

Wyznaczanie współczynnika dyfuzji chlorków w betonie na podstawie badań migracji jonów w polu elektrycznym

Mgr inż. Zofia Szweda, prof. dr hab. inż. Adam Zybura, Politechnika Śląska, Gliwice

1. Wprowadzenie

Trwałość konstrukcji żelbetonowych jest utożsamiana z okresem eksploatacji, po którym istnieje zagrożenie korozją zbrojenia. W obiektach komunikacyjnych zagrożenie to powodują chlorki, które wnikają w beton otuliny i po osiągnięciu na powierzchni wkładek stężenia około 0,4% masy cementu powodują aktywację procesów korozyjnych. Czas do wystąpienia korozji zbrojenia można prognozować na podstawie rozkładu stężenia wnikającej do betonu substancji

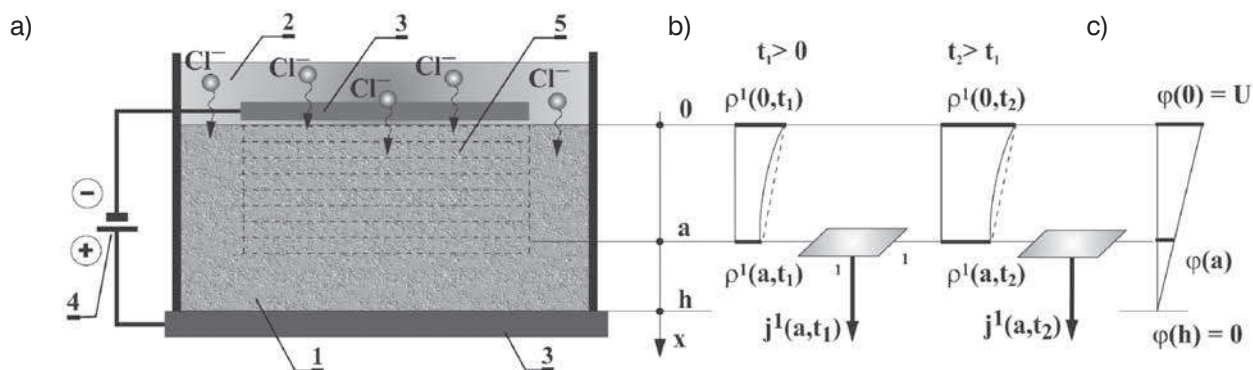
$$\rho_{cal}(x, t) = \rho_{0,cal} \left[1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (1)$$

gdzie $\rho_{0,cal}$ jest stężeniem na brzegu betonu, D – współczynnikiem dyfuzji, x – współrzędną punktu, t – czasem, erf – funkcją błędu. Jednak zastosowanie tego wzoru, stanowiącego teoretyczne rozwiązanie równania różniczkowego dyfuzji, jest możliwe po wcześniejszym doświadczalnym określeniu współczynnika dyfuzji D . Najczęściej współczynnik dyfuzji wyznacza się metodą komór dyfuzyjnych lub porównując empirycznie otrzymany rozkład stężenia z rozwiązaniem równania dyfuzji (1) [1, 2]. Obie metody są długotrwałe i trudne do zastosowania w betonach wysokowartościowych. Dlatego podejmuje się także badania przyspieszone wymuszając przepływ chlorków polem elektrycznym.

Przeważnie takie badania wykonuje się według normy ASTM C1202-97 [1], która właściwości ochronne betonu określa przepływem całkowitego ładunku elektrycznego. Prowadzono także pomiary współczynnika dyfuzji chlorków w komorach migracyjnych zaopatrzonych w elektrody połączone ze źródłem prądu stałego [2]. Przedstawione w niniejszej pracy badania doświadczalne wykonano odmiennie, zgodnie z zamieszczonym w artykule [3] teoretycznym modelem przepływu jonów w betonie pod wpływem sił pola elektrycznego. W modelu tym, na podstawie równania przepływu jonów, sformułowano zadanie odwrotne, którego rozwiązanie umożliwiło analityczne wyznaczenie miarodajnego współczynnika dyfuzji chlorków. Badania wykonano na próbkach z betonu wysokiej wytrzymałości.

