# Modelowanie naprężeń wywołanych krystalizacją soli w materiałach budowlanych

Dr inż. Marcin Koniorczyk, prof. dr hab. inż. Dariusz Gawin, Politechnika Łódzka

## 1. Wprowadzenie

Podczas eksploatacji, elementy budynku narażone są na działanie obciążeń mechanicznych, wilgoci, zmiennej w czasie temperatury oraz agresywnych związków, mogących wywołać degradację elementów budynku. Substancjami, które mogą powodować degradację chemiczną są sole rozpuszczone w cieczy porowej. Chlorek sodu może wnikać do porów materiałów budowlanych z wody morskiej, z odladzanych powierzchni itd. Wyróżnić można dwa rodzaje niekorzystnego oddziaływania chlorku sodu na materiały budowlane: korozję stali zbrojeniowej inicjowaną przez chlorki [1] oraz krystalizację soli. Prezentowane badania poświęcone są modelowaniu naprężeń wywołanych krystalizacją soli w porowatych materiałach budowlanych. Zjawiska te mają istotny wpływ na trwałość konstrukcji budowlanych, dlatego od wielu lat są one przedmiotem intensywnych badań eksperymentalnych [2] i teoretycznych. Równanie opisujące ciśnienie krystalizacji powstające wskutek wzrostu kryształów zostało po raz pierwszy podane przez Corrensa i Steinborna [3]

$$p^{cryst} = \frac{RT}{V_m} \ln S \tag{1}$$

gdzie: pcryst jest ciśnieniem krystalizacji, R - stałą gazową, T – temperaturą bezwzględną, V<sub>m</sub> – objętością molową soli oraz S - stopniem przesycenia roztworu. Przesycenie roztworu definiowane jest w zależności od koncentracji roztworu, aktywności jonowej itp. Równanie (1) wielokrotnie modyfikowano, tak aby jak najlepiej opisywało złożone procesy fizyko-chemiczne związane z krystalizacją soli w materiałach porowatych [4, 5, 6]. W badaniach przyjęto, że przesycenie roztworu jest funkcją aktywności jonowej. W niniejszej pracy przedstawiono model matematyczny transportu masy i energii w odkształcalnych materiałach porowatych z uwzględnieniem transportu roztworu soli i jego krystalizacji. Przy zastosowaniu technik numerycznych: metody elementów skończonych i metody różnic skończonych, opracowano program komputerowy, który zwalidowano przez porównanie z dostępnymi wynikami badań eksperymentalnych [7]. W pracy przedstawiono wyniki dotyczące rozwoju ciśnienia krystalizacji i jego wpływu na stan naprężeń w materiale podczas wysychania ściany betonowej i ceglanej.

### 2. Model matematyczny

Równania bilansu masy, pędu i energii sformułowano przyjmując model wielofazowego ośrodka porowatego. Pory materiału mogą być częściowo wypełnione przez fazę gazową, składającą się z suchego powietrza i pary wodnej, fazę ciekłą, którą stanowi roztwór soli w wodzie, oraz kryształów soli. W dalszej części pracy przyjęto, że indeks dolny oznacza wielkości fizyczne uśrednione w całej objętości ośrodka, zaś indeks górny - ich wartości uśrednione w danej fazie lub składniku o jednolitym składzie chemicznym. Indeksy a, v, s, l, g oznaczają odpowiednio: suche powietrze, parę wodną, szkielet, fazę ciekłą oraz fazę gazową. Założono, iż szkielet jest w kontakcie ze wszystkimi fazami wypełniającymi pory. W pracach [7, 8, 9] przedstawiono pełne wyprowadzenie równań modelu matematycznego, poczynając od lokalnych równań bilansu masy, pędu i energii dla poszczególnych składników ośrodka, które po uśrednieniu objętościowym przekształcają się w makroskopowe równania rządzące modelu. Ich końcowa postać wyrażona jest w funkcji zmiennych stanu ośrodka: ciśnienia gazu – pg, ciśnienia kapilarnego – p<sup>c</sup>, temperatury – T, koncentracji soli w wodzie –  $\omega$  oraz wektora przemieszczenia - u, przy założeniu teorii małych odkształceń ośrodka. Do opisu objętości kryształów w porach wprowadzono dodatkową zmienną S<sub>n</sub>, która definiuje stosunek objętości kryształów soli w porach do całkowitej objętości porów. Wielkość ta jest wyznaczana poprzez scałkowanie równania opisującego kinetykę krystalizacji soli. Ze względu na ograniczoną objętość niniejszej pracy, poniżej przedstawiono tylko część równań modelu matematycznego. Pozostałe równania, tj.: bilans masy suchego powietrza i bilans energii w ośrodku wielofazowym, wraz z wyprowadzeniem i dokładnym opisem można znaleźć w pracach [7, 8, 9, 10].

