

MODELOWANIE KINETYKI IZOTERMICZNEGO PROCESU WYŁUGOWY-WANIA WAPNIA Z NASYCONYCH KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH

Dariusz GAWIN*, Francesco PESAVENTO**

* Politechnika Łódzka, Katedra Fizyki Budowli i Materiałów Budowlanych
Al. Politechniki 6, 90-924 Łódź, e-mail: gawindar@p.lodz.pl

** University of Padova, Department of Structural and Transportation Engineering
via Marzolo 9, 35-131 Padua, Italy, e-mail: pesa@dic.unipd.it

Streszczenie: W pracy przedstawiono model matematyczny izotermicznego wyługowywania wapnia z kompozytów cementowych, w pełni nasyconych wodą, który uwzględnia kinetykę tego procesu. Jest ona opisana za pomocą termodynamiki reakcji chemicznych, przy użyciu tzw. charakterystycznego czasu procesu. Omówiono też metodę numerycznego rozwiązania równań tego modelu za pomocą MES. Przeanalizowano wpływ kinetyki wyługowywania wapnia na przebieg zjawisk transportu masy podczas kontaktu elementu betonowego ze zdemineralizowaną wodą oraz wywołaną tym degradacją chemiczną materiału. Stwierdzono, że zaproponowany sposób modelowania procesu wyługowywania, uwzględniający jego kinetykę, poprawia właściwości numeryczne rozwiązania i umożliwia analizę stosunkowo szybkich zjawisk, co nie jest możliwe przy klasycznym opisie, bazującym na założeniu równowagi termodynamicznej.

Słowa kluczowe: Kompozyty cementowe, kinetyka procesu, wyługowywanie wapnia, degradacja chemiczna, trwałość, modelowanie numeryczne.

1. WPROWADZENIE

Modelowanie procesu wyługowywania wapnia z kompozytów cementowych odgrywa istotną rolę podczas analizy trwałości konstrukcji z nich wykonanych. Z jednej strony proces ten jest przyczyną wzrostu porowatości i spowodowanej tym degradacji właściwości wytrzymałościowych materiału [6, 9], a z drugiej - stanowi on źródło jonów Ca^{2+} dla szeregu niekorzystnych zjawisk chemicznych, jak np. karbonatyzacja czy powstawanie wykwitów soli na powierzchni przegród budowlanych. Dlatego problematyka ta jest przedmiotem intensywnych badań od szeregu lat, np. [6 - 9], zwłaszcza mających na celu prognozowanie trwałości betonowych osłon reaktorów ja-

drowych, poddanych długotrwałemu działaniu zdemineralizowanej wody, czy bentonitowych obudów składowisk odpadów nuklearnych.

Podczas modelowania procesu wyługowywania zwykle zakłada się, że wapń zawarty w szkielecie jest w stanie równowagi termodynamicznej z jonami Ca^{2+} w wodzie porowej, [6, 9]. Warunek ten nie jest jednak spełniony dla zjawisk o krótszym czasie charakterystycznym, np. procesów ciepłno-wilgotnościowych w elementach budynku. Ponadto kształt krzywej opisującej ten stan równowagi wywołuje bardzo poważne problemy numeryczne, wskutek występowania bardzo dużych członów źródłowych w równaniu zachowania masy wapnia, [7, 8].

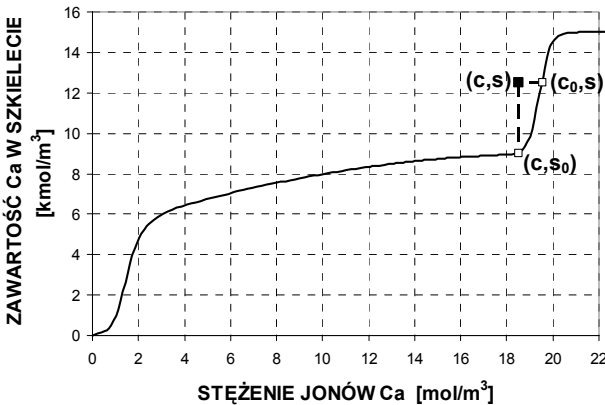
W niniejszej pracy zaproponowano opis zjawiska wyługowywania wapnia, bazujący na termodynamice procesów nierównowagowych, podobny do stosowanego przy analizie reakcji chemicznych, np. [1]. Dzięki temu możliwe jest modelowanie kinetyki tego procesu, a ponadto uzyskuje się zagadnienie, znacznie łatwiejsze do rozwiązania numerycznego, [4]. Przedstawiono przykład zastosowania tego opisu do analizy izotermicznego procesu degradacji chemicznej betonu nasyconego wodą.

