

# Wpływ rodzaju powierzchni próbki na współczynnik dyfuzji jonów chlorkowych w betonie



Dr inż. Justyna Kuziak, Artur Kryszczyński, Wydział Inżynierii Lądowej,  
Politechnika Warszawska

## 1. Wprowadzenie

Skażenie betonu jonami chlorkowymi jest jedną z głównych przyczyn korozji zbrojenia betonu [1, 2]. Zwiększona zawartość jonów chlorkowych w betonie najczęściej jest związana z penetracją chlorków do betonu ze środowiska. Na korozję wżerową zbrojenia zainicjowaną jonami chlorowymi szczególnie narażone są konstrukcje drogowe traktowane solami odladzającymi, a także parkingi, na które chlorki wnoszone są w postaci błota pośniegowego na oponach pojazdów. Transport jonów chlorkowych zachodzi w porach, rysach oraz spękaniach betonu i jest procesem skomplikowanym [3] obejmującym zarówno dyfuzję chlorków w cieczy porowej, jak i podciąganie kapilarne w porach betonu nienasyconego cieczą. Szybkość transportu dyfuzji zależy od porowatości betonu, geometrii porów, a także od zdolności stwardniałego zaczynu cementowego do wiązania jonów chlorkowych. W związku z dużym znaczeniem szybkości wnikania jonów chlorkowych na trwałość betonu w dokumentach normalizacyjnych można znaleźć szereg metod wyznaczania odporności betonu na penetrację jonów chlorkowych [4–10]. Normy te najczęściej dzieli się na długo- i krótkoterminowe [11]. W normach długoterminowych próbki betonu są w kontakcie w roztworze NaCl, a chlorki wnikają do próbek na drodze dyfuzji lub dyfuzji i sorpcji [4, 5, 8, 9, 10]. W badaniach krótkoterminowych przyspiesza się transport chlorków w polu elektrycznym [6, 7]. Na podstawie badań opisanych w przytoczonych normach można

wyznaczyć różne parametry charakteryzujące właściwości transportowe betonu, tj. przepuszczalność jonów chlorkowych (według normy [7]), zawartość jonów chlorkowych na różnych głębokościach betonu po określonym czasie wnikania (według norm [8–10]), współczynnik migracji (według normy [6]) oraz efektywny (pozorny) współczynnik dyfuzji (według norm [4, 5]). Efektywny współczynnik dyfuzji często wyznacza się podczas diagnostyki konstrukcji budowlanych [12, 13], a następnie na jego podstawie prognozuje się czas trwałości konstrukcji. Podczas badań dyfuzji jonów chlorkowych w betonie stosuje się różne próbki o różnej powierzchni – powierzchnia górna lub cięta – a także różny stan wilgotności betonu – od próbek w stanie wilgotno-suchym po próbki nasączone wodą lub roztworem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (tab. 1). Wykończenie powierzchni próbki może mieć wpływ na wyniki badania właściwości betonu, np. w pracy [14] wykazano wpływ rodzaju powierzchni próbek betonowych na wynik badania mrozoodporności betonu.

Celem niniejszej pracy jest ocena wpływu przygotowania powierzchni próbek betonowych na wynik badania efektywnego współczynnika dyfuzji jonów chlorkowych, a co za tym idzie na czas zainicjowania korozji wżerowej zbrojenia.

## 2. Metodyka badań

Badaniom poddano kostki o wymiarach  $100 \times 100 \times 100$  mm wykonane z betonu o następującym składzie: cement CEM I 42,5R –  $440 \text{ kg/m}^3$ , woda –  $135 \text{ kg/m}^3$ , piasek –  $510 \text{ kg/m}^3$ , kruszywo

**Tabela 1.** Charakterystyka próbek betonu poddawanych badaniom wnikania jonów chlorkowych według różnych dokumentów normalizacyjnych

