

Modelowanie degradacji kompozytów cementowych wskutek cyklicznego zamarzania wody

Dr hab. inż. Marcin Koniorczyk, prof. dr hab. inż. Dariusz Gawin,
Katedra Fizyki Budowli i Materiałów Budowlanych, Politechnika Łódzka

1. Wprowadzenie

Cyklicznie zamarzająca woda niekorzystnie wpływa na trwałość kompozytów cementowych [1, 2]. Ciśnienie towarzyszące krystalizacji wody wywołuje naprężenia rozciągające w szkielecie materiału, co skutkuje pojawieniem się i rozwojem zarysowań i pęknięć. Zwiększają one porowatość i przepuszczalność ośrodka, co dodatkowo zwiększa tempo zjawisk korozyjnych. Dlatego bardzo istotną rolę w ochronie przed cyklicznym zamarzaniem wody odgrywa mikrostruktura kompozytu cementowego. Znalazło to swoje odzwierciedlenie w zapisach normowych PN-EN 206-1 regulujących maksymalną wartość wskaźnika w/c, minimalną zawartość cementu oraz minimalną klasę betonu.

2. Badania zmian mikrostruktury wskutek zamarzania wody

Badania eksperymentalne wpływu zamarzającej wody na mikrostrukturę zaprawy cementowej zostały wykonane przy użyciu porozymetru rtęciowego AutoPore IV model 9500. W temperaturze pokojowej rtęć jest cieczą niezwilżającą. Średnica pustek powietrznych wypełnianych przez rtęć jest odwrotnie proporcjonalna do jej ciśnienia. Wykonując pomiar rozkładu wielkości porów za pomocą intruzji rtęci należy pamiętać, że identyfikujemy średnicę najmniejszego poru łączącego daną pustkę z otoczeniem [3]. Kąt zwilżania (θ) podczas wtlaczania rtęci wynosi 130° , natomiast podczas jej ekstruzji 104° , napięcie powierzchniowe (γ) rtęci wynosi $0,48 \text{ N/m}$. Zależność średnicy zwilżanych porów (δ) od ciśnienia rtęci (P) opisana jest równaniem Washburna:

$$d = -\frac{4\gamma \cos \theta}{P} \quad (1)$$

Maksymalne ciśnienie rtęci, jakie można uzyskać w aparacie AutoPore IV wynosi 200 MPa , co odpowiada średnicy porów wynoszącej 4 nm . Wskutek zastosowania dwóch cykli intruzji rtęci możliwy jest dodatkowy po-

miar udziału porów butelkowych, tzn. takich, które połączone są z otoczeniem za pośrednictwem korytarzy o średnicy mniejszej niż rozważany por. Udział porów butelkowych można wyznaczyć za pomocą następującego wzoru:

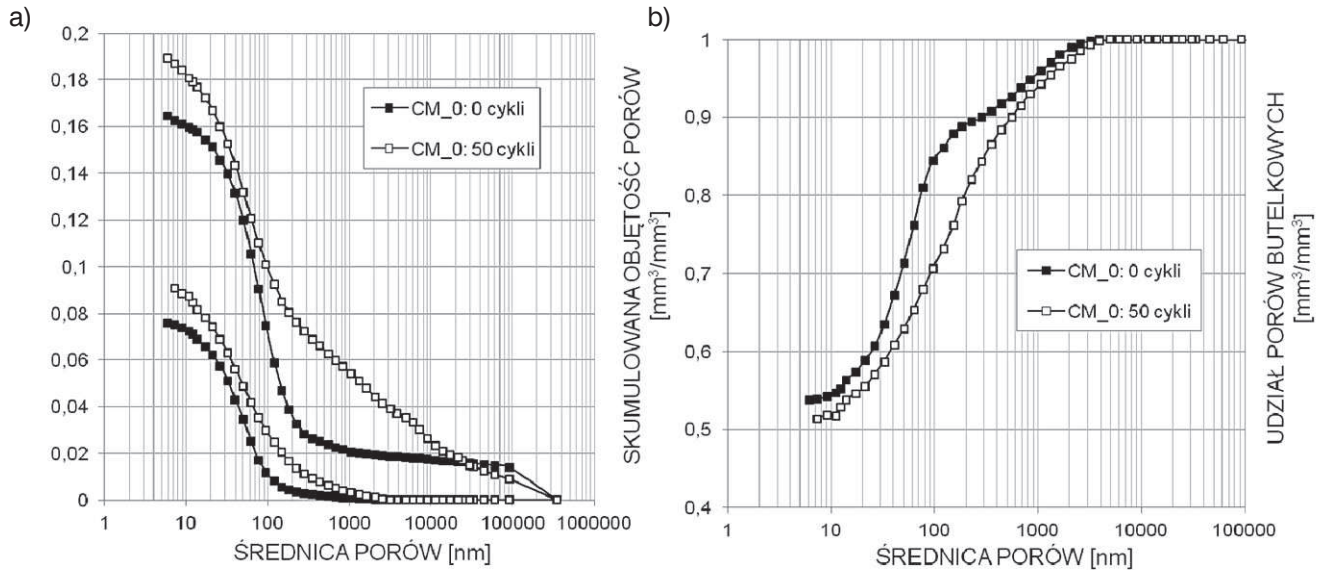
$$C_{ink-bottle}(r \geq r_0) = 1 - \frac{V_{por}^{2int}(r_0)}{V_{por}^{1int}(r_0)} \quad (2)$$