2. OPIS KINETYKI PROCESU WYŁUGOWY-WANIA WAPNIA

Podczas analizy procesu wyługowywania wapnia z kompozytów cementowych najczęściej stosuje się krzywą, opisującą stan równowagi termodynamicznej wapnia zawartego w szkielecie materiału i cieczy porowej, tj. podającą zawartość wapnia w szkielecie, s , w funkcji stężenia jonów Ca^{2+} w roztworze, c , np. [6, 9]. W pracy [6] podano równanie krzywej $s=f(c)$, rys. 1, otrzymanej na pod-

stawie badań doświadczalnych. Stosowanie tej krzywej fizycznie odpowiada założeniu, że proces wylugowywania zachodzi nieskończenie szybko i stan równowagi termodynamicznej osiągany jest natychmiast.

Po obniżeniu się stężenia jonów Ca^{2+} w cieczy porowej poniżej wartości granicznych, zależnych od temperatury, rozpuszczeniu podlegają kolejne składniki zhydratowanego cementu, tj. portlandyt ($20.6-18.6 \text{ mol/m}^3$ w temperaturze $T=20^\circ\text{C}$), etryngit ($18.6-2.6 \text{ mol/m}^3$ dla $T=20^\circ\text{C}$) i na końcu fazy CSH (poniżej 2.6 mol/m^3 dla $T=20^\circ\text{C}$). Jak widać na rys.1, największą intensywnością (natężeniem źródeł masy jonów) charakteryzuje się wylugowywanie wapnia z portlandytu i faz CSH (wartość pochodnej ds/dc jest największa), dlatego dla postępu tych procesów konieczne jest ciągłe odprowadzanie nadmiaru jonów Ca^{2+} .



Rys. 1. Krzywa równowagi wapnia zawartego w szkielecie zaczynu cementowego i jonów Ca^{2+} zawartych w wodzie porowej w temperaturze $T=20^\circ\text{C}$, wg [6].

Fig. 1. Equilibrium curve of calcium contained within the skeleton of cement paste and Ca^{2+} ions in the pore solution at temperature $T=20^\circ\text{C}$, [6].

W niniejszej pracy, w odróżnieniu od dotychczasowych publikacji, uwzględniono kinetykę procesu, stosując opis, inspirowany rozważaniami teoretycznymi w [9]. Zgodnie z termodynamiką procesów nierównowagowych, [1], szybkość procesu wylugowywania, tj. pochodna czasowa zawartości wapnia w szkielecie - ds/dt , jest proporcjonalna do powinowactwa chemicznego odpowiednich reakcji chemicznych, A_s . Pomijając wpływ stanu naprężenia i odkształceń plastycznych, kinetykę tego procesu można zatem opisać następująco, [9]:

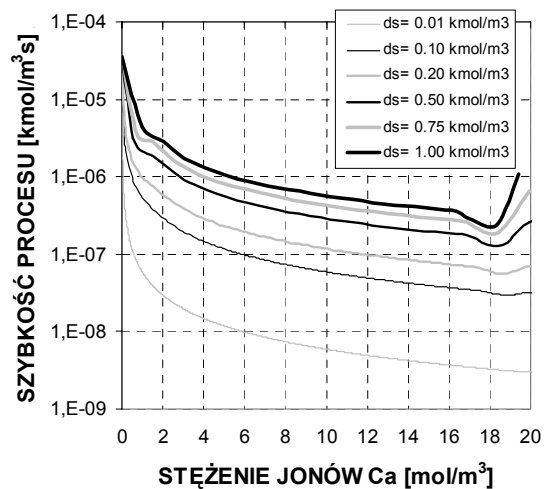
$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{\eta} \left[RT \ln(c/c_0) - \int_{s_0}^s \kappa(\bar{s}) d\bar{s} \right], \quad (1)$$

gdzie R jest uniwersalną stałą gazową, κ – wartością stałej równowagi procesu, η - parametrem zależnym od mikrodyfuzji jonów Ca^{2+} ze szkieletu materiału do roztworu,

zaś indeks dolny „0” oznacza odpowiednie wartości w stanie równowagi roztworu ze szkieletem (patrz rys.1). Ze wzoru (1) wynika, że szybkość procesu wylugowywania wapnia zależy od „odległości” punktu odpowiadającego aktualnym wartościom (s, c) od krzywej opisującej stan równowagi termodynamicznej $s = f(c)$ (rys. 1), a dokładniej mówiąc od wartości stosunku (c/c_0) i różnicy $(\Delta s = s - s_0)$ oraz charakterystycznego czasu procesu τ_s , który zależy od wartości parametru η następująco, [9]:

$$\tau_s = \frac{\eta}{RT}. \quad (2)$$

Fizycznie, czas τ_s zależy jest od wartości współczynnika mikrodyfuzji jonów Ca^{2+} w porach materiału oraz „drogi”, jaką muszą przebyć te jony od powierzchni szkieletu, na której zachodzi rozpuszczanie wapnia, do otaczającego szkielet roztworu. Zgodnie z (1) szybkość procesu wylugowywania wapnia zależy zarówno od aktualnej zawartości wapnia w szkielecie, jak i od stężenia jonów Ca^{2+} w cieczy porowej, co pokazano na rys. 2 dla temperatury $T=20^\circ\text{C}$ oraz czasu charakterystycznego $\tau_s = 3$ dni ($\eta = 1.58 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{kJ/kmol}^2 \cdot \text{s}$).



Rys. 2. Zależność szybkości procesu wylugowywania wapnia z betonu od stężenia jonów Ca^{2+} , w temperaturze $T=20^\circ\text{C}$, dla $\tau_s = 3$ dni i różnych wartości $\Delta s = s - s_0$.

Fig. 2. Dependence of the calcium leaching rate on the Ca^{2+} ions concentration from concrete at $T=20^\circ\text{C}$, for $\tau_s = 3$ days and different values of $\Delta s = s - s_0$.

3. MODEL MATEMATYCZNY TRANSPORTU MASY I PĘDU W NASYCONYM KOMPOZYCIE CEMENTOWYM

Zjawiska transportu masy i pędu, towarzyszące procesowi izotermicznego wylugowywania wapnia z kompozytu

cementowego, w pełni nasyconego wodą, można opisać za pomocą odpowiednio zmodyfikowanego modelu matematycznego [2, 3]. Równanie bilansu masy szkieletu, uwzględniające jego odkształcenia pod wpływem obciążeń zewnętrznych i zmian ciśnienia wody w porach, które pozwala wyznaczyć zmiany porowatości wskutek tych obciążeń i procesu wylugowywania wapnia, ma następującą postać:

$$\frac{1-n}{\rho^s} \frac{\partial \rho^s}{\partial t} - \frac{\partial n}{\partial t} + (1-n) \operatorname{div} \mathbf{v}^s = -\frac{\dot{\rho}_{leach}}{\rho^s}, \quad (3)$$

gdzie n oznacza porowatość, ρ^s - gęstość materiału szkieletu, \mathbf{v}^s - szybkość przemieszczania cząstek szkieletu, zaś $\dot{\rho}_{leach}$ - natężenie objętościowych źródeł masy jonów wapnia wskutek jego wylugowywania ze szkieletu.

Równanie bilansu masy wody, po uwzględnieniu szybkości zmian porowatości wg (3), można zapisać w postaci:

$$\left(\frac{1-n}{\rho^s} \frac{\partial \rho^s}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{v}^s + \frac{\dot{\rho}_{leach}}{\rho^s} \right) \rho^w + n \frac{\partial \rho^w}{\partial t} + \operatorname{div} (n \rho^w \mathbf{v}^{ls}) = 0, \quad (4)$$

gdzie ρ^w jest gęstością czystej wody, zaś \mathbf{v}^{ls} - prędkością cieczy porowej względem szkieletu.

Równanie bilansu masy jonów wapnia rozpuszczonego w wodzie ma następującą postać:

$$\left(\frac{1-n}{\rho^s} \frac{\partial \rho^s}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{v}^s + \frac{\dot{\rho}_{leach}}{\rho^s} \right) c \rho^w + n c \frac{\partial \rho^w}{\partial t} + n \rho^w \frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_{Ca}^d + \operatorname{div} (n c \rho^w \mathbf{v}^{ls}) = \dot{\rho}_{leach}, \quad (5)$$

gdzie c jest masowym stężeniem jonów Ca^{2+} w wodzie porowej, \mathbf{J}_{Ca}^d - gęstością dyfuzyjnego strumienia masy wapnia, zaś ostatni człon po lewej stronie równania (5) opisuje adwekcyjny strumień masy jonów Ca^{2+} .

Aby możliwe było rozwiązanie równań (3)-(5), niezbędne jest równanie bilansu pędu ośrodka wielofazowego, które przy zastosowaniu efektywnych naprężeń szkieletu $\boldsymbol{\sigma}''$, [5], można sformułować następująco:

$$\operatorname{div} (\boldsymbol{\sigma}'' - p^w \mathbf{I}) + [(1-n) \rho^s + n \rho^w] \mathbf{g} = \mathbf{0}, \quad (6)$$

gdzie ρ^l oznacza gęstość cieczy porowej, p^w - jej ciśnienie, \mathbf{I} - tensor jednostkowy, zaś \mathbf{g} - wektor przyspieszenia grawitacyjnego.

