to-surface layer of the exposed concrete remain constant. When applied to old marine RC structures this assumption is acceptable, but for younger structures and especially for newly cast structures this assumption would lead to gross deviation from what is found in practice.

Extensive inspection of marine concrete structures, especially in Japan, [4-6] led to the proposal that the chloride diffusion coefficient and the chloride content of the near-to-surface layer of the exposed concrete were time-dependent beside depending on the concrete composition, the chloride intensity of the marine environment and workmanship (casting, compaction, curing).

The solution of Fick's second law of diffusion only existed for a variation of the surface chloride content with time [16] as a constant, the square root of time and a linear dependency on time.

THE MEJLBRO-POULSEN MODEL

Until recently no analytical solution of Fick's second law of diffusion was available when the boundary condition was time-dependent except in special cases. The missing analytical solution of Fick's second law of diffusion with time-dependent surface chloride concentration and time-dependent diffusion coefficient was found by Mejlbro [1] in 1996 making it possible to describe the chloride ingress into concrete in more details than before, [2,12].

The Mejlbro-Poulsen model of chloride ingress into concrete has, therefore, formed one of the bases of the Danish research programme named HETEK on the chloride ingress into marine and deiced RC structures. HETEK is the Danish abbreviation for "High quality concrete, the Entrepreneur's TEChnology". The model was verified by a comparison with observations obtained from the Träslövsläge Marine Exposure Station situated near Varberg in Sweden.

CHLORIDE INGRESS INTO CONCRETE

The Mejlbro-Poulsen model is described in all details in [1] and [2]. Thus, only a few comments will be stressed here.

It was found that the achieved chloride content of the near-to-surface layer of the exposed concrete surface C_{sa} not only depended on time but also on the properties of the concrete and the chloride intensity of the environment [5-6] and [12]. Thus, Mejlbro [1] proposed that C_{sa} ought to be described by the following family of functions:

Il modello di Mejlbro-Poulsen è descritto dettagliatamente in [1-2]. In questo articolo, quindi, verranno riportati esclusivamente alcuni commenti.

È stato già ampiamente mostrato che il contenuto di cloruri misurato nello strato superficiale del calcestruzzo, C_{sa} , dipende non solo dal tempo, ma anche dalle proprietà del calcestruzzo e dalla concentrazione di cloruri nell'ambiente [5-6, 12]. Quindi, Mejlbro [1] ha proposto che C_{sa} potesse essere descritto dalla seguente famiglia di funzioni

$$C_{sa} = C_i + S_p \times \left\{ \left(\frac{t}{t_{ex}} - 1 \right) \times \frac{D_a}{D_{acx}} \right\}^p \quad (1)$$

con:

- C_i contenuto iniziale di cloruri nel calcestruzzo;
- S_p fattore dipendente dal calcestruzzo e dall'ambiente di esposizione [12];
- p esponente dipendente dal calcestruzzo e dall'ambiente [12];
- t tempo (età del calcestruzzo) misurato dal momento del getto;
- t_{ex} istante della prima esposizione ai cloruri;
- D_a valore misurato dal coefficiente di diffusione dei cloruri [17, 1], definito come:

$$D_a = \frac{1}{t-t_{ex}} \int_{t_{ex}}^t D(u)du \quad (2)$$

dove:

- D indica il valore effettivo del coefficiente di diffusione dei cloruri nel calcestruzzo.
- Analisi approfondite condotte su strutture armate in ambiente marino in Giappone [4] hanno confermato che il valore misurato dal coefficiente di diffusione D_a varia rispetto al tempo secondo una funzione potenza (legge di Takewaka) del tipo:

$$D_a = D_{acx} \times \left(\frac{t_{ex}}{t} \right)^\alpha \quad (3)$$

dove:

- D_{acx} indica il valore del coefficiente di diffusione all'istante $t = t_{ex}$
- α è un esponente che varia tra 0 e 1 [4, 18]

Applicando la legge di Takewaka (3) la concentrazione dei cloruri sulla superficie del calcestruzzo esposta all'ambiente obbedisce alla seguente espressione:

$$C_{sa} = C_i + S_p \times \tau^p \quad (4)$$

dove:

$$\tau = \left(\frac{t}{t_{ex}} \right)^{1-\alpha} - \left(\frac{t_{ex}}{t} \right)^\alpha \quad (5)$$

Applicando la (3) e la (4), la soluzione della seconda legge di diffusione di Fick fornisce [1]:

$$C_{sa} = C_i + S_p \times \left\{ \left(\frac{t}{t_{ex}} - 1 \right) \times \frac{D_a}{D_{acx}} \right\}^p \quad (1)$$

here:

- C_i denotes the initial chloride content of the concrete.
- S_p is a factor depending on concrete and environment, cf. [12].
- p is an exponent depending on concrete and environment, cf. [12].
- t denotes the time (concrete age) measured from the time of casting (origon).
- t_{ex} denotes the time of the first chloride exposure.
- D_a denotes the achieved chloride diffusion coefficient, [17] and [1], defined by:

$$D_a = \frac{1}{t-t_{ex}} \int_{t_{ex}}^t D(u)du \quad (2)$$

where:

- D denotes the true chloride diffusion coefficient of the concrete.
- Extensive inspection of marine RC structures in Japan [4] led to the proposal that the achieved (i.e. measured) diffusion coefficient D_a varies versus time as a power function (Takewaka's law), i.e.:

$$D_a = D_{acx} \times \left(\frac{t_{ex}}{t} \right)^\alpha \quad (3)$$

here:

- D_{acx} denotes the value of the diffusion coefficient at time $t = t_{ex}$.
- α is an exponent which varies between 0 and 1, cf. [4] and [18].

When applying Takewaka's law (3) the chloride concentration of the exposed concrete surface obeys the following simple expression:

$$C_{sa} = C_i + S_p \times \tau^p \quad (4)$$

where:

$$\tau = \left(\frac{t}{t_{ex}} \right)^{1-\alpha} - \left(\frac{t_{ex}}{t} \right)^\alpha \quad (5)$$

Applying (3) and (4) the solution of Fick's second law of diffusion yields [1]:

$$C(x,t) = C_i + S_p \times \tau^p \times \Psi_p \left(\frac{0.5x}{\sqrt{\tau \times t_{ex} D_{acx}}} \right) \quad (6)$$

where $C(x,t)$ is the chloride concentration of the concrete at distance x from the exposed concrete surface at time t and $\Psi_p(z)$ are the Mejlbro's Ψ -functions [1] which are a generalised erf-function and defined as:

$$\Psi_p(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{p^{(n)} (2z)^{2n}}{(2n)!} - \frac{\Gamma(p+1)}{\Gamma(p+0.5)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(p-0.5)^{(n)} (2z)^{2n+1}}{(2n+1)!} \quad (7)$$

The notation used in (7) is:

$$p^{(n)} = p \times (p-1) \times (p-2) \times \dots \times (p-n+1) \quad (8)$$

$$C(x,t) = C_i + S_p \times \tau^p \times \Psi_p \left(\frac{0.5x}{\sqrt{\tau \times t_{ex} D_{acx}}} \right) \quad (6)$$

dove $C(x,t)$ è la concentrazione di cloruri nel calcestruzzo misurata al tempo t ad una distanza x dalla superficie esposta e $\Psi_p(z)$ sono le funzioni Ψ di Mejlbro [1] che costituiscono una funzione errore generalizzata definita come:

$$\Psi_p(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{p^{(n)} (2z)^{2n}}{(2n)!} - \frac{\Gamma(p+1)}{\Gamma(p+0.5)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(p-0.5)^{(n)} (2z)^{2n+1}}{(2n+1)!} \quad (7)$$

La notazione usata nella (7) è:

$$p^{(n)} = p \times (p-1) \times (p-2) \times \dots \times (p-n+1) \quad (8)$$

con n fattori e $n \geq 1$. Per $n=0$, $p^{(0)} = 1$. Nella (7) la notazione $\Gamma(y)$ indica la funzione Gamma definita come:

$$\Gamma(y) = \int_0^{\infty} u^{y-1} \exp(-u) du \quad (9)$$

per $y \geq 0$. Le funzioni $\Psi_p(z)$ possono essere determinate per mezzo di un foglio elettronico, per esempio Microsoft 5.0, e un semplice programma per HP-425 viene fornito in [1] dove sono tabulate anche le funzioni Ψ .

LA STAZIONE MARINA SPERIMENTALE DI TRÄSLÖVSLÄGE

Al fine di determinare come i quattro parametri di diffusività dei cloruri nel calcestruzzo α , D_{acx} , S_p e p dipendono dalla composizione del calcestruzzo e dalle varie situazioni di esposizione all'ambiente marino (per esempio: struttura completamente sommersa in acqua, struttura sottoposta all'azione delle onde o in prossimità della costa) sono state eseguite una serie di misurazioni della penetrazione dei cloruri in provini di calcestruzzo nella stazione sperimentale di Träslövsläge sulla costa occidentale della Svezia. Diversi provini di calcestruzzo, rappresentanti 15 differenti tipi di conglomerato, sono stati esposti ad ambiente marino in questa stazione per un periodo di tempo di circa 2 anni e mezzo, e ha portato al tracciamento di 83 diversi profili di concentrazione dei cloruri basati su 475 diverse determinazioni del contenuto di tali ioni. È stata studiata l'influenza dei seguenti parametri:

- 4 tipi di cemento, svedesi e un cemento Portland danese a basso contenuto di alcali resistente ai solfati.
- 2 tipi di fumo di silice (slurry 1:1 e fumo di silice addensato).
- 2 tipi di cenere volante (svedese e danese).
- Rapporti acqua/legante variabili da 0.25 a 0.75 (cioè 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.50, 0.75).