– Równanie zachowania masy wilgoci (w fazie ciekłej i gazowej), zostało otrzymane przez zsumowanie równań zachowania masy pary wodnej i wody w fazie ciekłej, uwzględniając dyfuzyjny i adwekcyjny przepływ pary wodnej, przepływ wody kapilarnej, źródła masy wody związane z jej przemianami fazowymi (parowanie/skraplanie lub fizyczna adsorpcja/desorpcja), a także zmiany porowatości spowodowane odkształceniami szkieletu. Można je wyrazić następująco [9]:

$$n\frac{\partial}{\partial t}\left(S_{w}\rho^{w}\right)+n\frac{\partial}{\partial t}\left(S_{g}\rho^{v}\right)-\beta_{s}\left(1-n\right)\left(S_{g}\rho^{v}+S_{w}\rho^{w}\right)\frac{\partial T}{\partial t}+div\left(nS_{w}\rho^{w}\mathbf{v}^{ws}\right)+div\left(nS_{g}\rho^{v}\mathbf{v}^{ls}\right)+div\left(\mathbf{J}_{g}^{v}\right)=0$$
(2)

gdzie  $\mathbf{v}^{ls}$  i  $\mathbf{v}^{gs}$  są prędkościami gazu i roztworu względem szkieletu,  $J_d^v$  jest dyfuzyjnym strumieniem masy pary wodnej.

 Równanie bilansu masy soli, uwzględniające dyfuzję
 i adwekcję soli rozpuszczonej oraz źródła masy związane z procesem krystalizacji-rozpuszczania soli [7, 10]

$$n\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho^{w}\omega S_{w}\right) - S_{w}\omega\rho^{w}\beta_{s}\left(1-n\right)\frac{\partial T}{\partial t} + n\rho^{p}\frac{\partial S_{p}}{\partial t} + \operatorname{div}(nS_{w}\omega\rho^{w}\mathbf{v}^{ws}) + \operatorname{div}(\mathbf{J}^{dysp}) = 0$$

gdzie **J**<sup>dysp</sup> jest dyspersyjnym strumieniem masy soli w roztworze.

 Równanie bilansu momentu pędu ośrodka w formie przyrostowej ma postać [8, 9]

$$\operatorname{div}(\dot{\mathbf{t}}^{tot}) + \dot{\rho}\mathbf{g} = \mathbf{0}$$
(4)

(3)

gdzie  $\mathbf{t}^{\text{tot}}$  jest całkowitym tensorem naprężenia,  $\rho$  – gęstością pozorną ośrodka wielofazowego,  $\mathbf{g}$  – wektorem przyspieszenia grawitacyjnego, zaś górna kropka oznacza pochodną czasową.

 Naprężenia modelowane są za pomocą tzw. zasady naprężeń efektywnych [8, 9]

$$\mathbf{t}^{tot} = \mathbf{t}^{ef} - \alpha P^s \mathbf{I} = \mathbf{t}^{ef} - \left( p^g - \chi_s^{ws} p^c + \chi_s^{cs} p^{cryst} \right) \mathbf{I}$$
(5)

gdzie **t**<sup>ef</sup> jest tensorem naprężeń efektywnych,  $\alpha$  – współczynnikiem Biota, P<sup>s</sup> – ciśnieniem fazy stałej, I – jednostkowym tensorem drugiego rzędu, zaś  $\chi_{s}^{ws}$  oznacza ułamek powierzchni szkieletu, będącej w kontakcie z wodą porową,  $\chi_{s}^{cs}$  oznacza ułamek powierzchni szkieletu, będącej w kontakcie z wykrystalizowaną solą, p<sup>cryst</sup> jest ciśnieniem krystalizacji soli wyznaczonym z równania (1).

 Równanie ewolucji krystalizacji/rozpuszczania soli, wyrażone w funkcji stopnia przesycenia roztworu S, zdefiniowanego jako iloraz aktywności jonowej i stałej równowagowej w danej temperaturze i stężeniu soli w roztworze (S=a/K), ma postać [9]

$$\dot{S}_{p}(t) = \begin{cases} S_{w}(t)H(S(t) - A')^{r}, & S \ge A' \land S_{p} < 1\\ -S_{w}(t)H|S(t) - 1|^{r}, & S < 1 \land 0 < S_{p} < 1 \end{cases}$$
(6)

gdzie  $S_p = 1 - S_w - S_g$  oznacza stopień napełnienia porów wykrystalizowaną solą, H jest stałą kinetyczną procesu, zaś r jest rzędem procesu. Dla początkowej kry-

stalizacji parametr przesycenia pierwotnego A'  $\geq$  1, zaś po pojawieniu się w porach pierwszych kryształów soli dalsza jej krystalizacja postępuje przy założeniu A'= 1. W przypadku S < 1 równanie (9) opisuje proces rozpuszczania się kryształów soli w roztworze. Obliczenia współczynnika aktywności wykonano przy wykorzystaniu modelu Pitzera, niezbędne współczynniki zaczerpnięto z prac [11, 12]. Całkowity stopień napełnienia porów wykrystalizowaną solą obliczyć można na podstawie wzoru

$$S_{p}(t) = S_{p}(t_{0}) + \int_{t_{0}}^{t} \dot{S}_{p}(t) dt$$
(7)