Norma	Oceniany parametr	Powierzchnia próbki poddana działaniu NaCl	Nasycenie próbki
ASTM C1556 [4]	pozorny współczynnik dyfuzji $\text{Cl}^-$	oryginalna górna powierzchnia	tak
NT Build 443 [5]	efektywny współczynnik dyfuzji $\text{Cl}^-$	cięta	tak
NT Build 492 [6]	współczynnik migracji $\text{Cl}^-$	cięta	tak
AASHTO T 277 (ASTM C 1202) [7]	przepuszczalność jonów $\text{Cl}^-$	oryginalna górna powierzchnia próbki	tak
AASHTO T 259 [8]	% $\text{Cl}^-$ (na 2 głębokościach)	górna powierzchnia starta lub nie w zależności od przeznaczenia betonu	nie
ASTM 1543 [9]	% $\text{Cl}^-$ na różnych głębokościach	brak wskazówek dot. przygotowania powierzchni	nie
PN-EN 13396 [10]	% $\text{Cl}^-$ (na 3 głębokościach)	cięta lub formowana	tak

**Tabela 2.** Zawartość chlorków w betonie po 39–41 dniach wnikania, w zależności od przygotowania powierzchni

Warstwa betonu, mm	x, mm	%Cl <sup>-</sup> wnikanie od strony powierzchni ciętej	%Cl <sup>-</sup> wnikanie od strony powierzchni bocznej	%Cl <sup>-</sup> wnikanie od strony powierzchni górnej
1–2	1,5	0,25±0,03	0,24±0,07*	0,20±0,02*
2–3	2,5	0,15±0,03	0,25±0,05*	0,21±0,04*
3–4	3,5	0,07±0,02	0,19±0,02	0,21±0,02
4–5	4,5	0,05±0,01	0,16±0,00	0,19±0,00
5–6	5,5	0,04±0,01	0,12±0,02	0,14±0,03
6–7	6,5	0,03±0,00	0,09±0,02	0,10±0,03
7–8	7,5	0,03±0,00	0,07±0,01	0,05±0,01

\* – wartości odrzucone przy wyznaczaniu  $D_{eff}$

frakcji 2/4 – 242 kg/m<sup>3</sup>, kruszywo frakcji 4/8 – 1164 kg/m<sup>3</sup>, domieszka upłynniająca 1,5% masy cementu. Współczynnik wodno-cementowy betonu wynosił 0,3. Próbkę dojrzewiały w wodzie, a następnie były przechowywane w atmosferze laboratoryjnej. Po 14 miesiącach twardnienia część próbek przecięto na pół równoległe do powierzchni zacieranej, a część prostopadłe do tej powierzchni. Następnie próbki umieszczono w wodzie destylowanej w celu ich nasycenia wodą. Po osiągnięciu stałej masy próbek, przełożono je do pojemnika z 3% roztworem NaCl. Po 39–41 dniach próbki wyjęto z roztworu NaCl, osuszono ich powierzchnie ręcznikiem papierowym i pobrano próbki betonu za pomocą zestawu Profile Grinder. Próbki do analizy ilościowej jonów chlorkowych pobierano z trzech rodzajów powierzchni: górnej (zacieranej), bocznej (prostopadłej do zacieranej) i ciętej. Grubość pobieranych warstw próbek betonu wynosiła 1 mm. Pobrany materiał wysuszone w temperaturze 105°C i oznaczono w nim zawartość jonów chlorkowych metodą Volharda. Dla każdej powierzchni badanie wykonano na dwóch połówkach kostek betonowych. Zawartość jonów chlorkowych na poszczególnych głębokościach betonu podano jako wartość średnią z oznaczeń przeprowadzonych dla dwóch próbek. Następnie otrzymany rozkład zawartości chlorków w betonie dopasowano do równania (1) w celu wyznaczenia efektywnego współczynnika dyfuzji  $D_{eff}$  jonów chlorkowych w betonie.

$$c = c_0 \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{eff}t}} \right) \right] \quad (1)$$

gdzie:

$c$  – stężenie jonów chlorkowych w betonie na głębokości  $x$ ,  
 $c_0$  – stężenie jonów chlorkowych w warstwie przypowierzchniowej betonu,