Aby rozwiązać równania (3)-(6), należy określić warunków brzegowe dla zmiennych stanu ośrodka, tj. ciśnienia wody p^w , stężenia jonów c i wektora przemieszczeń \mathbf{u} , oraz wprowadzić odpowiednie związki konstytutywne. Prędkość cieczy porowej wyznaczano z prawa Darcy [2],

dyfuzyjny strumień wapnia - wg prawa Nernsta-Einsteina w postaci podanej w [6], zaś tensor naprężenia $\boldsymbol{\sigma}''$ w funkcji tensora odkształcenia wyznaczano traktując beton jako materiału lepko-sprężysty, z uwzględnieniem sprzężenia pełzania ze skurczem wg teorii podanej w [3]. Niezbędne są także odpowiednie związki materiałowe, np. dla gęstości i lepkości dynamicznej cieczy porowej w funkcji stężenia wapnia $c - \rho^l(c)$ i $\eta(c)$, czy też porowatości i przepuszczalności właściwej materiału w funkcji zawartości wapnia w szkielecie $s - n(s)$ i $k(s)$, które powinny być wyznaczone doświadczalnie lub na podstawie danych literaturowych. Aktualna zawartość wapnia w szkielecie $-s$, która jest zmienną wewnętrzną modelu, była obliczana przez całkowanie po czasie zależności (1), z uwzględnieniem początkowej zawartości wapnia w nie zdegradowanym chemicznie szkielecie, s_{init} . Równania różniczkowe (4)-(6), po wprowadzeniu odpowiednich związków konstytutywnych i materiałowych, rozwiązano numerycznie stosując Metodę Elementu Skończonego do dyskretyzacji przestrzennej oraz w pełni niejawnym schemacie Metody Różnic Skończonych do całkowania równań po czasie, otrzymując następujący układ równań:

$$C_{ij}(x_i^{n+1}) \frac{\bar{x}_j^{n+1} - \bar{x}_j^n}{\Delta t} + K_{ij}(x_i^{n+1}) \bar{x}_j^{n+1} - f_i(x_i^{n+1}) = 0, \quad (7)$$

gdzie $i, j=1..3$, zaś \bar{x}_j^{n+1} oznacza wartości wektora zmiennych stanu (p^w, c, \mathbf{u}) w węzłach siatki MES na $n+1$ kroku czasowym, Δt - długość kroku czasowego, zaś $C_{ij}(x_i^{n+1})$, $K_{ij}(x_i^{n+1})$, $f_i(x_i^{n+1})$ są macierzami układu.

Bliższe dane na temat numerycznego rozwiązania równań modelu można znaleźć w [2, 3]. Na podstawie przedstawionej metody opracowano autorski program komputerowy HMTRA-LEACH, modyfikację programu HMTRA [2], za pomocą którego wykonano obliczenia prezentowane w niniejszej pracy.

4. WYNIKI SYMULACJI NUMERYCZNYCH

Jak wspomniano w rozdziale 2, kinetyka procesu wylugowywania wapnia ze szkieletu, poza aktualnymi wartościami zawartości wapnia s i stężenia jonów Ca^{2+} w cieczy porowej c , zależy od czasu charakterystycznego τ_s , który opisuje szybkość dochodzenia układu do stanu równowagi termodynamicznej. W niniejszym rozdziale zostanie przeanalizowany wpływ tego parametru na przebieg procesu degradacji chemicznej ściany betonowej wskutek jej jednostronnego kontaktu ze zdemineralizowaną wodą. W tym celu rozwiązano zagadnienie testowe, podobne do analizowanego w [7, 8], ale dotyczące znacznie szybszego procesu. Ze względu na bardzo poważne problemy numeryczne, w pracach [7, 8] konieczne było

założenie, że stężenie wapnia w wodzie obniżało się liniowo od 20.6 mol/m^3 do zera w ciągu czasu nie krótszego niż ok. 30 lat, bo w przeciwnym razie występowałyby wyraźne oscylacje rozwiązania numerycznego. Problemy te były wynikiem bardzo silnych źródeł masy jonów Ca^{2+} w roztworze, które pojawiały się okresowo wskutek przyjęcia założenia o stanie równowagi termodynamicznej między szkieletem i wodą porową.