PROFILI DEI CLORURI

La caratterizzazione delle modalità di diffusione del cloruro nel calcestruzzo avviene attraverso la determinazione del profilo di distribuzione del cloruro nel conglomerato, cioè mediante il grafico che riporta la concentrazione dei cloruri in funzione

with n factors and $n \geq 1$. For $n=0$, $p^{(0)} = 1$. In (7) the notation $\Gamma(y)$ denotes the Gamma function defined as:

$$\Gamma(y) = \int_0^{\infty} u^{y-1} \exp(-u) du \quad (9)$$

for $y \geq 0$. The functions $\Psi_p(z)$ can be determined by means of a spread sheet, e.g. Microsoft Excel 5.0, and a simple pocket programme for HP-42S is given in [1], where also the Ψ -functions are tabulated.

THE TRÄSLÖVSLÄGE MARINE EXPOSURE STATION

In order to determine how the four parameters of concrete chloride diffusivity, α , D_{acx} , S_p and p depend on the concrete composition and the various marine environments, i.e. submerged in sea water, marine splash and marine atmosphere, observations of the chloride ingress into concrete specimens at the Träslövsläge Marine Exposure Station on the Swedish west coast were studied. At this exposure station several concrete specimens representing 15 Nos. of different types of concrete had been exposed for up to 2.4 years, leading to 83 Nos. of chloride profiles comprising 475 Nos. of chloride determinations. The following parameters were studied:

- 4 types of cement (Swedish and Danish low alkali sulphate resisting Portland cement).
- 2 types of silica fume (slurry 1:1 and condensed silica fume).
- 2 types of fly ash (Swedish and Danish).
- Water/binder ratios: 0.25 - 0.75 by mass (i.e. 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.50, 0.75).

CHLORIDE PROFILES

The basis of how to characterise the chloride diffusivity of concrete is the chloride profile, i.e. the graph of the chloride concentration of the concrete versus the distance from the chloride exposed surface. In order to be able to handle the information represented by the chloride profile in a simple way, a chloride profile is described by the following three parameters assuming the chloride ingress into the concrete to obey Fick's second law of diffusion:

- The ordinate C_{sa} of the chloride profile at the exposed surface $x=0$, i.e. the achieved surface chloride concentration.
- The asymptote C_i of the chloride for $x \rightarrow \infty$, i.e. the chloride concentration of the undisturbed (non-exposed) concrete.
- The achieved chloride diffusion coefficient D_a , cf. (2).

CHLORIDE PROFILE OF CONCRETE EXPOSED TO SEA WATER

Fig 1 shows typical chloride profiles from one of the specimens (No. 1-50) corresponding to various periods of sea water exposure. The specimens were exposed to sea water when 14 days old ($t_{ex} = 0.038$ yr.) at the Träslövsläge Marine Exposure Station. The concrete contains Swedish Cement of 370 kg/m³ concrete, w/c = 0.50 and aggregates having a maximum size of $d_{max} = 20$ mm. The exposed surface of the concrete was cast against form work. The following is learned from this example:

- C_{sa} , which is the ordinate of the chloride profile at $x=0$, is time-dependent.
- The chloride profiles show a hump at a distance of app. $x = 0.5 \times d_{max}$.

della distanza dalla superficie esposta a tali ioni. Al fine di rendere agevole l'utilizzo delle informazioni contenute in suddetti profili, è opportuno sottolineare come un profilo dei cloruri sia rappresentato - se si assume che la penetrazione dei cloruri nei calcestruzzi obbedisca alla seconda legge di diffusione di Fick - dai seguenti tre parametri:

- L'ordinata C_{sa} in corrispondenza della superficie esposta $x = 0$, cioè il valore calcolato della concentrazione superficiale dei cloruri.
- L'asintoto C_i per $x \rightarrow \infty$, cioè la concentrazione dei cloruri nel calcestruzzo indisturbato (non esposto all'ambiente aggressivo).
- Il valore attinto dal coefficiente di diffusione dei cloruri D_a (2).

PROFILO DEI CLORURI DI UN CALCESTRUZZO ESPOSTO ALL'ACQUA DI MARE

La Fig. 1 mostra i tipici profili dei cloruri per uno dei provini di calcestruzzo (No. 1-50) in corrispondenza di vari periodi di esposizione all'acqua di mare. I provini sono stati esposti all'acqua di mare alla stagionatura di 14 giorni ($t_{cx} = 0.038$ anni) nella stazione sperimentale di Träslövsläge. Il calcestruzzo conteneva 370 kg/m^3 di cemento svedese, $a/c = 0.50$ e aggregati aventi un diametro massimo (d_{max}) di 20 mm. La superficie di calcestruzzo esposta ai cloruri è stata gettata contro cassero. Da questo esperimento si è ricavato quanto segue:

- C_{sa} , cioè l'ordinata del profilo dei cloruri per $x = 0$, è dipendente dal tempo.
- Il profilo dei cloruri mostra un massimo relativo approssimativamente alla distanza $x = 0.5 \times d_{max}$.

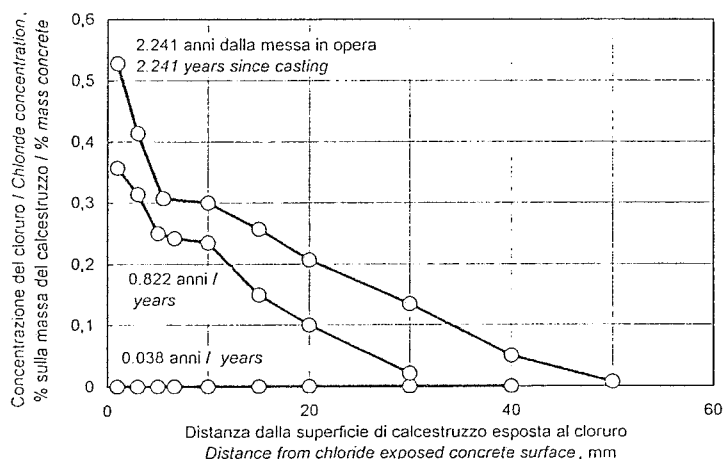


Fig. 1 - Tipici profili dei cloruri per un calcestruzzo immerso in acqua di mare dopo vari periodi di esposizione. Si può notare che il contenuto di cloruri nello strato superficiale di calcestruzzo e il coefficiente di diffusione variano con il tempo di esposizione. I profili dei cloruri mostrano un massimo ad una distanza dalla superficie di calcestruzzo esposta pari a circa il 50% della dimensione massima degli aggregati.

Fig. 1 - Typical chloride profiles of concrete submerged in sea water at various periods of exposure. It is seen that the chloride content of the concrete surface and the diffusion coefficient vary with the exposure time. The chloride profiles show a hump at a distance from the exposed concrete surface of app. 50% of the maximum aggregate size.

This can be explained in the following way: concrete is a heterogeneous medium, and the chloride from the sea water penetrates concrete through the cement matrix assuming that the aggregates do not allow the chloride to pass. This is the common case of marine concrete. When concrete is cast against form work the void fraction of the coarse aggregates (filled with cement matrix) ranges from 100% at surface to a minimum at $x = 0.5 \times d_{max}$, cf. Fig 2.

Fig 3 shows a chloride profile from a marine RC structure which has been submerged in sea water for 20 years. The unit of the ordinate of the chloride profile is % by mass concrete. The chloride has penetrated the concrete to about 80 mm from the exposed surface. This made it possible to obtain the detailed shape of the profile by grinding and analysing layers having a thickness of 1 mm. As seen the profile reflects the presence of the aggregates in the concrete. The aggregates used did not contain calcite (checked by thin section analysis) and the Portland cement used at the time of casting (Danish Rapid Hardening Portland cement) contained 65 % by mass of CaO. Thus, by the calcium-profile, cf. Fig 4, the chloride profile showed in Fig 5 was obtained. Here the unit of the ordinate of the chloride profile is % by mass binder (cement).

PARAMETERS OF THE CHLORIDE PROFILES

When C_i is assumed to be a constant, it is seen that a chloride profile is described by two parameters D_a and C_{sa} . In order to model the time-dependency of these parameters a minimum of two parameters each is necessary. This means that the chloride ingress into concrete is described by four parameters.

Parameters D_{acx} and α . Takewaka's law (3) shows that D_a is a power function of time. Thus, by plotting D_a versus t/t_{cx} in a double logarithmic co-ordinate system a straight line is obtained. From this line the geometrical meaning of the parameters can be explained as follows, cf. Fig 6:

- D_{acx} is the ordinate at the abscissa $t/t_{cx} = 1$, i.e. $t = t_{cx}$.
- α is the (numerical) value of the slope of the straight line.

Parameters S_p and p . Mejlbro's proposal for C_{sa} , cf. (4), shows that $C_{sa} - C_i$ is a power function of the parameter τ , cf. (5). Thus, by plotting $C_{sa} - C_i$ versus τ in a double logarithmic co-ordinate system a straight line is obtained. From this line the geometrical meaning of the parameters can be explained as follows, cf. Fig 6:

- S_p is the ordinate at the abscissa $\tau = 1$.
- p is the slope of the straight line.