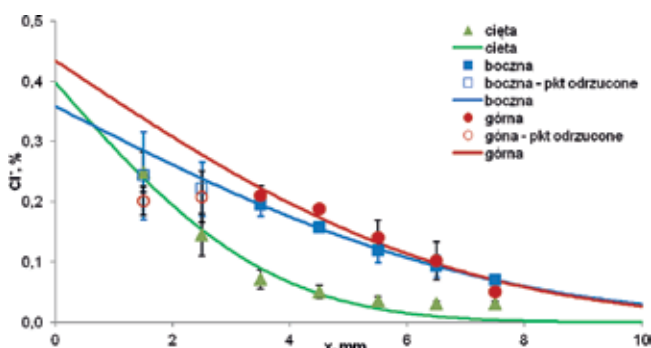
$\operatorname{erf}$  – funkcja błędu,

$x$  – odległość od powierzchni betonu,

$t$  – czas wnikania chlorków do betonu.

### 3. Wyniki

Najmniejsze zawartości jonów chlorkowych (tab. 2, rys. 1) oraz najmniejszy  $D_{eff}$  (tab. 3) otrzymano w przypadku wnikania chlorków do betonu przez powierzchnię ciętą. Rozkłady zawartości jonów chlorkowych w betonach, do których chlorki wniknęły przez powierzchnie górną i bocznią, były zbliżone do siebie. Początkowe punkty na tych rozkładach (rzędne 1,5 i 2,5 mm) odbiegają od teoretycznego rozkładu zawartości chlorków w betonie zgodnego z drugim prawem Ficka, ponadto w przypadku powierzchni bocznej charakteryzują się znacznym odchyleniem standardowym. Z tych względów punktów tych nie uwzględniono przy dopasowaniu otrzymanych rozkładów do równania (1). Zawartość jonów chlorkowych wnikających do betonu przez powierzchnie bocznią i górną, na głębokościach powyżej 3 mm, była wyraźnie wyższa niż w przypadku wnikania chlorków przez powierzchnię ciętą. Otrzymane  $D_{eff}$  dla powierzchni bocznej i górnej (odpowiednio  $4,7 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s i  $4,2 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s) były zbliżone do siebie i ok. 3,5 krotnie wyższe niż  $D_{eff}$  dla powierzchni ciętej.



**Rys. 1.** Rozkład zawartości jonów chlorkowych w betonie (punkty) dopasowany do równania (1) (linie) w zależności od stosowanej powierzchni próbki betonu

**Tabela 3.** Efektywny współczynnik dyfuzji jonów chlorkowych w zależności od stosowanej powierzchni próbki betonu

Powierzchnia	Cięta	Boczna	Górna
$D_{eff} \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	1,2±0,2	4,7±0,1	4,2±0,9

Dyfuzja jonów chlorkowych do betonu przez powierzchnię ciętą zachodziła w betonie w przybliżeniu o stałej zawartości matrycy cementowej. Natomiast zawartość matrycy cementowej w pobliżu powierzchni bocznej i górnej różni się od zawartości w głębi próbki. Na powierzchniach bocznej i górnej oraz w ich pobliżu udział kruszywa grubego jest mniejszy. Kruszywo może być traktowane jak przeszkoda na drodze wnikania jonów chlorkowych do betonu. W związku z tym w przypadkach o mniejszym przypowierzchniowym udziale kruszywa (transport chlorków przez powierzchnię boczną i górną) wnikanie chlorków było szybsze i otrzymano wyższe zawartości jonów chlorkowych oraz wyższe wartości  $D_{eff}$  niż dla powierzchni ciętej.

Na podstawie otrzymanych wartości  $D_{eff}$  można oszacować czas użytkowania konstrukcji wykonanej z takiego betonu narażonej na działanie jonów chlorkowych. Należy przy tym wziąć pod uwagę wpływ temperatury otoczenia konstrukcji na  $D_{eff}$  oraz fakt, że  $D_{eff}$  maleje w czasie. Wolniejsza dyfuzja chlorków w starszym betonie ma związek z uszczelnianiem struktury betonu na skutek zachodzących reakcji hydratacji składników cementu, a także na skutek wiązania jonów chlorkowych w sól Friedla, która krystalizuje ze wzrostem objętości. Współczynnik dyfuzji  $D_{eff}$  w dowolnym czasie można oszacować z równania (2):

$$D_{eff} = D_{eff0} (t_0/t)^m \quad (2)$$

gdzie:

$D_{eff0}$  – wartość efektywnego współczynnika dyfuzji wyznaczonego na podstawie pomiarów w czasie  $t_0$ , a  $m$  to parametr charakteryzujący zmianę współczynnika dyfuzji w czasie. Wartość  $m$  zależy od przede wszystkim od rodzaju cementu oraz w/c. W przypadku betonów wykonanych z cementu portlandzkiego według danych literaturowych parametr  $m$  wynosi od 0,1 do 0,34 [15, 16]. W celu uwzględnienia wpływu temperatury na  $D_{eff}$  w warunkach rzeczywistych korzysta się ze wzoru (3):

$$D_{eff} = k_e D_{eff0} k_t (t_0/t)^m \quad (3)$$

gdzie:

$k_e$  – parametr opisujący wpływ temperatury otoczenia na  $D_{eff}$ , a  $k_t$  to parametr przeniesienia wyników badań na rzeczywistą sytuację w konstrukcji [17]. Parametr  $k_e$  oblicza się ze wzoru (4):

$$k_e = \exp \left[ b_e \left( \frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_{real}} \right) \right] \quad (4)$$

w którym:

$T_{ref}$  – temperatura, w której wykonuje się badanie wyznaczenia  $D_{eff}$  ( $T_{ref} = 293 \text{ K}$ ),

$T_{real}$  – średnia temperatura otoczenia konstrukcji, a  $b_e$  to zmienna, której wartość średnia wynosi 4800 K [17].

Uwzględniając warunki panujące na polskim wybrzeżu Morza Bałtyckiego i korzystając z wzorów (1, 3 i 4) oszacowano czas osiągnięcia dopuszczalnego stężenia chlorków na głębokości 40 mm ( $t_{0,4\%, 40 \text{ mm}}$ ) oraz grubość otuliny zapewniającej 50- i 100-letnią ochronę zbrojenia ( $x_{0,4\%, 50 \text{ lat}}$ ,  $x_{0,4\%, 100 \text{ lat}}$ ). Jako dopuszczalne stężenie chlorków przyjęto 0,4% masy cementu. Jest to dopuszczalna zawartość chlorków dla betonu zbrojonego według PN-EN 206 [18]. Głębokość 40 mm przyjęto ze względu na wymagania dotyczące minimalnej grubości otuliny w klasach ekspozycji XD i XS, która wynosi właśnie 40 mm [18]. 50 lat to projektowany okres użytkowania obiektów budownictwa powszechnego według EN 1990 [19]. Natomiast 100 lat wynosi projektowany okres użytkowania monumentalnych konstrukcji budowlanych, mostów i innych konstrukcji inżynierskich, wśród których można wyróżnić m.in. budowle hydrotechniczne [19]. Przeprowadzono obliczenia dla  $m$  równego 0,3 zgodnie z zaleceniami fib [17]. Przyjmując średnią roczną temperaturę wody w Morzu Bałtyckim równą 10°C, wyznaczono  $k_e = 0,56$ . Przyjęto  $c_0 = 0,9\%$  masy cementu oraz  $k_t = 1$ , jak w pracy [20]. Celem niniejszych obliczeń było zobrazowanie wpływu wartości  $D_{eff}$  na szacowanie czasu trwałości konstrukcji i minimalnej grubości otuliny betonu w warunkach zanurzenia w wodzie morskiej.

W zależności od przyjętej wartości  $D_{eff}$  otrzymano znacząco różniące się od siebie wartości  $t_{0,4\%, 40 \text{ mm}}$ : od 50 do 340 lat (tab. 4). Czas osiągnięcia dopuszczalnej zawartości chlorków na głębokości 40 mm, przy zastosowaniu wartości  $D_{eff}$  otrzymanych dla powierzchni bocznej i górnej był odpowiednio 7 i 6 razy krótszy niż w czasie obliczonym przy użyciu  $D_{eff}$  dla powierzchni ciętej.

Podobnie w przypadku szacowania grubości otuliny zapewniającej 50-letnią ochronę zbrojenia otrzymano zróżnicowane wyniki w zależności od przyjętej wartości  $D_{eff}$ . Minimalna grubość otuliny wynosi 20 mm przy zastosowaniu do obliczeń wartości  $D_{eff}$  uzyskanej dla powierzchni ciętej. Po zwiększeniu  $D_{eff}$  do wartości uzyskanych dla powierzchni bocznej i górnej grubość otuliny zapewniającej 50-letnią ochronę zbrojenia wzrosła dwukrotnie i osiągnęła wartość minimalnej grubości otuliny według wymagań normy PN-EN 206 dla klas ekspozycji XD i XS [18]. Po zwiększeniu czasu zapewnienia ochrony zbrojenia przez otulinę betonową do 100 lat, wartości grubości otuliny  $x_{0,4\%, 100 \text{ lat}}$  obliczone przy stosowaniu  $D_{eff}$  dla powierzchni bocznej i górnej wynosiły ok. 50 mm i tym samym przekroczyły wartość minimalnej grubości otuliny według wymagań normy PN-EN 206 dla klas ekspozycji XD i XS [18]. W warunkach naturalnych wnikanie jonów chlorkowych do konstrukcji zachodzi przez powierzchnię naturalną (formowaną lub zacieraną). Wydaje się zatem, że stosowanie  $D_{eff}$

**Tabela 4.** Wyniki szacowania czasu osiągnięcia dopuszczalnego stężenia chlorków na głębokości 40 mm oraz grubości otuliny zapewniającej ochronę zbrojenia przez 50 i 100 lat na podstawie otrzymanych wartości  $D_{eff}$

Szacowany parametr	$D_{eff} \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$		
	1,2	4,7	4,2
$t_{0,4\%, 40 \text{ mm}}$ lata	340	50	58
$x_{0,4\%, 50 \text{ lat}}$ mm	20	40	38
$x_{0,4\%, 100 \text{ lat}}$ mm	26	51	48

uzyskanych na próbkach nieciętych powinno lepiej odpowiadać sytuacji rzeczywistej. Z drugiej strony efekt strefy przypowierzchniowej, ubogiej w kruszywo grube, może się zmniejszyć w czasie. Zagadnienie to wymaga dalszych, długotrwałych badań.

#### 4. Podsumowanie

- Różne dokumenty normalizacyjne zawierają różne wytyczne dotyczące przygotowania powierzchni próbek betonu do badania dyfuzji jonów chlorkowych. Można spotkać zarówno zalecenia badania dyfuzji na próbkach ciętych, jak i próbkach z oryginalnymi powierzchniami.
- Wynik badania efektywnego współczynnika dyfuzji chlorków w betonie zależy od przygotowania powierzchni próbki betonu. W przypadku wnikania chlorków przez powierzchnię górną i boczną (charakteryzujące się strefami przypowierzchniowymi ubogimi w kruszywo grube, które stanowi przeszkodę na drodze dyfuzji chlorków), wartości  $D_{eff}$  są zbliżone do siebie oraz są wyraźnie wyższe od wartości uzyskanej dla powierzchni ciętej.
- Szacowany, na podstawie wartości  $D_{eff}$  uzyskanych podczas badania dyfuzji chlorków przez powierzchnię boczną i formowaną, czas trwałości konstrukcji zanurzonej w wodzie morskiej, w której zbrojenie znajduje się na głębokości 40 mm, jest ok. 6–7 razy krótszy niż przy użyciu wartości  $D_{eff}$  wyznaczonej dla powierzchni ciętej.
- Szacowana grubość otuliny zapewniająca ochronę zbrojenia w projektowanym okresie użytkowania jest ok. 2-krotnie większa w przypadku użycia do obliczeń wartości  $D_{eff}$  uzyskanych podczas badania dyfuzji chlorków przez powierzchnię boczną i formowaną niż w przypadku zastosowania wartości  $D_{eff}$  wyznaczonej dla powierzchni ciętej.
- Podczas dalszych badań należy określić wpływ czasu na efekt strefy przypowierzchniowej ubogiej w kruszywo grube na efektywny współczynnik dyfuzji.