gdzie $V_{por}^{1,2int}(P)$ oznacza skumulowaną objętość porów określoną przy danym ciśnieniu rtęci, wyznaczoną podczas odpowiednio pierwszej i drugiej intruzji. Badania wpływu cyklicznego zamarzania wody na mikrostrukturę zaprawy cementowej wykonano dla dwóch zapraw: bez oraz z dodatkiem domieszki napowietrzającej. Ich składy opisane są w tabeli 1.

Tabela 1. Skład zapraw cementowych poddanych cyklicznemu zamarzaniu wody

Symbol	CM0	CM_0.2
CEM I 32.5 [g]	450	450
Piasek [g]	1350	1350
Woda [g]	203	203
Dom. napow. [g]	0	0,45

Belki wykonane z zaprawy cementowej poddane były działaniu cyklicznie zamarzającej wody. Pomiar mikrostruktury wykonywany był dla próbek przed, po 50 oraz po 100 cyklach. W zaprawie cementowej niezawierającej domieszki napowietrzającej można zaobserwować znaczący wzrost objętości porów o średnicy od 50 nm do 20 mm wskutek zamarzania w nich wody – rys. 1. Niestety, niemożliwe było wykonanie pomiaru po 100 cyklach, gdyż zaprawa uległa zniszczeniu. Niewielki wzrost całkowitej porowatości (ok. 15%) oraz zmniejszenie zawartości porów butelkowych, obserwowane po 50 cyklach, może być wynikiem zniszczenia wąskich korytarzy łączących większe pory. Dodanie domieszki napowietrzającej znacznie polepsza odporność zaprawy cementowej na oddziaływanie cyklicznie zamarzającej wody [1]. Nie zaobserwowano znaczącej zmiany objętości porów oraz udziału porów butelkowych po 50 i 100 cyklach mrozowych – rys. 2. Wzrost porowa-



Rys. 1. Zmiana: a) skumulowanej objętości porów, b) udziału porów butelkowych w zaprawie cementowej bez dodatku domieszki napowietrzającej

tości i przepuszczalności ośrodka przyspiesza migrację wody oraz wpływa na równowagę woda – kryształ i ciśnienie krystalizacji wywierane na szkielet materiału.

3. Modelowanie naprężeń w betonie wywołanych zamarzaniem wody

Stosując model wielofazowego materiału porowatego wyprowadzono równania bilansu masy wody, energii i pędu ośrodka. Przyjęto, że pory materiału są w pełni wypełnione wodą i lodem. Jako zmienne stanu przyjęto ciśnienie wody p^L , temperaturę T i wektor przemieszczeń \mathbf{u} .

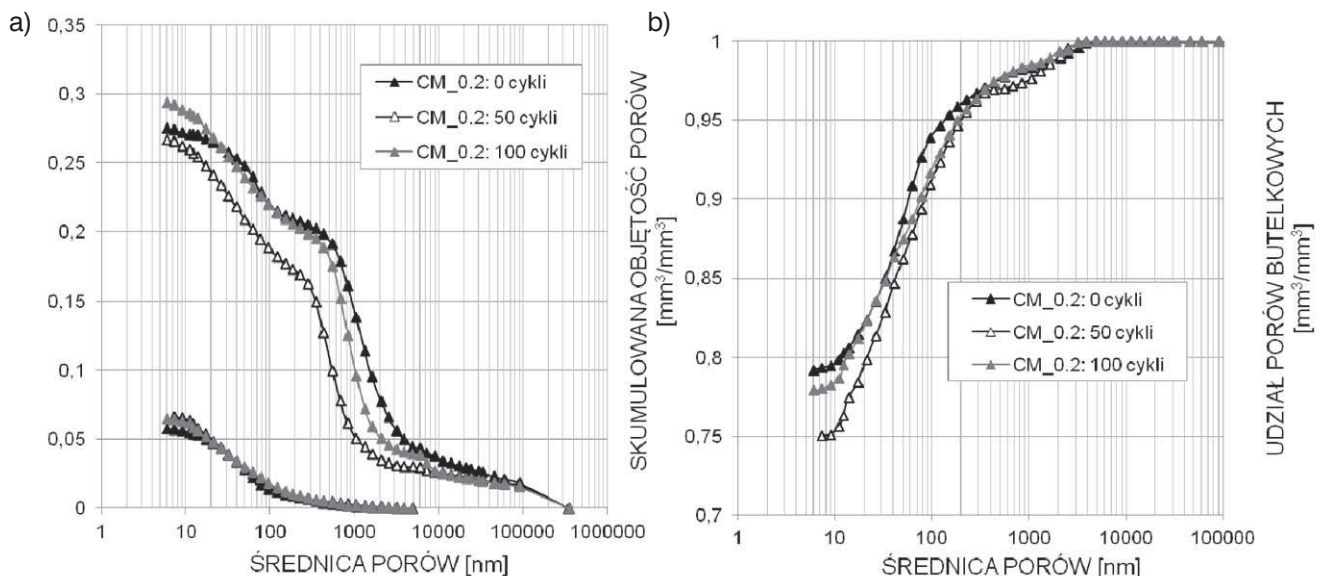
– Równanie zachowania masy wody (w fazie ciekłej i stałej) uwzględniające strumień adwekcyjny wody oraz człon źródłowy związany z zamarzaniem wody –

topnieniem lodu, a także zmiany porowatości spowodowane odkształceniami szkieletu, można wyrazić następująco:

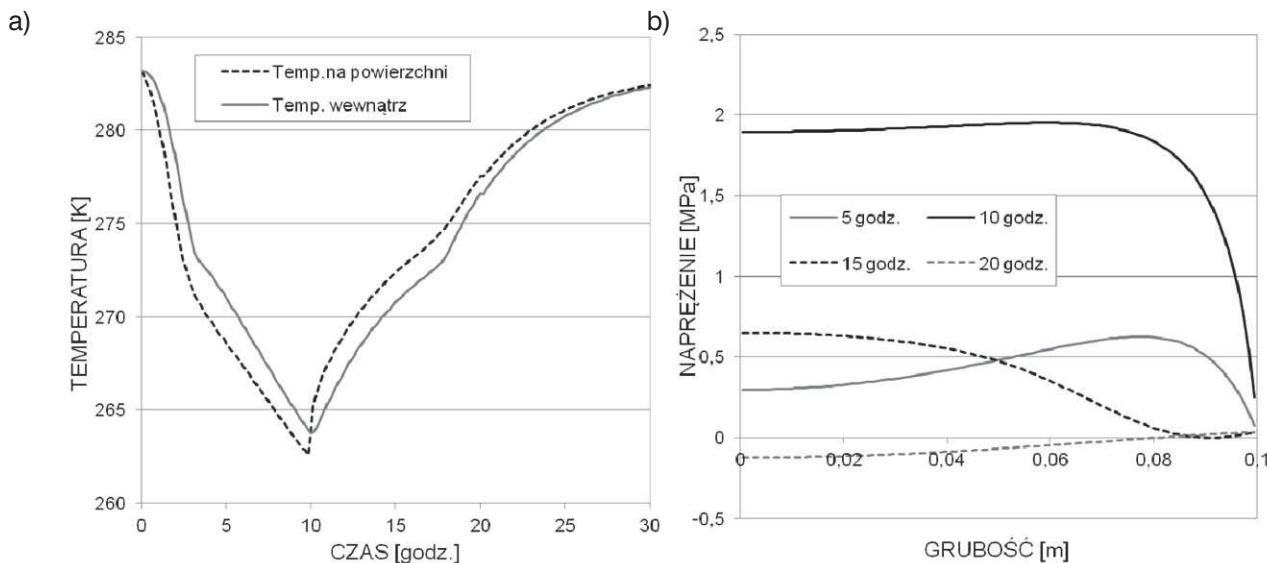
$$\begin{aligned} & \left[\eta_c \rho^c + (1 - \eta_c) \rho^L \right] \frac{\partial \phi}{\partial t} + \phi (\rho^c - \rho^L) \frac{\partial \eta_c}{\partial t} + \\ & + \phi (1 - \eta_c) \frac{\partial \rho^L}{\partial t} + \phi \eta_c \frac{\partial \rho^c}{\partial t} + \\ & + \operatorname{div}(\phi \eta_L \rho^L \mathbf{v}^{LS}) + \phi \eta_L \rho^L \operatorname{div}(\mathbf{v}^S) = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