PARAMETERS ESTIMATED FROM CONCRETE MIXTURE

Since a wide range of different concretes were tested at the Träslövsläge Marine Exposure Station, it should be possible to determine formulae for the basic parameters in relation to the concrete composition. These relations seem to be rather complicated, but at the present stage only simple relations have been tried, since only data from the examination of concrete exposed up to 2.4 years were available. However, new sets of observations are now available (1999) - and these data may slightly change the formulae here presented. However, the whole idea presented will be applicable for data from other marine exposure stations and, therefore, of interest to the reader.

I risultati ottenuti possono essere spiegati come segue: il conglomerato cementizio è un mezzo eterogeneo nel quale i cloruri penetrano preferenzialmente attraverso la matrice cementizia; in sostanza, quindi, si assume che gli aggregati non consentano il passaggio dei suddetti ioni. Questa è la situazione che normalmente si verifica per i calcestruzzi esposti ad ambiente marino. Quando il calcestruzzo viene gettato contro cassero la frazione dei vuoti tra gli aggregati grossi (riempita con la matrice cementizia) varia dal 100% in corrispondenza della superficie ad un minimo in corrispondenza di una distanza x dalla superficie pari a $0.5 \times d_{\max}$ (Fig. 2).

La Fig. 3 mostra il profilo dei cloruri in una struttura armata completamente immersa in acqua di mare per 20 anni. La concentrazione dei cloruri in ordinata è espressa come percentuale rispetto alla massa di calcestruzzo. Come si può notare, i cloruri hanno penetrato il conglomerato per circa 80 mm dalla superficie di esposizione. Il profilo di penetrazione dello ione Cl^- è stato ottenuto determinando la concentrazione del cloruro su dischetti di calcestruzzo spessi 1 mm ottenuti per levigatura da una carota estratta dalla struttura. Come si può notare, il profilo riflette la presenza degli aggregati nel calcestruzzo. Gli aggregati utilizzati non contenevano calcite (come verificato attraverso un'analisi in sezione sottile) e il cemento utilizzato (cemento Portland a rapido indurimento danese) conteneva all'epoca in cui è stato eseguito il getto il 65% di CaO. Quindi, per mezzo del profilo del calcio (Fig. 4) è stato ottenuto il profilo di concentrazione dei cloruri (in ordinata) espressa in percentuale rispetto alla massa di cemento (Fig. 5).

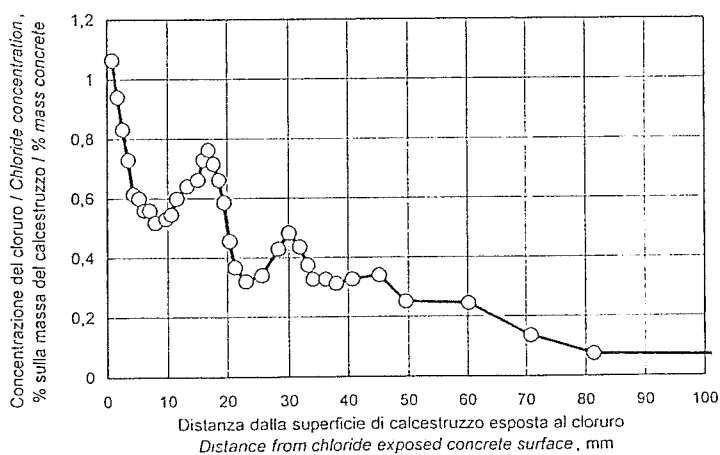


Fig. 3 - Profilo dei cloruri ricavato in una struttura marina in c.a. immersa in acqua di mare (Nuuk, Groenlandia) per 20 anni. L'ordinata è espressa in percentuale rispetto alla massa di calcestruzzo. Come si può notare il profilo riflette la presenza dell'aggregato grosso nel calcestruzzo. Una determinazione dettagliata dell'andamento del profilo è stata resa possibile dall'analisi di dischetti dello spessore di 1 mm.

Fig 3 - A chloride profile from a marine RC structure which has been submerged in sea water (Nuuk, Greenland) for 20 years. The unit of the ordinate is % by mass concrete. As seen the profile reflects the presence of the coarse aggregate in the concrete. A detailed shape was made possible by the analysis of 1 mm thick layers.

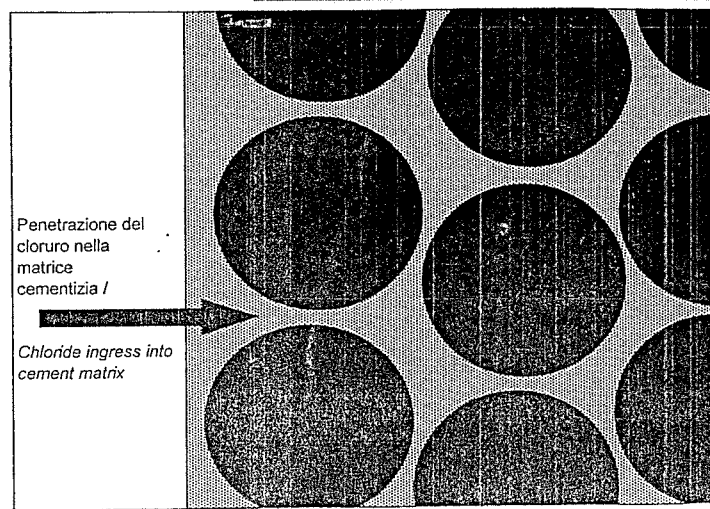


Fig. 2 - Quando il calcestruzzo viene gettato contro cassero la percentuale di vuoti fra i granuli di aggregato grosso (riempiti dalla matrice cementizia) varia dal 100% in corrispondenza della superficie ad un valore minimo ad una distanza (dalla superficie esterna) pari al 50% del diametro massimo degli aggregati.

Fig 2 - When concrete is cast against form work the void fraction of the coarse aggregates (filled with binding matrix) ranges from 100% at surface to a minimum at 50% of the maximum aggregate size.

DERIVED PARAMETERS

It was found that it was too complicated to find the relation between the concrete composition and the basic parameters. Instead, four derived parameters were introduced, namely:

- C_1 the surface chloride concentration C_{sa} at the time $t = 1$ year.
- C_{100} the surface chloride concentration C_{sa} at the time $t = 100$ years.
- D_1 the chloride diffusion coefficient D_a at the time $t = 1$ year.
- D_{100} the chloride diffusion coefficient D_a at the time $t = 100$ years.

EFFICIENCY FACTORS

In order to determine the influence of the concrete composition on these derived parameters the equivalent w/c is introduced as:

$$cqv\{w/c\} = \frac{W}{C + f_F \times F + f_S \times S} \quad (10)$$

where:

W is mass of water per unit volume of concrete, e.g. kg/m^3 of concrete.

C is mass of cement per unit volume of concrete, e.g. kg/m^3 of concrete.

F is mass of fly ash per unit volume of concrete, e.g. kg/m^3 of concrete.

S is mass of silica fume per unit volume of concrete, e.g. kg/m^3 of concrete.

f_F is efficiency factor for fly ash with respect to the property in question.

f_S is efficiency factor for silica fume with respect to the property in question.

Assumendo C_i come costante, si può notare che il profilo dei cloruri è descritto da due parametri: D_a e C_{sa} . Per modellare la dipendenza dal tempo di ciascuno di questi due parametri sono necessari altri due parametri. Ciò significa che la penetrazione dei cloruri nel calcestruzzo è fondamentalmente descritta da quattro parametri.

PARAMETRI D_{aex} E α

La formula di Takewaka (3) mostra che D_a è una funzione potenza del tempo. Quindi, disegnando il coefficiente D_a in funzione del rapporto t/t_{cx} in un diagramma bi-logaritmico si ottiene una retta. Il significato geometrico dei parametri derivanti da questa retta può essere spiegato come segue (vedi Fig. 6):

- D_{aex} è l'ordinata all'ascissa $t/t_{cx} = 1$ cioè $t = t_{cx}$.
- α è il valore (numerico) della pendenza della retta.

PARAMETRI S_p E p

L'equazione (4) proposta da Mejlbro per C_{sa} mostra che $C_{sa} - C_i$ è una potenza del parametro τ , si veda (5). Quindi, riportando $C_{sa} - C_i$ in funzione di τ in un diagramma bi-logaritmico si ottiene una retta. Il significato geometrico dei parametri di questa retta può essere spiegato come segue, vedi Fig. 6:

- S_p è l'ordinata all'ascissa $\tau = 1$.
- p è la pendenza della retta.

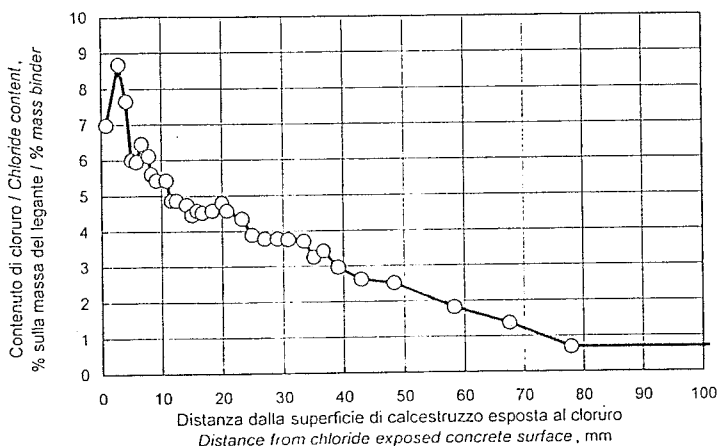


Fig. 5 - Profilo dei cloruri mostrato in Fig. 3 trasformato per mezzo del profilo del calcio mostrato in Fig. 4 in modo che l'unità di misura dell'ordinata del profilo dei cloruri diventa una percentuale sulla massa del legante (cemento). E' visibile un effetto di dilavamento dei cloruri nello strato di calcestruzzo in corrispondenza della superficie.