**Niniejszy artykuł został przygotowany na XXI Konferencję Naukowo-Techniczną „Kontra 2020 – Trwałość budowli i ochrona przed korozją” i uzyskał pozytywną opinię Komitetu Naukowego Konferencji. Z powodu sytuacji epidemiologicznej XXI Konferencja KONTRA nie może odbyć się w przewidzianym terminie, pragniemy jednak zaprezentować Państwu jej dorobek publikacyjny.**

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] Wieczorek G., Korozja zbrojenia inicjowana przez chlorki lub karbonaty zacię otuliny. Dolnośląskie Wydawnictwo Edukacyjne, Wrocław, 2002
- [2] Kuziak J., Woyciechowski P. P., Stężenie chlorków w betonie a zagrożenie korozją zbrojenia, Ochrona Przed Korozją 6/2012, str. 286–288
- [3] Poulsen E., Mejlbro L., Diffusion of Chloride in Concrete: Theory and Application, CRC Press, London and New York, 2014
- [4] ASTM C 1556 – 03. Standard test method for determining the apparent chloride diffusion coefficient of cementitious mixtures by bulk diffusion. American Society for Testing and Material, Philadelphia, 2003
- [5] NT BUILD443. Concrete, hardened: Accelerated chloride penetration, Approved 1995–11
- [6] NT BUILD 492. Concrete, mortar and cement-based repair materials, chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments, Nordtest Method 492, 1999
- [7] AASHTO T 277 Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration (ASTM C 1202-12) American Association of State Highway and Transportation Officials. Washington D.C.
- [8] AASHTO T 259. 2001. Method of test for resistance of concrete to chloride ion penetration., American Association of State Highway and Transportation Officials. Washington D.C.
- [9] ASTM C1543-10a. Standard Test Method for Determining the Penetration of Chloride Ion into Concrete by Ponding
- [10] PN-EN 13396: 2005 Wyroby i systemy do ochrony i napraw konstrukcji betonowych – Metody badań – Pomiar wnikania jonów chlorkowych
- [11] Stanish K. D., Hooton R. D., Thomas M. D. A., Testing the Chloride Penetration Resistance of Concrete: A Literature Review, Report FHWA Contract DTFH61-97-R-00022, 2001
- [12] Zybura A., Jaśniok M., Jaśniok T., Diagnostyka konstrukcji żelbetonowych, tom 2, Badania korozji zbrojenia i właściwości ochronnych betonu, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2011
- [13] Woyciechowski P., Kuziak J., Łukowski P., Ocena skuteczności naprawy podłogi garażu podziemnego ze względu na ochronę przed wnikaniem jonów chlorkowych, Materiały Budowlane 9/2017, str. 38–40, DOI: 10.15199/33.2017.09.09
- [14] Wawrzęczyk J., Molendowska A., Kłak A., Frost durability of steel fiber self-compacting concrete for pavements. The Baltic Journal of Road and Bridge Engineering 11(1)2016, str. 35–42
- [15] Chisholm D. H., Lee N. P., Actual and Effective Diffusion Coefficients of Concrete Under Marine Exposure Conditions. Conference Paper No.96(2001), 20th Biennial Conference of the Concrete Institute of Australia, Perth 11–14, wrzesień 2001
- [16] Park J. I., Lee K. M., Kwon S. O., Bae S. H., Jung S. H., Yoo S. W., Diffusion decay coefficient for chloride ions of concrete containing mineral admixtures. Advances in Materials Science Engineering, 2016, Article ID 2042918
- [17] FIB Bulletin 34, February 2006: Model Code for Service Life Design
- [18] PN-EN 206+A1:2016-12. Beton – Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność
- [19] PN-EN 1990:2004/A1:2008. Eurokod – Podstawy projektowania konstrukcji
- [20] Zybura A., Śliwka A., Projektowa trwałość konstrukcji żelbetonowych w środowisku zawierającym chlorki, Inżynieria i Budownictwo 12/2019, str. 543–550