Tutaj analizowano 16-cm ścianę betonową, której pory były całkowicie nasycone wodnym roztworem jonów Ca^{2+} o stężeniu wynoszącym $c = 20.6 \text{ mol/m}^3$, zaś początkowa zawartość wapnia w szkielecie wynosiła $s = 15 \text{ kmol/m}^3$. Są to wartości odpowiadające stanowi równowagi termodynamicznej w temperaturze ok. 25°C , [9]. Początkowo porowatość betonu wynosiła $n = 12.2\%$, zaś shydratyzowany cement stanowił ok. 17% całkowitej objętości betonu.

Jedną z powierzchni ściany została poddana działaniu zdemineralizowanej wody, co zamodelowano za pomocą warunku brzegowego typu Dirichleta, w którym stężenie jonów Ca^{2+} na powierzchni zmniejszało się eksponentalnie (odpowiada to lepiej, niż liniowy spadek, fizyce zjawisk występujących w naturze) zgodnie z równaniem:

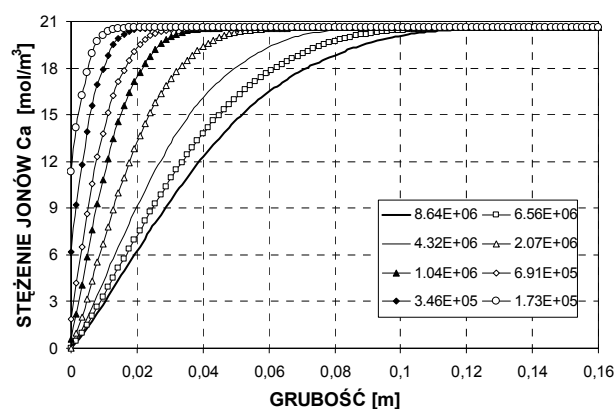
$$c = 20.6 \cdot \exp(-0.3 \cdot t_d), \quad (8)$$

gdzie t_d - czas od początku analizowanego procesu, wyrażony w dniach. Na drugiej powierzchni ściany betonowej, podobnie jak w [7, 8], przyjęto, że stężenie jonów Ca^{2+} cały czas było utrzymywane na początkowym poziomie, tj. $c = 20.6 \text{ mol/m}^3$. Tak przyjęty warunek brzegowy, fizycznie odpowiadający kontaktowi tej powierzchni ściany z bogatą w jony wapnia wodą, powoduje ograniczenie tempa i zasięgu degradacji chemicznej betonu w porównaniu do przypadku bez tego założenia. Jednak go przyjęto, aby możliwe było jakościowe porównanie wyników z [7, 8]. Zadanie rozwiązano dla przypadku stałej wartości ciśnienia cieczy porowej w całej ścianie, $p^w = 0.1 \text{ MPa}$ (tj. dla procesu wylugowywania wywołanego jedynie dyfuzją jonów wapnia), ale dla dwóch różnych wartości czasu charakterystycznego: a) $\tau_s = 100$ minut i b) $\tau_s = 1$ minuty. Ten drugi przypadek odpowiada bardzo szybkiemu dochodzeniu układu „szkielet - roztwór” do stanu równowagi termodynamicznej. To samo zagadnienie rozwiązano w [4], ale z uwzględnieniem adwekcyjnego transportu jonów, aby przeanalizować jego wpływ na przebieg procesu wylugowywania wapnia z betonu.

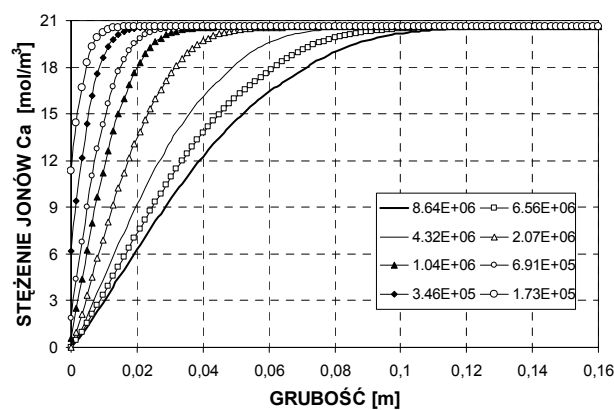
Wyniki symulacji dla obu analizowanych w niniejszej pracy przypadków przedstawiono graficznie na rysunkach 3 - 5. Jak widać na rysunkach 3ab, pokazujących rozkłady stężenia jonów Ca^{2+} na grubości ściany, dla 8 różnych wartości czasu od początku procesu (na rys. 3 i 4 podano go w sekundach), szybkość dochodzenia układu szkielet - roztwór do stanu równowagi termodynamicznej (kinetyka procesu) miała niewielki wpływ na stężenie jonów wap-

nia, które rośnie wskutek rozpuszczania szkieletu. W efekcie, szybkość wnikania w głąb ściany wody o obniżonym stężeniu jonów wapnia, co jest bezpośrednią przyczyną procesu degradacji chemicznej betonu, była podobna (proszę porównać rys. 3a i 3b).