Fig. 5 - The chloride profile shown in Fig. 3 transformed by means of the calcium profile shown in Fig. 4 in such a way that the unit of the ordinate of the chloride profile yields % by mass binder (cement). An effect of leaching is visible at the near-to-surface layer of the concrete.

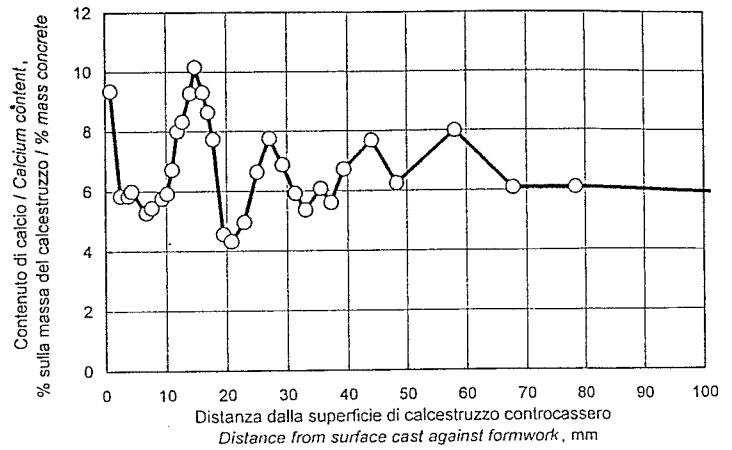


Fig. 4 - Profilo del contenuto di calcio nel calcestruzzo determinato dagli stessi campioni di polvere utilizzati per la determinazione dell'andamento dei cloruri riportata in Fig. 3. Assumendo un contenuto del 65% in peso di CaO nel cemento è possibile determinare il profilo del cemento. Quindi, il profilo del calcio è proporzionale alla distribuzione della matrice cementizia dato che gli aggregati non contengono calcite.

Fig. 4 - A calcium-profile of the concrete determined from the same dust-samples as the chloride profile shown in Fig. 3. By assuming that the cement contains 65% by mass of CaO it is possible to determine the cement profile. Thus, the calcium profile is proportional to the distribution of the cement matrix since the aggregates contain no calcite.

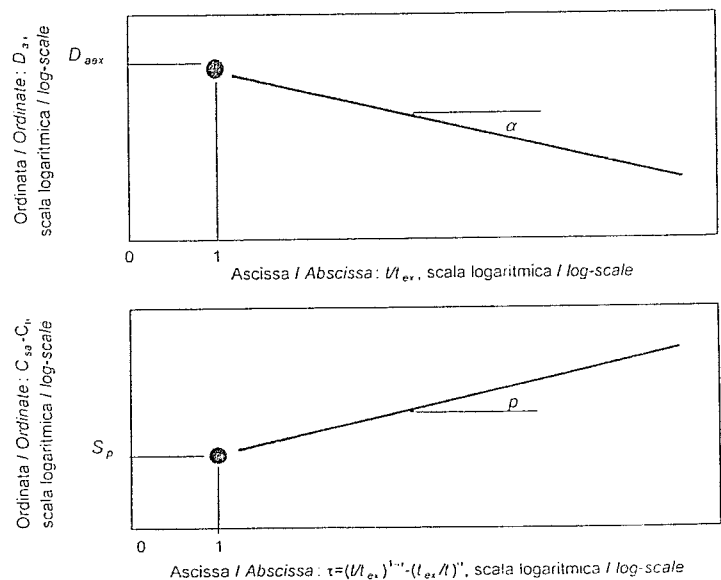


Fig. 6 - I parametri fondamentali D_{aex} e α (legge di Takewaka (3)) hanno il significato geometrico mostrato nella Figura in alto. I parametri fondamentali S_p e p (proposta di Mejlbro (4)) hanno il significato geometrico mostrato nel grafico in basso.

Fig. 6 - The basic parameters D_{aex} and α (Takewaka's law (3)) have a geometrical meaning as shown in the upper diagram. The basic parameters S_p and p (Mejlbro's proposal (4)) have a geometrical meaning as shown in the bottom diagram.

Grazie all'ampia gamma di calcestruzzi utilizzati nella stazione sperimentale di Träslövsläge è stato possibile elaborare delle correlazioni che consentono il calcolo dei parametri dipendenti dalla composizione del calcestruzzo. Nella realtà la dipendenza di questi parametri dai fattori che caratterizzano la composizione del calcestruzzo sembra essere piuttosto complicata. Tuttavia, essendo disponibili soltanto i dati relativi a 2 anni e mezzo circa di esposizione all'ambiente marino, nel presente lavoro vengono proposte delle correlazioni piuttosto semplici. E' evidente che queste correlazioni potranno subire delle modifiche in futuro allorquando saranno disponibili ulteriori dati sperimentali. In ogni caso il principio generale proposto in questo articolo può risultare valido anche per i dati desunti da ricerche (o da casi reali) condotte presso altre stazioni sperimentali di esposizione all'ambiente marino, e quindi, assume un rilevante interesse per i lettori.

PARAMETRI EMPIRICI

Alla luce della particolare difficoltà riscontrata nel trovare una correlazione tra i parametri fondamentali e la composizione del calcestruzzo è stato deciso di introdurre quattro parametri empirici:

- C_1 la concentrazione superficiale di cloruri C_{sa} al tempo $t = 1$ anno.
- C_{100} la concentrazione superficiale di cloruri C_{sa} al tempo $t = 100$ anni.
- D_1 il coefficiente di diffusione dei cloruri D_a al tempo $t = 1$ anno.
- D_{100} il coefficiente di diffusione dei cloruri D_a al tempo $t = 100$ anni.

FATTORI DI EFFICIENZA

Al fine di determinare l'influenza della composizione del calcestruzzo su questi parametri empirici è stato introdotto il rapporto acqua/cemento equivalente, $eqv\{w/c\}$, definito come:

$$eqv\{w/c\} = \frac{W}{C + f_f \times F + f_s \times S} \quad (10)$$

dove

- W è il peso di acqua per unità di volume del calcestruzzo, per esempio kg/m^3 di calcestruzzo.
- C è il peso di cemento per unità di volume del calcestruzzo, per esempio kg/m^3 di calcestruzzo.
- F è il peso di cenere volante per unità di volume del calcestruzzo, per esempio kg/m^3 di calcestruzzo.
- S è il peso di fumo di silice per unità di volume del calcestruzzo, per esempio kg/m^3 di calcestruzzo.
- f_f è il fattore di efficienza* della cenere volante con riferimento alla proprietà in oggetto.
- f_s è il fattore di efficienza del fumo di silice con riferimento alla proprietà in oggetto.

* Il fattore di efficienza individua i kg di aggiunta minerale (cenere volante, fumo di silice) necessari per ottenere le stesse prestazioni (ad esempio resistenza meccanica a compressione) conseguite da 1 kg di cemento.

Frederiksen [12] has proposed the following formulae for the derived parameters:

$$C_1 = k_b \times eqv\{w/c_b\} \quad (11)$$

$$C_{100} = k_i \times C_1 \quad (12)$$

$$D_1 = k_D \times \exp\left(-\sqrt{\frac{10}{eqv\{w/c_D\}}}\right) \quad (13)$$

$$D_{100} = \frac{D_1}{\exp\{k_\alpha \times (1-1.5 \times eqv\{w/c_D\})\}} \quad (14)$$

The factors k_b , k_i , k_D and k_α represent the types of environment, and their values are given in Table 1. The efficiency factors f_f and f_s of $eqv\{w/c_b\}$ and $eqv\{w/c_D\}$, cf. (10), are presented in Table 2. The unit of C_1 and C_{100} is % by mass binder and the unit of D_1 and D_{100} is mm^2/yr .

Fig. 7 and 8 show the values of D_1 and C_1 , found from interpolation of observations versus the estimated values calculated from Frederiksen's formulae (11) to (14). An acceptable agreement is obtained.

Values of D_{100} and C_{100} must be found from extrapolation of observations. If only few observations are available at early ages D_{100} and C_{100} will show gross deviations. Fig 9 shows the determination of D_1 and D_{100} from just two observations, each given by their confidence intervals. By interpolation of all combinations likely to occur it is seen that the deviation of D_1 determined by interpolation has the same order of magnitude as the observations. It is also seen that the deviation of D_{100} determined by extrapolation will show gross deviation. To overcome this problem it is necessary to inspect the test specimens many times during the early period.

Fig 10 and 11 show the values of D_{100} and C_{100} , found from extrapolation of observations versus the estimated values calculated from Frederiksen's formulae (11) to (14). Gross deviation is expected and observed.

FROM DERIVED TO BASIC PARAMETERS

The four basic parameters D_{acx} , α , S_p and p of the chloride diffusivity and the local environment of the concrete, defined by (3), (4) and (5), can be found from the knowledge of D_1 , D_{100} , C_1 , and C_{100} by a step-by-step determination in the following way:

Step 1. Calculate the parameter: $\theta = \frac{1}{2} \times \log_{10} \left(\frac{1}{t_{ex}} \right) \quad (15)$

Step 2. Calculate: $\frac{1}{2} \times \log_{10} \left(\frac{D_1}{D_{100}} \right) \quad (16)$

Step 3. Calculate: $D_{acx} = D_1 \times \left(\frac{D_1}{D_{100}} \right)^\theta \quad (17)$

Step 4. Calculate: $p = \frac{\log_{10} \left(\frac{C_{100}}{C_1} \right)}{\log_{10} \left(\frac{100-t_{ex}}{1-t_{ex}} \times \frac{D_{100}}{D_1} \right)} \quad (18)$

Frederiksen [12] ha proposto le seguenti formule per i parametri empirici:

$$C_1 = k_b \times eqv\{w/c_b\} \quad (11)$$

$$C_{100} = k_t \times C_1 \quad (12)$$

$$D_1 = k_D \times \exp\left(-\sqrt{\frac{10}{eqv\{w/c_D\}}}\right) \quad (13)$$

$$D_{100} = \frac{D}{\exp[k_\alpha \times (1-1.5 \times eqv\{w/c_D\})]} \quad (14)$$

I fattori k_b , k_t , k_D e k_α - i cui valori sono riportati in Tab. 1 - dipendono dalle diverse condizioni di esposizione che si realizzano in un ambiente marino (zona sommersa, zona delle onde, ecc.). I fattori di efficienza f_F e f_S nelle espressioni di $eqv\{w/c_b\}$ ed $eqv\{w/c_D\}$, sono riportati in Tabella 2. C_1 e C_{100} sono espressi in percentuale rispetto alla massa del legante mentre D_1 e D_{100} in $mm^2/anno$.

Le Figure 7 e 8 mostrano i valori di D_1 e C_1 trovati per interpolazione delle determinazioni sperimentali confrontati con i valori calcolati dalla formule di Frederiksen (11-14). Come si può notare vi è una sostanziale coincidenza tra i valori sperimentali misurati e quelli calcolati con le formule citate.

I valori di D_{100} e C_{100} debbono essere determinati attraverso una estrapolazione dei dati sperimentali effettivamente disponibili. E' evidente che avendo a disposizione al momento un numero limitato di dati sperimentali il calcolo per estrapolazione di D_{100} e C_{100} può risultare tutt'altro che preciso. La Fig. 9 mostra i valori di D_1 (calcolato per interpolazione) e D_{100} (determinato per estrapolazione) ottenuti sulla base di due sole osservazioni sperimentali fornendo per ciascuno di essi l'intervallo di confidenza. Attraverso l'interpolazione di tutte le possibili combinazioni si è visto che la deviazione del valore interpolato di D_1 ha lo stesso ordine di grandezza dei valori sperimentali misurati. Al contrario, si è potuto constatare che la deviazione del valore estrapolato di D_{100} risulta molto elevata (Fig. 9). Per superare questo problema è necessario infinitare le osservazioni sui provini durante i primi periodi di esposizione.

Le Figure 10 e 11 mostrano i valori di D_{100} e C_{100} trovati per estrapolazione delle determinazioni sperimentali confrontati con i valori calcolati per mezzo delle formule di Frederiksen (11-14). Si registrano (e ci si attende) grosse deviazioni fra valori sperimentali e valori calcolati.

DAI PARAMETRI EMPIRICI A QUELLI FONDAMENTALI

I quattro parametri fondamentali D_{acc} , α , S_p e p connessi con la diffusività dei cloruri e legati alle caratteristiche locali dell'ambiente di esposizione, definiti per mezzo delle equazioni (3-5), possono essere determinati una volta noti i valori di D_1 , D_{100} , C_1 e C_{100} per mezzo di una determinazione *step by step* del tipo:

Step 1. Calcolo del parametro: $\theta = \frac{1}{2} \times \log_{10} \left(\frac{1}{t_{ex}} \right) \quad (15)$

Step 5. Calculate: $S_p = C_1 \times \left\{ \left(\frac{D_1}{D_{100}} \right)^\theta \times \frac{t_{ex}}{1-t_{ex}} \right\}^p \quad (19)$

TABELLA/TABLE 1

I FATTORI k_α E k_t SONO ADIMENSIONALI MENTRE k_b È ESPRESSO IN PERCENTUALE SULLA MASSA DEL LEGANTE E k_D IN $mm^2/anno$. I FATTORI AMBIENTALI SONO DEFINITI DALLE EQUAZIONI (11-14). ESSI SONO DETERMINATI PER MEZZO DI UN'ANALISI PER REGRESSIONE MULTIPLA DEI DATI PROVENIENTI DALLA STAZIONE MARINA SPERIMENTALE DI TRÅSLÖVSLÅGE SULLA COSTA OCCIDENTALE DELLA SVEZIA.

THE ENVIRONMENTAL FACTORS k_α AND k_t ARE NON-DIMENSIONAL WHILE THE UNIT OF THE ENVIRONMENTAL FACTOR k_b IS "% BY MASS BINDER" AND THE UNIT OF k_D IS " mm^2/yr ". THE ENVIRONMENTAL FACTORS ARE FOUND BY EQUATION (11) TO (14). THE ENVIRONMENTAL FACTORS ARE FOUND BY A MULTIPLE REGRESSION ANALYSIS ON DATA FROM THE TRÅSLÖVSLÅGE MARINE EXPOSURE STATION NEAR VARBERG ON THE SWEDISH WEST COAST.

Ambiente/Environment	k_b	k_t	k_D	k_α	k_{cr}
Atmosfera marina Marine atmosphere*	2.20	7.0	10,000	4.60	0.50
Zona delle onde Marine splash	3.70	4.5	15,000	0.45	0.75
Zona sommersa Submerged	5.15	1.5	25,000	2.75	2.00

* Strutture esposte ai cloruri trasportati dal vento/Structure exposed to marine aerosol

TABELLA/TABLE 2

I FATTORI DI EFFICIENZA SONO TUTTI ADIMENSIONALI. ESSI SONO DEFINITI DALL'EQUAZIONE (10) E OTTENUTI PER MEZZO DI UNA ANALISI PER REGRESSIONE MULTIPLA DEI DATI PROVENIENTI DALLA STAZIONE MARINA SPERIMENTALE DI TRÅSLÖVSLÅGE. IL FATTORE DI EFFICIENZA DI UNA POZZOLANA È DEFINITO COME IL VALORE DEL RAPPORTO A/C PER UN CALCESTRUZZO EQUIVALENTE DOVE LA POZZOLANA È SOSTITUITA DA UN CERTO QUANTITATIVO DI CEMENTO IN MODO CHE TALE CONGLOMERATO (REALIZZATO CON LE STESSE MATERIE PRIME) ABBAIA LA STESSA DIFFUSIVITÀ DEI CLORURI DEL CALCESTRUZZO IN OGGETTO.

THE EFFICIENCY FACTORS ARE ALL NON-DIMENSIONAL. THE EFFICIENCY FACTORS ARE DEFINED BY EQUATION (10) AND ARE FOUND BY A MULTIPLE REGRESSION ANALYSIS ON DATA FROM THE TRÅSLÖVSLÅGE MARINE EXPOSURE STATION. AN EFFICIENCY FACTOR OF A POZZOLAN IS DEFINED AS THE VALUE OF w/c FOR A CORRESPONDING CONCRETE, WHERE THE POZZOLAN IS REPLACED BY SUCH AN AMOUNT OF PORTLAND CEMENT THAT THIS CONCRETE (WITH OTHERWISE IDENTICAL CONSTITUENT MATERIALS) HAS THE SAME CHLORIDE DIFFUSIVITY AS THE GIVEN CONCRETE.

Legante/Binder	$eqv\{w/c_b\}$	$eqv\{w/c_D\}$	$eqv\{w/c_{cr}\}$
Cemento/Cementi, $f_C=$	+1.00	+1.00	+1.00
Fumo di silice/Silica fume, $f_S=$	-1.50	+7.00	-3.50
Cenere volante/Fly ash, $f_F=$	+0.75	+1.00	-1.00

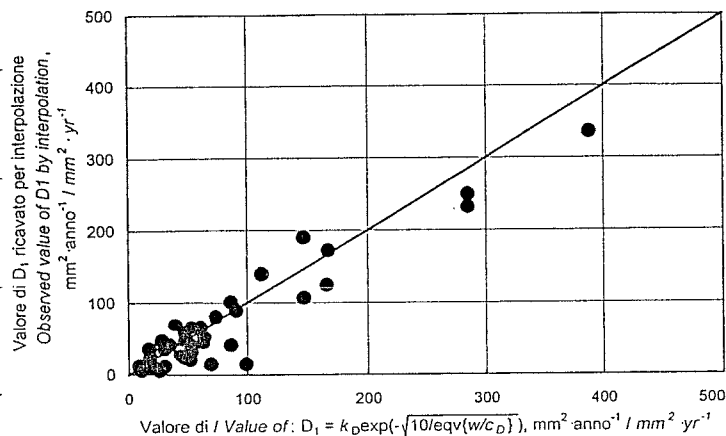


Fig. 7 - Valore sperimentale di D_1 determinato per interpolazione dei dati sperimentali in confronto con il valore di D_1 determinato attraverso la formula di Frederiksen (13). Si registra un accettabile accordo tra i valori.

Fig. 7 - The observed value of D_1 determined by interpolation of measurements versus the values of D_1 determined by Frederiksen's formula (13). An acceptable agreement is obtained.

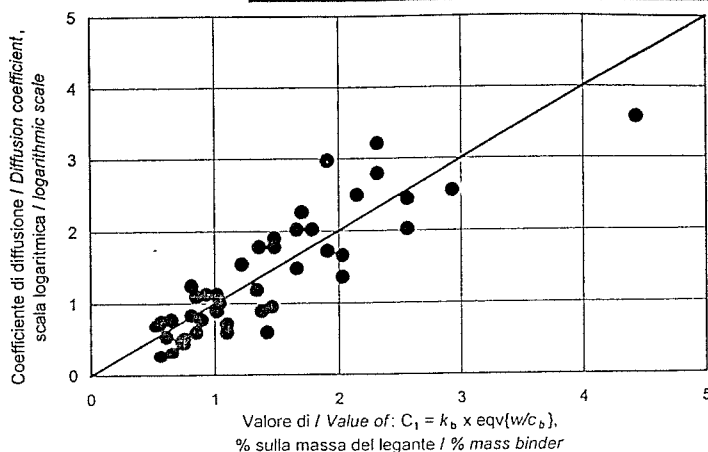


Fig. 8 - Valore sperimentale di C_1 determinato per interpolazione dei dati sperimentali in confronto con il valore di C_1 determinato attraverso la formula di Frederiksen (11). Si registra un accettabile accordo tra i valori.

Fig. 8 - The observed value of C_1 determined by interpolation of measurements versus the values of C_1 determined by Frederiksen's formula (11). An acceptable agreement is obtained.

These formulae are known as Mejlbro's transformation formulae. The formulae are suitable for calculation by means of a spread sheet or a programmable pocket calculator.

PREDICTION OF SERVICE LIFETIME

When the service lifetime of a new marine RC structure has to be predicted several concepts are possible, e.g.:

The basic parameters may be estimated on the basis of personal experience, a data base, references in the literature or examination of neighbouring marine RC structures to the structure planned.

The derived parameters may be found by Frederiksen's formulae for C_1 , C_{100} , D_1 and D_{100} , cf. (11) to (14), and transformed into the basic parameters α , D_{ex} , S_p and p by Mejlbro's transformation formulae (15) to (19).

The basic parameters may be found on the basis of in-situ pre-testing the concrete proposed to the local marine environmental class in question.

The determination of the parameters describing the long time development of the chloride ingress into concrete will always be made with an uncertain prediction, and one has to rely on parameters assumed to be constant really are constant during the service lifetime, e.g. the threshold value of chloride in concrete.

DEFINITION OF SERVICE LIFETIME

The service lifetime of a marine RC structural member is here defined as the initiation period, i.e. the time from mixing (casting) the concrete until the chloride concentration at the reinforcement has reached the threshold level corresponding to the concrete and its local marine environment and starts corroding.

No part of the propagation stage is taken into account. The chloride attack on reinforcement results not only in a decrease of the cross-section of the rebars, but it also introduces brittleness to the reinforcement [19]. Ductility of RC structures is one of the important bases of the structural design (even if the theory of linear elas-

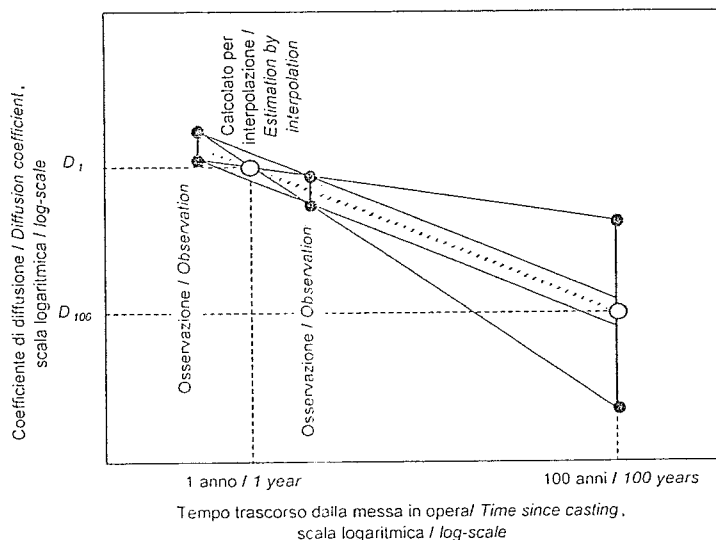


Fig. 9 - Il valore calcolato di D_1 determinato per interpolazione delle misure sperimentali, mostrerà generalmente deviazioni dello stesso ordine di grandezza dei valori misurati, mentre il valore di D_{100} calcolato per estrapolazione delle misure sperimentali, mostrerà generalmente una grossa deviazione.

Fig. 9 - The determined value of D_1 determined by interpolation of measurements will generally show deviation of the same order of magnitude as the observations themselves, while the determined value of D_{100} determined by extrapolation of the measurements will generally show gross deviation.

Step 2. Calcolo di: $\alpha = \frac{1}{2} \times \log_{10} \left(\frac{D_1}{D_{100}} \right)$ (16)

Step 3. Calcolo di: $D_{acc} = D_1 \times \left(\frac{D_1}{D_{100}} \right)^\theta$ (17)

$$\log_{10} \left(\frac{C_{100}}{C_1} \right)$$

Step 4. Calcolo di: $p = \frac{\log_{10} \left(\frac{C_{100}}{C_1} \right)}{\log_{10} \left(\frac{100-t_{ex}}{1-t_{ex}} \times \frac{D_{100}}{D_1} \right)}$ (18)

Step 5. Calcolo di: $S_p = C_1 \times \left\{ \left(\frac{D_1}{D_{100}} \right)^\theta \times \frac{t_{ex}}{1-t_{ex}} \right\}^p$ (19)

Queste formule sono note come formule di trasformazione di Mejlbro. Le formule sono adatte per un calcolo eseguito attraverso un foglio elettronico o un calcolatore tascabile programmabile.

STIMA DELLA VITA DI SERVIZIO

Per stimare la vita di servizio di una nuova struttura in conglomerato cementizio armato esposta all'ambiente marino è possibile seguire diverse strade, per esempio:

- Calcolare i parametri fondamentali sulla base dell'esperienza personale, di dati raccolti in precedenza, di referenze disponibili in letteratura o dell'esame di strutture marine in calcestruzzo armato poste in vicinanza della zona in cui sorgerà la struttura progettata.
- Calcolare i parametri empirici C_1 , C_{100} , D_1 e D_{100} , per mezzo delle formule di Frederiksen (11-14), e trasformarli nei parametri fondamentali α , D_{acc} , S_p e p per mezzo delle formule di trasformazione di Mejlbro (15-19).
- Determinare i parametri fondamentali sulla base di test preliminari *in situ* condotti sul calcestruzzo che si intende impiegare per quella specifica classe di esposizione ambientale.

La determinazione dei parametri che descrivono l'andamento a lungo termine della penetrazione dei cloruri nel calcestruzzo sarà sempre caratterizzata da incertezze e occorrerà fare affidamento sul fatto che i parametri come, ad esempio, il valore di soglia del contenuto di cloruri nel calcestruzzo, assunti costanti lo siano realmente nel corso di tutta la vita di servizio.

DEFINIZIONE DI VITA DI SERVIZIO

Per vita di servizio di un elemento strutturale armato in ambiente marino si intende, in questa sede, il cosiddetto periodo di "innescò", cioè, il tempo intercorrente tra la messa in opera del calcestruzzo e il momento in cui la concentrazione dei cloruri in corrispondenza dell'armatura metallica ha raggiunto un livello critico (caratteristico del calcestruzzo e del particolare ambiente di esposizione marina) capace di innescare il processo di corrosione dell'acciaio.

Non viene preso in considerazione, nemmeno parzialmente il cosiddetto "stadio di propagazione" del fenomeno corrosivo. L'attacco condotto dai cloruri nei confronti del rinforzo metallico si riflette non solo in una diminuzione della sezione trasver-

sità (applicata). Tuttavia, strutture in calcestruzzo armato come ponti e moli sono esposte a carichi dinamici e dovrebbero essere duttili, e.g. come richiesto dal Codice di Pratica Danese.

La riparazione di strutture in calcestruzzo armato che subiscono disintegrazione causata da attacco di cloruri è difficile e costosa. La riabilitazione durante la sua fase di inizio è generalmente piccola rispetto alla riabilitazione durante la fase di propagazione. Quindi, la fine della fase di inizio è spesso "il punto di non ritorno".

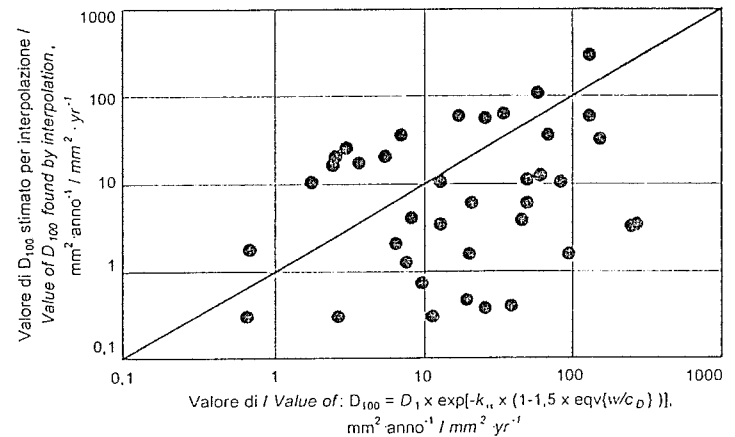


Fig. 10 - Valore di D_{100} calcolato per estrapolazione dai valori sperimentali disponibili confrontato con il valore calcolato per mezzo della formula di Frederiksen (12). Si registra ed è attesa una grossa deviazione.
Fig. 10 - The determined values of D_{100} found by extrapolation of measurements versus the values of D_{100} determined by Frederiksen's formula (14). A gross deviation is expected and observed.