2. Podstawy badań doświadczalnych

Analizowane w pracy [3] przepływy w betonie jonów chlorkowych pod wpływem sił pola elektrycznego określono w obecności głównych składników cieczy porowej – jonów OH^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} . Procesy przepływu opisano globalnym bilansem masy składników. Cechy elektryczne jonów ujęto za pośrednictwem sił elektrostatycznych proporcjonalnych do natężenia pola elektrycznego. Uwzględniając, że migracja jonów α zachodzi w polu elektrycznym o natężeniu $E = -\operatorname{grad} \varphi$, uzyskano równanie migracji [3]



Rys. 1. Zasada prowadzenia badań laboratoryjnych z udziałem pola elektrycznego. Opis w tekście

$$\frac{\partial \rho^\alpha}{\partial t} = -\text{div } j^\alpha = \frac{z^\alpha F}{RT} \frac{\partial}{\partial x} (D^\alpha \rho^\alpha \frac{\partial \varphi}{\partial x}) \quad (2)$$

gdzie φ jest potencjałem pola elektrycznego, ρ^α – parcjalaną gęstością masy składnika α , D^α – współczynnikiem dyfuzji składnika α , F – stałą Faradaya, z^α – wartościowością jonu α , R – uniwersalną stałą gazową, T – temperaturą absolutną.

Dalej rozważania ograniczono do jednego składnika – jonów chlorkowych $\alpha = 1$, i współczynnik dyfuzji D^1 tych jonów wyznaczono formułując zadanie odwrotne równania (2), oraz określając doświadczalnie rozkład stężeń jonów Cl^- w próbkach betonowych poddanych działaniu pola elektrycznego – rys. 1.

W górnej części próbki 1 jest umieszczony pojemnik z roztworem chlorków 2 – rys. 1a. Podstawa próbki spoczywa na siatkowej elektrodzie 3. Podobna elektroda 3 znajduje się na górnej powierzchni próbki. Elektrody 3 są połączone ze źródłem prądu stałego 4. Pod wpływem sił pola elektrycznego jony chlorkowe zostają wtłoczone w strukturę betonu.

Próbkę parametryzuje się układem współrzędnych, w którym powierzchni górnej stykającej się z roztworem chlorków odpowiada płaszczyzna $x = 0$, natomiast położenie podstawy określa płaszczyzna $x = h$. Z wnętrza próbki pobiera się warstwowo rozdrobniony materiał 5 służący do doświadczalnego wyznaczenia rozkładu stężenia $\rho^1(x)$ jonów chlorkowych. Rozkłady stężenia wyznacza się w czasie t_1 , oraz $t_2 > t_1$ trwania migracji w miejscach znajdujących się w odległości a od górnej powierzchni próbki – rys. 1b.

Uwzględniając napięcie U między elektrodami przyjmuje się potencjał $\varphi(0) = U$ w punkcie $x = 0$ i $\varphi(h) = 0$ przy podstawie próbki, a następnie rozkład potencjału aproksymuje się funkcją liniową – rys. 1c. Po przedstawionych w pracy [3] przekształceniach równania (2) otrzymuje się wyrażenie określające miarodajny współczynnik dyfuzji chlorków

$$D^1 = \frac{\bar{j}^1(a) a \Delta t}{\frac{z^1 F U g}{RT h} [\bar{\rho}_1^1 + \bar{\rho}_2^1 + \dots + \bar{\rho}_n^1] \Delta t - \int_0^a Q_x [\rho^1(x, t + \Delta t) - \rho^1(x, t)] dx} \quad (3)$$

gdzie $\bar{j}^1(a)$ jest uśrednioną w czasie Δt wartością strumienia masy jonów chlorkowych w punkcie $x = a$ (rys. 1), $\bar{\rho}_1^1$, $\bar{\rho}_2^1$, i $\bar{\rho}_n^1$ są uśrednionymi w czasie Δt gęstościami

mi masy jonu Cl^- w środkach kolejnych przedziałów $[0, g]$, $[g, 2g]$, ..., $[(n-1)g, a]$. Pierwszy składnik mianownika określa stacjonarną część przepływu jonów chlorkowych, natomiast drugi składnik – część niestacjonarną.

3. Przebieg i wyniki badań doświadczalnych

Do badań przygotowano 15 próbek walcowych średnicy 100 mm i wysokości 50 mm z betonu o średniej wytrzymałości $f_{cm} = 95,5$ MPa. Mieszankę betonową wykonano z cementu portlandzkiego CEM I 32,5R (750 kg/m³), kruszywa frakcji 0 ÷ 8 mm (1300 kg/m³), wody (165 l/m³), pyłu krzemionkowego (225 kg/m³) oraz superplastyfikatora Glenium SKY 592 (0,23 kg/m³). Powierzchnie boczne próbek pokryto żywicą epoksydową. Badania rozpoczęto po upływie trzech miesięcy od betonowania.

Próbki umieszczono w zbiornikach wypełnionych 3% roztworem NaCl. Dziewięć próbek poddano działaniu pola elektrycznego wywołując migrację jonów chlorkowych, natomiast w pozostałych sześciu próbkach zachodziła dyfuzja tych jonów. Napięcie w układzie wynosiło 18 V. W trzech próbkach migracja chlorków trwała $t_1 = 24$ h, w następnych trzech próbkach $t_2 = 48$ h, natomiast w ostatnich trzech próbkach – $t_3 = 72$ h. Podczas badań dyfuzyjnych działaniu roztworu chlorków poddano 3 próbki przez okres $t_4 = 90$ dni oraz 3 próbki przez $t_5 = 180$ dni.