#### 3. Symulacje krystalizacji soli podczas wysychania ściany betonowej i ceglanej

Wykonano obliczenia numeryczne procesów transportu masy i energii oraz krystalizacji soli podczas wysychania 25-centymetrowej ściany betonowej oraz muru wykonanego z cegły pełnej. W obu analizowanych przypadkach założono, że ściana zawilgocona jest 10% roztworem soli NaCI w wodzie. Wysychanie spowodowane było nagłym spadkiem wilgotności względnej



**Rys. 1.** Profile zawartości wilgoci w wysychającej ścianie a) z cegły, b) z betonu





otoczenia od wartości 99,99% do 85% w przypadku cegły i do 60% dla betonu. Analizowano przebieg procesu podczas 500 godzin wysychania cegły i 100 godzin wysychania betonu.

Podczas symulacji przyjęto takie same warunki brzegowe na obu powierzchniach zewnętrznych. Zakładając zerowe strumienie w połowie grubości ściany, obliczenia wykonano tylko dla połowy jej grubości, którą podzielono na 100 izoparametrycznych elementów skończonych o jednakowych wymiarach. Parowanie wody na powierzchni przegrody spowodowało transport cieczy i rozpuszczonej w niej soli w kierunku po-

wierzchni zewnętrznych. Zaobserwowano różne profile zawilgocenia cegły i betonu podczas wysychania (rys. 1), co jest wynikiem różnic mikrostruktury analizowanych materiałów. Cegła na całej grubości wysycha równomiernie, natomiast w betonie można zauważyć przesuwający się w głąb ściany front zawilgocenia. Woda odparowuje na powierzchni, co powoduje znaczący wzrost stężenia soli rozpuszczonej, który może prowadzić do przesycenia roztworu i w konsekwencji do wzrostu kryształów. Podczas wysychania, w wyniku działania sił kapilarnych, wnętrze ściany jest ściskane. Kryształy rosnące wewnątrz porów oddziaływają na ich ściany, w wyniku czego w szkielecie pojawiają sie dodatkowe naprężenia rozciągające (rys. 2). Naprężenia te mogą osiągnąć w przypadku muru ceglanego wartości wytrzymałości cegły na rozciąganie. Prowadzić to może do powstania rys i uszkodzeń powierzchniowych murów, często o dużej wartości historycznej. W przypadku ściany betonowej, ciśnienie krystalizacji powoduje tylko nieznaczny spadek naprężeń ściskających wywołanych wysychaniem. Podczas różnych wariantów symulacji numerycznych wysychania ściany betonowej, nie zaobserwowano powstania w szkielecie naprężeń rozciągających. Związane jest to z dobrze rozbudowaną mikrostrukturą materiałów cementowych i ich bardzo niską przepuszczalnością. Ilość soli, jaka jest adwekcyjnie dostarczana do warstw przypowierzchniowych jest zbyt mała, aby spowodować zniszczenia wskutek wzrostu kryształów soli i wywołanych tym ciśnień.

#### BIBLIOGRAFIA

[1] Zybura A., Zabezpieczenie konstrukcji żelbetowych metodami elektrochemicznymi, Wyd. Pol. Śl., Gliwice, 2003

- [2] Pel L., Huinink H., Kopinga K., van Hees R. P. J., Adan O. C. G., Constr. and Build. Mat. 18 (2004) 309
- [3] Flatt R. J., Steiger M., Scherer G. W., Environ. Geology 52 (2007) 187
  [4] Scherer G. W., Cement and Concrete Research 29 (1999) 1347
- [5] Flatt R. J., J Crystal Growth 242 (2002) 435-454
- [6] Coussy O., J Mech Phys Solids 54 (2006) 1517
- [7] Koniorczyk M., Gawin D., J Building Physics 31 (2008) 279
- [8] Pesavento F., Gawin D., Schrefler B.A., Acta Mechanica, 201 (2008) 313–339
- [9] Gawin D., Pesavento F., Schrefler B. A., Computer Methods in Applied Mechanics and Eng 198 (2009) 3051
- [10] Koniorczyk M., Int. J. Heat and Mass Transfer 22 (2012) 665.
   [11] Szarawa J., Termodynamika chemiczna stosowana. WNT, Warszawa 2007
- [12] Steiger M., Kiekbusch J., Nicolai A., Construction and Building Materials 22 (2008) 1841

# Prenumerata 214,20 zł ulgowa tylko 107,10 zł

www.przegladbudowlany.pl