Na rys. 4 porównano zmiany rozkładu zawartości wapnia w szkielecie betonu na grubości analizowanej ściany dla przypadków a) i b), dla tych samych co na rys. 3 przedziałów czasu. Na wykresach tych widoczne są dwa wyraźne, przemieszczające się w głąb ściany „fronty”, w obszarze których występują wyraźne skoki zawartości wapnia. Pierwszy z nich odpowiada rozpuszczaniu się w wodzie portlandytu, drugi – faz CSH. Między nimi występuje obszar, w którym nachylenie krzywej, ilustrującej profile zawartości wapnia w szkielecie, jest wyraźnie mniejsze, co odpowiada strefie rozpuszczania etryngitu.



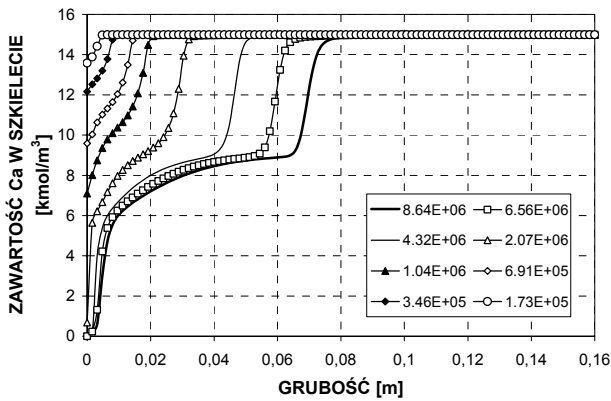
a



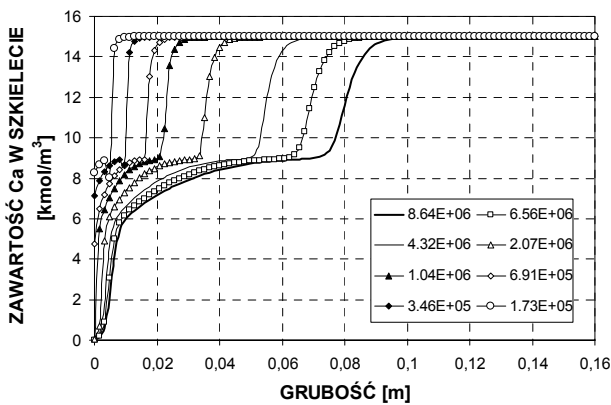
b

Rys. 3. Zmiany rozkładu stężenia jonów Ca^{2+} w wodzie porowej w ścianie betonowej o temperaturze $T = 25^\circ\text{C}$, poddanej działaniu zdemineralizowanej wody, otrzymane dla różnych wartości czasu charakterystycznego: a) $\tau_s = 100$ min, b) $\tau_s = 1$ min.

Fig. 3. Changes of the distribution of the Ca^{2+} ions concentration in pore water in a concrete wall at temperature $T = 25^\circ\text{C}$, exposed to action of demineralised water, obtained for two values of the characteristic time: a) $\tau_s = 100$ min, b) $\tau_s = 1$ min.



a



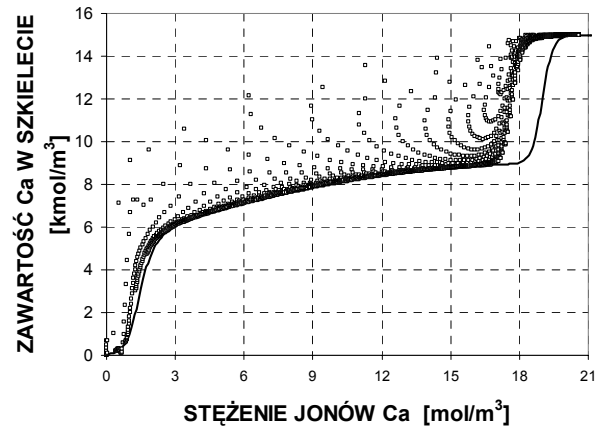
b

Rys. 4. Zmiany rozkładu zawartości wapnia w szkielecie w ścianie betonowej o temperaturze $T=25^{\circ}\text{C}$, poddanej działaniu zdemineralizowanej wody, otrzymane dla różnych wartości czasu charakterystycznego: a) $\tau_s = 100$ min, b) $\tau_s = 1$ min.