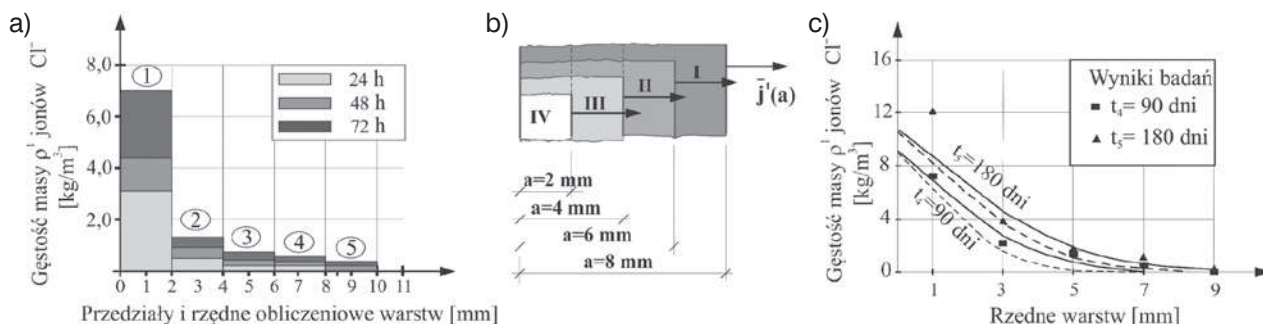
Po zakończeniu migracji i dyfuzji z każdej serii próbek pobrano rozdrobniony beton warstwami grubości $g = 2$ mm z czterech lub pięciu kolejnych poziomów. Rozdrobniony beton z odpowiadających sobie trzech analogicznych próbek połączono, uzyskując materiał o uśrednionych właściwościach. Z materiału tego wykonano wyciągi wodne. Roztwory modelowe poddano analizie chemicznej wyznaczając zgodnie z normą [4] stężenie c^1 jonów chlorkowych, a następnie gęstość masy ρ^1 tych jonów w betonie (tab.1).

Na rysunku 2a przedstawiono rozkład gęstości masy chlorków w kolejnych warstwach. Wyniki badań zgrupowano tworząc z czterech kolejnych warstw pobranego materiału strefy obliczeniowe I ÷ IV – rys. 2b.

Na podstawie rozkładu gęstości masy ρ_1 jonów Cl^- , migrujących w betonie pod wpływem pola elektrycznego wyznaczono miarodajną wartość współczynnika dyfuzji, postępując się zależnością (3). Przeprowa-

Tabela 1. Stężenie c^1 w modelowym roztworze i gęstość masy ρ^1 w betonie – migracja i dyfuzja Cl^-

Lokalizacja warstw wg rysunku 6		Stężenie Cl^- w roztworze c^1 [mg/dm ³]					Gęstość masy Cl^- w betonie ρ^1 [kg/m ³]				
Przedział [mm]	Rzędna [mm]	$t_1 = 24$ h	$t_2 = 48$ h	$t_3 = 72$ h	$t_4 = 90$ dni	$t_5 = 180$ dni	$t_1 = 24$ h	$t_2 = 48$ h	$t_3 = 72$ h	$t_4 = 90$ dni	$t_5 = 180$ dni
0 ÷ 2	1	414	580	932	982,6	1582,2	3,14	4,40	7,07	7,46	12,01
2 ÷ 4	3	65	126,4	186,6	319,9	517,36	0,49	0,96	1,42	2,43	3,93
4 ÷ 6	5	18,4	65,2	110,8	190,8	239,12	0,14	0,49	0,84	1,45	1,81
6 ÷ 8	7	4	22	40,6	81,9	160,16	0,03	0,17	0,31	0,62	1,22
8 ÷ 10	9	–	12,2	16,2	0,4	43,6	–	0,09	0,12	0,00	0,33



Rys. 2. Analiza wyników badań: a) gęstość masy w wydzielonych warstwach, b) strefy obliczeniowe, c) rozkład stężenia wyznaczony doświadczalnie i obliczeniowo