gdzie \mathbf{v}^{LS} jest prędkością cieczy względem szkieletu. – Równanie bilansu momentu pędu ośrodka w formie przyrostowej ma postać:

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



Rys. 2. Zmiana: a) skumulowanej objętości porów, b) udziału porów butelkowych w zaprawie cementowej zawierającej 0,2% domieszki napowietrzającej



Rys. 3. Zmiana: a) temperatury w ścianie betonowej, b) towarzyszące jej naprężenie w szkielecie

gdzie \mathbf{t}^{tot} jest tensorem naprężenia sumarycznego, ρ – gęstością pozorną ośrodka wielofazowego, \mathbf{g} – wektorem przyspieszenia grawitacyjnego.

– Naprężenia modelowane są za pomocą tzw. zasady naprężeń efektywnych [4]:

$$\mathbf{t}^{\text{tot}} = \mathbf{t}^{\text{ef}} - \alpha P^s \mathbf{I} = \mathbf{t}^{\text{ef}} - (\chi_s^{\text{CS}} p^C + \chi_s^{\text{WS}} p^L) \mathbf{I} \quad (5)$$

gdzie \mathbf{t}^{tot} i \mathbf{t}^{ef} są tensorami naprężenia sumarycznego, które w rozważanym przypadku znika, oraz efektywnego, przeniesionego przez szkielet ośrodka, α – współczynnikiem Biota, P^s – ciśnieniem fazy stałej, \mathbf{I} – jednostkowym tensorem drugiego rzędu, zaś χ_s^{WS} oznacza ułamek powierzchni szkieletu, będącego w kontakcie z wodą porową, χ_s^{CS} oznacza ułamek powierzchni szkieletu, będącego w kontakcie z kryształami soli.

– Równanie opisujące przemianę fazową wody, gdzie potencjałem termodynamicznym wzrostu (topnienia) lodu jest $\eta_c^{\text{EQ}} - \eta_c$ [5]:

$$\dot{\eta}_c = \frac{\eta_c^{\text{EQ}} - \eta_c}{\tau} \quad (6)$$

gdzie η_c^{EQ} jest równowagową objętością lodu w porach, τ – czasem ekwiwalentnym.

Powyższe równania różniczkowe rozwiązano za pomocą metody różnic skończonych, metody elementów skończonych oraz metody Newtona-Raphsona. Opracowano program komputerowy, który posłużył do wyznaczenia naprężenia w ścianie betonowej o grubości 20 cm wskutek działania niskich temperatur – rys. 3. Naprężenie rozciągające wywołane zamarzaniem wody może osiągnąć w warstwie przypowierzchniowej, ok. 2 cm od powierzchni, wartość 2 MPa, czyli przekroczyć wytrzymałość na rozciąganie betonu.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Powers T., Helmuth R., Portland Cement Association, 1953
- [2] Rusin Z., Technologia betonów mrozoodpornych. Polski Cement, Kraków, 2002
- [3] S. Diamond, Cement and Concrete Research, 30 (2000) 1517
- [4] Coussy O., Monteiro P., Cement and Concrete Research, 38 (2008) 40
- [5] Bronfenbrenner L., Korin E., Int. J. Heat and Mass transfer, 40 (1997) 1053

Prezentowane badania zostały wykonane w ramach projektu badawczego finansowanego przez NCN „Degradacja właściwości na skutek rozwoju faz ekspansywnych w kompozytach budowlanych z mikrostrukturą” – UMO-2011/03/B/ST8/05962.

Institut Budownictwa Wydziału Budownictwa i Petrochemii
Politechniki Warszawskiej w Płocku zaprasza na

III Forum Budowlane – Płock 2014

W dniach 22–23 października 2014 r.

Tematyka: Budownictwo energooszczędne i rewitalizacja obiektów budowlanych

Więcej informacji: www.fb.pw.plock.pl lub pod tel. 24/262 42 26