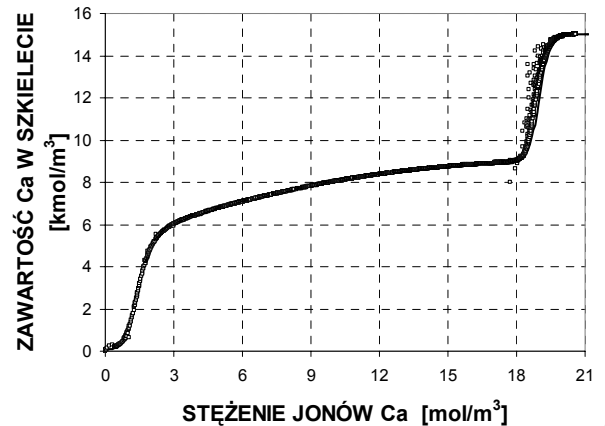
Fig. 4. Changes of the distribution of calcium content in a concrete wall at temperature $T=25^{\circ}\text{C}$, exposed to action of demineralised water, obtained for two values of the characteristic time: a) $\tau_s = 100$ min, b) $\tau_s = 1$ min.

Szybszy przebieg procesu wylugowywania wapnia (niższa wartość τ_s) ma wpływ na kinetykę i nieco większy zasięg procesu chemicznej degradacji betonu pod wpływem zdemineralizowanej wody, rys. 4b, zwłaszcza w początkowym okresie.

Na rysunkach 5ab przedstawiono zbiory odpowiadających sobie par chwilowych wartości (c, s) , otrzymanych podczas obliczeń dla obu analizowanych przypadków we wszystkich węzłach siatki przestrzennej i czasowej. Wyraźnie widać, że w przypadku niższej wartości τ_s , rys. 5b, punkty te leżą dużo bliżej krzywej równowagowej $s=f(c)$, która prawie nie jest widoczna spod tych punktów. Przy założeniu dłuższego czasu charakterystycznego, „odległość” od stanu równowagi termodynamicznej jest wyraźnie większa, co widoczne jest szczególnie przy rozpuszczaniu się portlandytu, rys. 5a.



a



b

Rys. 5. Otrzymane w wyniku obliczeń punkty (c, s) , pokazujące wartości zawartości wapnia w szkielecie betonu i stężenia jonów Ca^{2+} w wodzie porowej w tych samych chwilach czasu na tle krzywej równowagowej, $s=f(c)$, dla $T=25^{\circ}\text{C}$ i różnych wartości czasu charakterystycznego: a) $\tau_s = 100$ min, b) $\tau_s = 1$ min.

Fig. 5. Obtained from simulations, points (c, s) , showing the values of the calcium content in the skeleton and the Ca^{2+} ions concentration in the pore water on the background of the equilibrium curve, $s=f(c)$, at temperature $T=25^{\circ}\text{C}$ and two values of the characteristic time: a) $\tau_s = 100$ min, b) $\tau_s = 1$ min.

Zastosowanie w obliczeniach jeszcze niższych wartości τ_s , np. $\tau_s = 6$ s, dawało wyniki bardzo zbliżone do pokazanych na rysunkach 3b – 5b, jednak podczas iteracji dla niektórych kroków czasowych, pojawiały się problemy numeryczne, których nasilenie było tym większe, im mniejszą wartość czasu τ_s przyjmowano w obliczeniach. Przy założeniu stanu równowagi termodynamicznej, co odpowiada warunkowi $\tau_s \rightarrow 0$, w pracach [7, 8] raportowano wystąpienie bardzo poważnych problemów numerycznych, zwłaszcza wtedy, gdy szybkość spadku stężenia jonów Ca^{2+} w niektórych obszarach była duża. Te niekorzystne zjawiska były spowodowane niezwykle silnymi źródłami masy w tych obszarach, a w efekcie bardzo nieregularnym (tj. z gwałtownymi skokami wartości) prze-

biegiem zmian stężenia jonów Ca^{2+} w roztworze, co skutkowało nawet okresowym wstrzymywaniem procesu wylugowywania wapnia. Było to źródłem silnych oscylacji wyników dotyczących stężenia jonów, zaobserwowanych w pracy [8]. Uwzględnienie kinetyki procesu wylugowywania w sposób opisany w niniejszej pracy, pozwala uniknąć tych problemów numerycznych, choć układ cały czas jest blisko stanu równowagi termodynamicznej.

5. WNIOSKI

W pracy przedstawiono model matematyczny transportu masy i pędu w odkształcalnych kompozytach cementowych w pełni nasyconych wodą o niskich zawartościach jonów wapnia, z uwzględnieniem kinetyki procesu wylugowywania z ich szkieletu wapnia. Krótko omówiono także metodę jego numerycznego rozwiązania za pomocą Metody Elementu Skończonego. Umożliwia to prowadzenie ilościowych analiz zjawiska wylugowywania wapnia z materiałów na bazie cementu, także z uwzględnieniem adwekcyjnego transportu jonów, który był dotychczas pomijany w analizach ze względu na problemy numeryczne.

Przeprowadzone obliczenia wskazują, że kinetyka procesu wylugowywania (charakterystyczny czas dochodzenia układu do stanu równowagi termodynamicznej) ma wyraźny wpływ na wyniki numerycznych analiz procesu degradacji chemicznej elementów z materiałów na bazie cementu, będących w kontakcie ze zdemineralizowaną wodą. Jednak wpływ ten jest mniejszy niż w przypadku adwekcyjnego transportu jonów, jak wskazują analizy przedstawione w pracy [4].

Zaproponowana metoda modelowania kinetyki procesu wylugowywania wapnia pozwala na uniknięcie, lub co najmniej wyraźne złagodzenie, problemów numerycznych, występujących przy rozwiązywaniu tego rodzaju zagadnień, zwłaszcza dotyczących szybkich procesów, także z uwzględnieniem adwekcji, choć układ cały czas może być bardzo blisko stanu równowagi termodynamicznej (przy dostatecznie niskich wartościach czasu charakterystycznego).

Autorzy podjęli już badania nad modelowaniem w/w procesów w warunkach nie izotermicznych oraz w kompozytach cementowych częściowo nasyconych wodą.

MODELLING KINETICS OF ISOTHERMAL CALCIUM LEACHING IN FULLY SATURATED CEMENT BASED COMPOSITES

Summary: A mathematical model of isothermal calcium leaching in cement based materials, fully saturated with water, considering kinetics of the process, is presented. The process is described by means of Thermodynamics of Irreversible Processes, applied for chemical reactions, and using additionally concept of the so called characteristic time. A method of nu-

merical solution of the model equations with the Finite Element Method is also described. The effect of the process kinetics on the mass transport and leaching in a concrete element in contact with demineralised water and caused by this chemical degradation of the material are numerically analysed. It is shown, that the proposed method of the process modelling, considering its kinetics, improves the numerical solution convergence and enables analyses of relatively fast phenomena, what is not possible with a classical approach, based on the assumption of thermodynamic equilibrium.

Literatura

- [1] Aitkins P.W., de Paula J., *Atkins' Physical Chemistry, 7th Edition*, Oxford University Press, Oxford, 2001.
- [2] Gawin D., *Modelowanie sprzężonych zjawisk cieplno-wilgotnościowych w materiałach i elementach budowlanych*, Zeszyty Naukowe PŁ Nr 853, Rozprawy Naukowe z. 279, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2000.
- [3] Gawin D., Pesavento F., Schrefler B.A., *Modelling creep and shrinkage of concrete by means of effective stresses*, Materials and Structures 40(6) (2007) 579-591.
- [4] Gawin D., Pesavento F., *Wpływ adwekcji na przebieg procesu izotermicznego wylugowywania wapnia z nasyconych kompozytów cementowych*, referat zgłoszony na LIII Konf. Nauk. KILiW PAN i KN PZITB „Krynica-2007”, Krynica, 2007.
- [5] Gray W.G., Schrefler B.A., *Thermodynamic Approach to Effective Stress in Partially Saturated Porous Media*, European J. of Mechanics A/Solids 20 (2001) 521-538.
- [6] Kuhl D., Bangert F., Meschke G., *Coupled chemo-mechanical deterioration of cementitious materials. Part I: Modeling*. Int. J. of Solids and Structures 41 (2004) 15-40.
- [7] Kuhl D., Bangert F., Meschke G., *Coupled chemo-mechanical deterioration of cementitious materials. Part II: Numerical methods and simulations*. Int. J. of Solids and Structures 41 (2004) 41-67.
- [8] Kuhl D., Meschke G., *Numerical analysis of dissolution processes in cementitious materials using discontinuous and continuous Galerkin time integration schemes*, Int. J. Numerical Methods for Engineering 69 (2007) 1775-1803.
- [9] Ulm F.-J., Torrenti J., Adenot F., *Chemoporoplasticity of calcium leaching in concrete*, J. of Engineering Mechanics ASCE 125 (1999) 1200-11.

Podziękowania

Przedstawione badania zostały w części wykonane w ramach grantu Nr 4 T07E 032 30 „Modelowanie naprężeń i degradacji zewnętrznych warstw przegród budowlanych poddanych oddziaływaniu zmiennych warunków cieplno-wilgotnościowych klimatu zewnętrznego i wewnętrznego”, finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w latach 2006-2008.