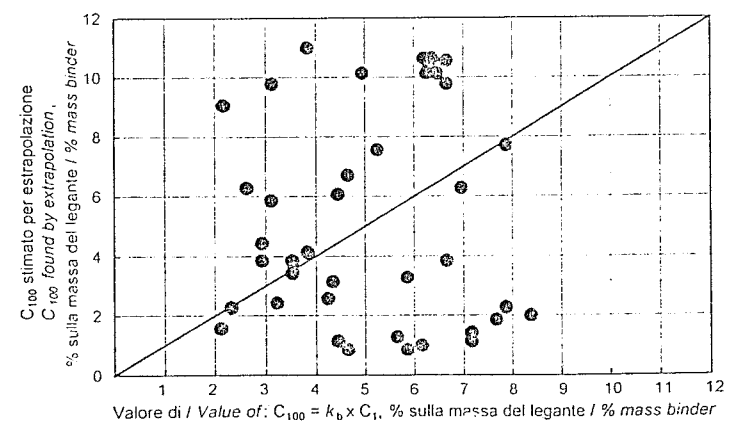


Fig. 11 - Valore di C_{100} calcolato per estrapolazione dai valori sperimentali disponibili confrontato con il valore calcolato per mezzo della formula di Frederiksen (12). Si registra ed è attesa una grossa deviazione.
Fig. 11 - The determined values of C_{100} found by extrapolation of measurements versus the values of C_{100} determined by Frederiksen's formula (12). A gross deviation is expected and observed.

sale delle barre, ma anche nell'infragilimento del rinforzo metallico [19]. La duttilità è uno degli aspetti fondamentali del calcolo statico delle costruzioni in cemento armato (anche se viene applicata la teoria dell'elasticità lineare). In ogni caso, strutture marine in cemento armato come i ponti e i moli, sono esposte a carichi dinamici e debbono, pertanto, essere duttili come richiede, ad esempio, dal *Danish Code of Practice*.

Il restauro delle strutture in calcestruzzo armato affette da degrado causato dall'attacco dei cloruri è difficile e costoso. L'intervento da eseguire quando la struttura è ancora nello stadio di innesco è generalmente di piccola entità (sia dal punto di vista tecnico che economico) se comparato con l'intervento necessario per realizzare il recupero nel caso la corrosione della struttura si trovi nello stadio di propagazione. Quindi, la fine del periodo di innesco costituisce spesso "il punto di non ritorno".

LA CONCENTRAZIONE CRITICA (PER LA CORROSIONE) DI CLORURI NEL CALCESTRUZZO

Non esistono semplici formule che trasformano dei dati di corrosione a breve termine ottenuti in laboratorio o in stazioni di esposizione in ambiente marino nei valori di soglia applicabili per determinare il comportamento a lungo termine delle strutture marine in cemento armato. Nel presente articolo vengono riportati i risultati del progetto HETEK del quale vengono fornite al lettore referenze bibliografiche [12].

Il valore critico della concentrazione di cloruri nel calcestruzzo viene qui espresso come cloruri totali solubili in acido. A volte la concentrazione critica viene espressa in percentuale rispetto alla massa di calcestruzzo, o come percentuale rispetto alla massa di legante (cioè la somma di cemento, fumo di silice, cenere volante, loppa, etc). L'influenza della composizione del calcestruzzo e dell'ambiente di esposizione (completa immersione in acqua di mare, zona degli spruzzi e zona dell'aerosol marino) sulla concentrazione critica di cloruri capace di innescare il processo di corrosione può essere descritta nel modo seguente (Fig. 12):

$$C_{cr} = 2.6 k_{cr} \times \exp(-2.4 \text{ eqv } \{w/c\}) \quad (20)$$

dove il rapporto acqua/legante equivalente $\text{eqv } \{w/c\}$ è definito dalla (10). Il fattore ambientale k_{cr} è riportato in Tabella 1 mentre i fattori di efficienza f_f e f_s sono riportati in Tabella 2. L'equazione (20) è valida per un copriferro ≥ 25 mm e per un'ampiezza delle fessure ≤ 0.1 mm.

FORMULA PER LA STIMA DELLA VITA DI SERVIZIO

Noti i parametri fondamentali α , D_{acc} , S_p e p , il profilo di concentrazione dei cloruri può essere calcolato a qualsiasi tempo di esposizione mediante la seguente equazione:

$$C(x,t) = C_i + (C_{\text{sa}} - C_i) \times \Psi_p(z) \quad (21)$$

dove:

$$z = \frac{0.5x}{\sqrt{\tau_p \times t_{\text{ex}} D_{\text{acc}}}} \quad (22)$$

THRESHOLD VALUE OF CHLORIDE IN CONCRETE

No simple transformation exists of short term corrosion data from the laboratory and marine exposure stations to threshold values which are applicable to determine the long term behaviour of marine RC structures. Here, the results of the HETEK project are applied and the reader is referred to this work [12].

Notice that the threshold value of chloride in concrete here is presented as the total acid soluble chloride content. Sometimes the threshold value is given as percentage of the mass of concrete (sample) and sometimes the threshold value is given as percentage of the mass of binder, i.e. the sum of cement, silica fume, fly ash, slag etc. The dependency of the concrete composition and the environment (i.e. submerged in sea water, the marine splash zone and the marine atmosphere) may be described as, cf. Fig 12:

$$C_{cr} = 2.6 k_{cr} \times \exp(-2.4 \text{ eqv } \{w/c\}) \quad (20)$$

where the equivalent ratio of water to cementitious materials $\text{eqv } \{w/c\}$ is defined by (10). The environmental factor k_{cr} is given in Table 1 and the efficiency factors f_f and f_s are given in Table 2. Eq. (20) is valid for rebar cover ≥ 25 mm and crack width ≤ 0.1 mm.

SERVICE LIFETIME FORMULA

When the basic parameters α , D_{acc} , S_p and p are given the chloride profile can be calculated at any time from:

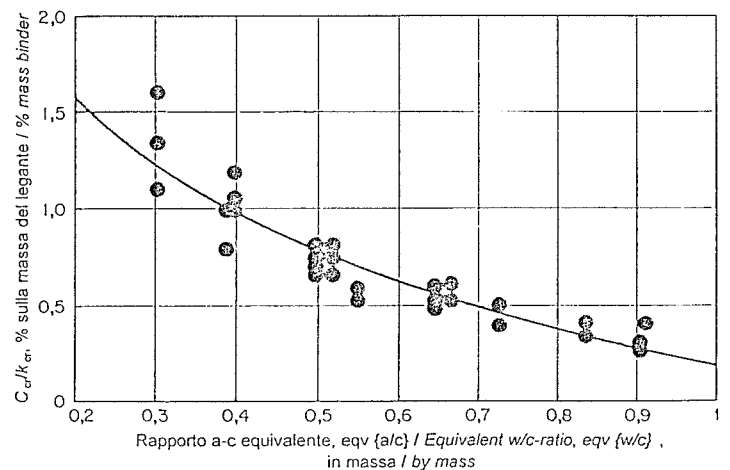


Fig. 12 - Concentrazione critica di cloruri nel calcestruzzo espresso in percentuale sulla massa del legante in funzione del rapporto acqua/cemento in accordo con la (20). Il fattore ambientale è k_{cr} . La concentrazione critica è qui definita come il minimo contenuto di cloruri totali (solubili in acido) capace di innescare la corrosione dell'acciaio. I fattori ambientali e di efficienza sono riportati nelle Tabelle 1 e 2.

Fig 12 - The threshold value of chloride in concrete by mass binder versus the equivalent w/c-ratio by mass, according to (20). The environmental factor is k_{cr} . Here the threshold value of chloride in concrete is defined as the minimum total acid soluble chloride content of the concrete which initiates corrosion. The environmental and the efficiency factors are given in Tables 1 and 2.

Al fine di determinare il periodo di innesco della corrosione è conveniente scrivere la (21) come segue:

$$C(x,t) = C_i + S_p \times \left(\frac{0.5x}{\sqrt{t_{ex} D_{aex}}} \right)^{2p} \times \Lambda_p(z) \quad (23)$$

dove z è dato dalla (22) e:

$$\Lambda_p(z) = \frac{\Psi_p(z)}{z^{2p}} \quad (24)$$

Le funzioni $\Lambda_p(z)$ sono state tabulate da Mejlbro in funzione di z e di p [1].

Noti i parametri fondamentali, il copriferro c e il valore della concentrazione critica di cloruri C_{cr} , il tempo di innesco della corrosione t_{cr} può essere determinato risolvendo le seguenti equazioni:

$$C_{cr} = C_i + S_p \times \left(\frac{0.5c}{\sqrt{t_{cr} D_{aex}}} \right) \times \Lambda_p(z_{cr}) \quad (25)$$

$$z_{cr} = \frac{0.5c}{\sqrt{t_{cr} \times t_{ex} D_{aex}}} \quad (26)$$

$$\tau_{cr} = \left(\frac{t_{cr}}{t_{ex}} \right)^{1-\alpha} - \left(\frac{t_{ex}}{t_{cr}} \right)^\alpha \approx \left(\frac{t_{cr}}{t_{ex}} \right)^{1-\alpha} \quad (27)$$

Quando $t_{cr} \gg t_{ex}$ il tempo di innesco diventa:

$$t_{cr} = t_{ex} \times \left(\frac{0.5c}{\sqrt{t_{ex} D_{aex} \times \text{inv } \Lambda_p(y_{cr})}} \right)^{\frac{2}{1-\alpha}} \quad (28)$$

dove $\text{inv } \Lambda_p$ è il reciproco di Λ e:

$$y_{cr} = \frac{C_{cr} - C_i}{S_p} \times \left(\frac{\sqrt{t_{ex} D_{aex}}}{0.5c} \right)^{2p} \quad (29)$$

con C_{cr} determinato mediante la (20).

DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

Un calcolo di tipo deterministico della vita di servizio di una struttura marina in cemento armato è piuttosto complesso in quanto sono coinvolti molti parametri i quali, inoltre, hanno un'influenza di tipo non lineare che rende difficile la soluzione del problema affidandosi esclusivamente a test preliminari condotti sul calcestruzzo. Ciò non di meno, la vita di servizio è qui descritta per mezzo di una funzione di alcuni parametri essenziali.

L'influenza delle proprietà del calcestruzzo ed il suo comportamento nell'ambiente di esposizione marina non sono né completamente conosciute né determinate. I parametri fonda-

$$C(x,t) = C_i + (C_{sa} - C_i) \times \Psi_p(z) \quad (21)$$

where:

$$z = \frac{0.5x}{\sqrt{\tau_p \times t_{ex} D_{aex}}} \quad (22)$$

In order to determine the initiation period it is convenient to write (21) as follows:

$$C(x,t) = C_i + S_p \times \left(\frac{0.5x}{\sqrt{t_{ex} D_{aex}}} \right)^{2p} \times \Lambda_p(z) \quad (23)$$

where z is given by (22) and:

$$\Lambda_p(z) = \frac{\Psi_p(z)}{z^{2p}} \quad (24)$$

The functions $\Lambda_p(z)$ are tabulated versus z and p by Mejlbro [1].

When knowing the basic parameters, the cover c of the reinforcement and the threshold value C_{cr} , the initiation time t_{cr} can be determined by solving the following equations:

$$C_{cr} = C_i + S_p \times \left(\frac{0.5c}{\sqrt{t_{cr} D_{aex}}} \right) \times \Lambda_p(z_{cr}) \quad (25)$$

$$z_{cr} = \frac{0.5c}{\sqrt{t_{cr} \times t_{ex} D_{aex}}} \quad (26)$$

$$\tau_{cr} = \left(\frac{t_{cr}}{t_{ex}} \right)^{1-\alpha} - \left(\frac{t_{ex}}{t_{cr}} \right)^\alpha \approx \left(\frac{t_{cr}}{t_{ex}} \right)^{1-\alpha} \quad (27)$$

When $t_{cr} \gg t_{ex}$ the initiation period yields:

$$t_{cr} = t_{ex} \times \left(\frac{0.5c}{\sqrt{t_{ex} D_{aex} \times \text{inv } \Lambda_p(y_{cr})}} \right)^{\frac{2}{1-\alpha}} \quad (28)$$

where $\text{inv } \Lambda_p$ is the inverse Λ -function and:

$$y_{cr} = \frac{C_{cr} - C_i}{S_p} \times \left(\frac{\sqrt{t_{ex} D_{aex}}}{0.5c} \right)^{2p} \quad (29)$$

where the threshold value of chloride in concrete C_{cr} is determined by (20).

DISCUSSION AND CONCLUSION

Deterministic determination of the service lifetime of a marine RC structure is rather complex, i.e. many parameters are involved, and they have a non-linear influence which makes it difficult to determine by pre-testing the concrete. However, here the lifetime is described by a function of some decisive parameters. The influences of the properties of the concrete and its response to the marine environment are neither fully understood nor determined.

mentali presentati debbono essere calibrati sulla scorta di dati di penetrazione dei cloruri nel calcestruzzo di strutture marine in cemento armato prima della loro applicazione in pratica.

Sono disponibili programmi computerizzati relativi alla penetrazione dei cloruri nel calcestruzzo e alla stima della vita di servizio di una struttura marina in cemento armato.

RINGRAZIAMENTI

L'autore ha liberamente tratto dati, informazioni e conclusioni dal progetto danese HETEK e da altri progetti condotti nel laboratorio AEC. L'autore, inoltre, desidera ringraziare Leif Mejlbro, Dipartimento di Matematica, Università Tecnica di Danimarca, per i preziosi consigli il Consorzio Svedese-Danese ACCE per la stimolante cooperazione nel portare avanti il lavoro di ricerca dell'HETEK

BIBLIOGRAFIA/REFERENCES

- [1] L. MEJLBRO, *The Complete Solution of Fick's Second Law of Diffusion with Time-dependent Diffusion Coefficient and Surface Concentration*, Durability of Concrete in Saline Environment. Cementa. Danderyd Sweden 1996.
- [2] E. POULSEN, *Estimation of Chloride Ingress into Concrete and Pre-diction of Service Lifetime with Reference to Marine RC Structures*, Durability of Concrete in Saline Environment. Cementa. Danderyd Sweden 1996.
- [3] E. FICK, *Poggendorff's Annalen der Physik*. 94, 59. 1855.
- [4] K. TAKEWAKA et al, *Quality and Cover Thickness of Concrete based on the Estimation of Chloride Penetration in Marine Environment*, ACI, SP-109. Detroit USA 1988.
- [5] K. UJI et al, *Formulation of an Equation for Surface Chloride Content due to Permeation of Chloride*, Proceedings of the third International Symposium on "Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction". Elsevier Applied Science, London UK 1990.
- [6] R. N. SWAMY et al, *A Critical Evaluation of Chloride Penetration into Concrete in Marine Environment*, Proceedings of the Conference on "Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete". University of Sheffield, Vol. 1. Sheffield UK 1994.
- [7] E. POULSEN, *Design of Rebar Covers in Marine Concrete Structures. Deterministic Approach*, Proceedings of the International RILEM Workshop on "Chloride Penetration into Concrete". RILEM Publication, E-mail: sg@rilem.ens-cachan.fr. France 1995.
- [8] E. POULSEN et al, *Design of Rebar Covers in Marine RC Structures*, Proceedings of the Odd E. Gjorv Symposium on "Concrete for Marine Structures". St. Andrews-By-The-Sea Canada 1996.
- [9] J.M. FREDERIKSEN (ed.) et al, *HETEK, Chloride Penetration into Concrete, State-of-the-Art, Transport Processes, Corrosion Initiation, Test Methods and Prediction Models*. Report No. 53:1996. The Danish Road Directorate. Copenhagen Denmark 1996.

The basic parameters presented must be calibrated against observed chloride ingress into concrete of old marine RC structures before application in practice.

A computer programme on chloride ingress into and lifetime of marine RC structures is available.

ACKNOWLEDGEMENT

The author has freely drawn on the data, information and conclusions from the Danish HETEK project and other projects carried out by the AEC laboratory. The author also wishes to acknowledge the valuable advice and guidance provided by Leif Mejlbro, Department of Mathematics, the Technical University of Denmark, and to thank the Danish-Swedish consortium ACCE for the most inspiring co-operation in carrying out the research work of HETEK.

- [10] J.M. FREDERIKSEN (ed.) et al, *HETEK, the Effect of the w/c Ratio on Chloride Transport into Concrete - Immersion, Migration and Resistivity Tests*, Report No. 54:1996. The Danish Road Directorate. Copenhagen Denmark 1996.
- [11] J.M. FREDERIKSEN (editor) et al, *HETEK, Investigation of Chloride Penetration into Bridge Columns Exposed to De-icing Salt*, Report No. 82:1996. The Danish Road Directorate. Copenhagen Denmark 1996.
- [12] J.M. FREDERIKSEN (editor) et al, *HETEK, a System of Estimation of Chloride Ingress into Concrete, Theoretical Background*, Report No. 83:1997. The Danish Road Directorate. Copenhagen Denmark 1997.
- [13] J.M. FREDERIKSEN (editor) et al, *HETEK, Manual for the Design, Execution and Maintenance of Reinforced Concrete Infrastructures Exposed to Chloride*, Report No. 87:1997. The Danish Road Directorate. Copenhagen Denmark 1997.
- [14] M. COLLEPARDI et al, *The Kinetics of Chloride Ions Penetration in Concrete (in Italian)*, *Il Cemento*, Vol. 67. Italy 1970.
- [15] M. COLLEPARDI et al, *Penetration of Chloride Ions into Cement Pastes and Concrete*, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 55. USA 1972.
- [16] J. CRANK, *The Mathematics of Diffusion*, Second Edition (first edition 1956). Clarendon Press. Oxford UK 1975.
- [17] E. POULSEN, *On a Model of Chloride Ingress into Concrete having Time-dependent Diffusion Coefficient*, Nordic Miniseminar on Chloride Penetration into Concrete Structures. Gothenburg Sweden 1993..
- [18] M. MAAGE et al, *Practical Non-steady State Chloride Transport as a Part of a Model for Predicting the Initiation Period*, Proceedings of the International RILEM Workshop on "Chloride Penetration into Concrete". RILEM Publication, E-mail: sg@rilem.ens-cachan.fr. France 1995.
- [19] S. MORINAGA, *Remaining Life of Reinforced Concrete Structures after Corrosion Cracking*, Proceedings of the Seventh International Conference on Durability of Building Materials and Components, Stockholm Sweden, Vol. 1. E & FN Spon. UK 1996.