Tabela 2. Zestawienie wyników obliczeń współczynnika dyfuzji jonów Cl⁻

Strefa	t [h]	ρ ¹ [kg/m ³]	j ⁻¹ (a)·10 ⁶ [kg/m ² s]	D _s ¹ ·10 ¹² [m ² /s]	D _{ns} ¹ ·10 ¹² [m ² /s]				
					Współczynnik ω				
					0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
I	48	3,01	0,11	0,10	0,11	0,13	0,14	0,17	0,20
	72	4,82	0,09	0,06	0,06	0,07	0,08	0,09	0,11
II	24	1,89	0,07	0,08	0,09	0,10	0,11	0,13	0,16
	48	2,93	0,30	0,22	0,24	0,28	0,30	0,37	0,43
III	24	1,82	0,39	0,30	0,33	0,39	0,43	0,52	0,61
	48	2,68	0,87	0,46	0,50	0,59	0,64	0,78	0,91
IV	24	1,57	1,54	0,69	0,75	0,89	0,96	1,17	1,37
	48	2,20	1,98	0,63	0,70	0,82	0,88	1,07	1,26
Wartość średnia \bar{D}^1				0,31	0,34	0,40	0,43	0,53	0,62

dzając obliczenia przyjęto, że w mianowniku wyrażenia (3) składnik opisujący niestacjonarną część przepływu jest proporcjonalny do składnika ujmującego przebieg niestacjonarny

$$\int_0^a Q_x [\rho^1(x, t + \Delta t) - \rho^1(x, t)] dx \equiv \omega \frac{z^1 F U G}{R T h} (\bar{\rho}_1 + \bar{\rho}_2 + \dots + \bar{\rho}_n) \Delta t \quad (4)$$

gdzie ω oznacza współczynnik proporcjonalności. Założono parametr ω = 0 i określono współczynnik dyfuzji D_s¹ w stanie stacjonarnym oraz ω = 0,1 ÷ 0,5 szacując współczynnik D_{ns}¹ z uwzględnieniem niestacjonarnej przebiegu migracji (tab. 2).

Miarodajną wartość współczynnika dyfuzji D_{ns}¹ wyznaczono porównując obliczony rozkład gęstości masy jonów chlorkowych według wzoru (1) z zestawionymi w tabeli 1 gęstościami masy tych jonów ρ¹(x,t) otrzymanymi podczas badań dyfuzyjnych. Wartości brzegowe gęstości masy oszacowano – ρ¹_{0,cal} = 9,63 kg/m³ w czasie t₄ = 90 dni oraz ρ¹_{0,cal} = 11,3 kg/m³ w czasie t₅ = 180 dni.

W celu określenia najbardziej zbliżonych wyników obliczeń z rezultatami eksperymentu, obliczono błąd średniokwadratowy między wartościami oczekiwanyymi ρ¹_{cal}(x,t) i uzyskanymi z badań ρ¹(x,t).

Stwierdzono, że w wypadku dyfuzji trwającej t₄ = 90 dni najmniejszą wartość błędu średniokwadratowego uzyska-

no przy współczynniku dyfuzji $\bar{D}_{ns}^1 = 0,53 \cdot 10^{-12}$ m²/s oszacowanym z uwzględnieniem parametru ω = 0,4, natomiast w wypadku dyfuzji trwającej t₅ = 180 dni najmniejszy błąd średniokwadratowy otrzymano przy współczynniku dyfuzji $\bar{D}_{ns}^1 = 0,4 \cdot 10^{-12}$ m²/s uwzględniającym ω = 0,2. Na rysunku 2c przedstawiono rozkłady gęstości masy jonów chlorkowych otrzymane doświadczalnie i obliczeniowo. Liniami przerywanymi ujęto wyniki obliczeń uzyskanych przy założeniu współczynnika dyfuzji $\bar{D}_{ns}^1 = 0,31 \cdot 10^{-12}$ m²/s, odpowiadającego warunkom stacjonarnym, natomiast liniami ciągłymi wyniki obliczeń uwzględniające uznane za miarodajne współczynniki dyfuzji \bar{D}_{ns}^1 ujmujące wpływy niestacjonarne.

4. Podsumowanie

Przeprowadzona analiza wykazała, że na podstawie krótkotrwałych badań migracji w polu elektrycznym można określić miarodajną wartość współczynnika dyfuzji jonów chlorkowych, a następnie obliczeniowo wyznaczyć rozkłady stężenia tych jonów w betonie. Przedstawiony sposób jest przydatny do oceny przepuszczalności chlorków przez beton wysokowartościowy, którego zwarta struktura utrudnia prowadzenie badań dyfuzyjnych.

LITERATURA I WYKORZYSTANE MATERIAŁY

- [1] Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration. ASTM C 1202 – 91 American Society for Testing and Material, Philadelphia 1991
- [2] Andrade C., Calculation of Chloride Diffusion Coefficients in Concrete Form Ionic Migration Measurements. Cement and Concrete Research; 23 No 3, 724–743, 1993
- [3] Szweda Z., Zybura A., Analysis of chloride diffusion and migration in concrete. Part I. Theoretical model. Architektura, Civil Engineering, Environment, vol. 5, no. 1, The Silesian University of Technology, Gliwice, 2012
- [4] PN-ISO 9297: Oznaczanie chlorków. Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra)

Opracowanie wykonano w ramach Projektu POIG.01.01.02-10-106/09-00 Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka.