

OPIS DYFUZJI CHLORKÓW W BETONIE WEDŁUG TEORII OŚRODKA WIELOSKŁADNIKOWEGO

Adam ZYBURA
Politechnika Śląska, Gliwice

1. Wprowadzenie

Budowle żelbetowe infrastruktury drogowej są narażone na uszkodzenia stosowanymi zimą środkami do odładzania jezdni. Zawarte w tych środkach chlorki stanowią bardzo silny depasywator powodujący korozję stali zbrojeniowej. Zwiększające objętość produkty korozji powodują naprężenia w betonie i po kilkudziesięciu latach eksploatacji pęknięcie i odspojenie otuliny. Numeryczny opis mechanicznego uszkodzenia elementu żelbetowego w wyniku korozji zbrojenia przedstawiono w jednym z rozdziałów monografii [1]. Pęknięcie otuliny jest ostatnim stadium długotrwałego działania chlorków. Jednak do tego końcowego stanu zniszczenia doprowadzają przebiegające cały czas procesy dyfuzyjne.

Celem pracy jest przedstawienie analitycznego opisu wnikania chlorków z uwzględnieniem specyfiki mikrostruktury betonu. Dotychczas proces ten ujmowano w układzie jedno-składnikowym według praw Ficka [2, 3]. W niniejszym opracowaniu postąpiono odmiennie wyszczególniając zarówno oddziaływania elektrostatyczne między jonami, jak też adsorpcję jonów na ściankach porów. Proces analizuje się zgodnie z teorią ośrodka wieloskładnikowego, wyznaczając równanie przepływu chlorków oraz formułując zadanie odwrotne tego równania, co umożliwi uogólnienie wyników badań doświadczalnych i określenie miarodajnego współczynnika dyfuzji chlorków.

2. Przebieg procesów dyfuzyjnych

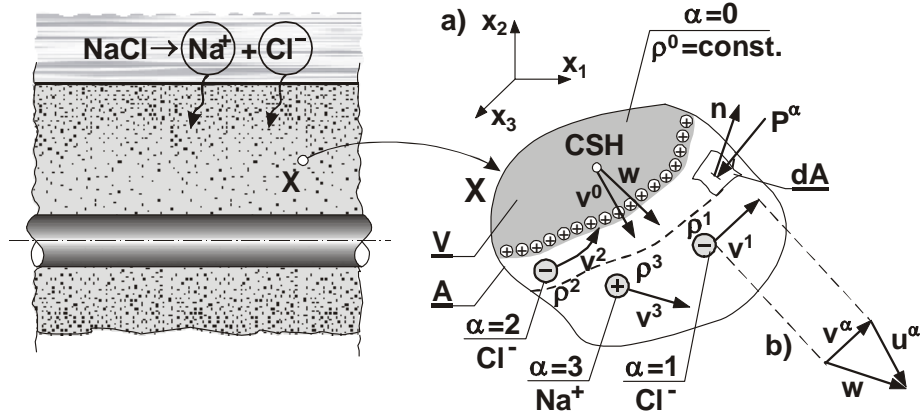
Działający na konstrukcje żelbetowe chlorek jest najczęściej zawarty w roztworach NaCl. Ponieważ roztwory te są silnie zdysocjowane, więc w strukturze porów betonu przemieszczają się w postaci jonów chlorkowych Cl^- i sodowych Na^+ .

Wnikający do porów roztwór chlorków miesza się z występującą naturalnie cieczą porową (wilgocią) zawierającą dużą liczbę jonów, Na^+ , K^+ i Ca^{2+} oraz OH^- . Jony te początkowo znajdują się w równowadze pod wpływem wyrównanych stężeń oraz zrównoważonych sił elektrostatycznych. Część kationów jest zaadsorbowana na powierzchni żelu CSH lub innych minerałów, natomiast pozostałe występują w „stanie wolnym” w roztworze.

W modelu procesu uwzględnia się, że żel cementowy wraz z roztworem porowym stanowi szkielet o właściwościach niezmiennych w czasie – $\partial\rho^0/\partial t = 0$.

Równowaga między jonami w roztworze porowym zostaje naruszona w chwili wniknięcia z zewnątrz jonów Na^+ i Cl^- . Jony Cl^- przemieszczają się w roztworze jako tzw. chlorki wolne lub ulegają unieruchomieniu w strukturze betonu (chlorki związane).

Opisując proces przyjęto, że przepływ części jonów Cl^- odbywa się w oddaleniu od ścianek porów, natomiast przepływ pozostałej części tych jonów zachodzi w warstwie przyściennej. Z warstwy przyściennej jony Cl^- są adsorbowane na powierzchnię żelu CSH. Przemieszczanie towarzyszących jonów sodowych ma charakter dyfuzji objętościowej w roztworze. Wiązaniu jonów Cl^- sprzyjają elektrostatyczne oddziaływania z dodatnio naładowanymi ściankami porów. Schemat procesu przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat wnikań do otuliny betonowej roztworów soli
Fig.1. Penetration scheme of salt solutions into the concrete covering

Wyodrębniono składnik $\alpha = 1$ – jony Cl^- w roztworze porowym, składnik $\alpha = 2$ – jony Cl^- w warstwie przyściennej porów oraz składnik $\alpha = 3$ – jony Na^+ . Indeks $\alpha = 0$ oznaczono szkielet o stałej gęstości masy.

Do modelowania procesu zastosowano równania dyfuzji w ośrodku wieloskładnikowym [4], w których dodatkowo uwzględniono przemieszczający się wraz z jonami ładunek elektryczny. Przepływy określa się równaniami parcjalnych bilansów masy i ładunku elektrycznego

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho^\alpha dV = \int_V R^\alpha dV, \quad \alpha = 1, 2, 3, \quad (1)$$

$$\frac{d}{dt} \int_V e^\alpha \rho^\alpha dV = \int_V e^\alpha R^\alpha dV. \quad (2)$$

Po uwzględnieniu stężenia C^α otrzymuje się zależności

$$\rho \frac{dC^\alpha}{dt} = R^\alpha - \text{div } \mathbf{j}^\alpha, \quad C^\alpha = \frac{\rho^\alpha}{\rho}, \quad \rho = \sum_\alpha \rho^\alpha, \quad (3)$$

$$\mathbf{j}^\alpha = \rho^\alpha \mathbf{u}^\alpha, \quad \mathbf{v}^\alpha = \mathbf{w} + \mathbf{u}^\alpha \cong \mathbf{v}^0 + \mathbf{u}^\alpha. \quad (4)$$

3. Ograniczenia termodynamiczne procesu

Składniki jonowe w porach betonu są poddane działaniu sił. Związek między tymi siłami określa równanie bilansu pędu

$$\sum_{\alpha} \frac{d}{dt} \int_V \rho^{\alpha} \mathbf{v}^{\alpha} dV = \int_V \sum_{\alpha} (\rho^{\alpha} \mathbf{F}^{\alpha} + \rho^{\alpha} \mathbf{F}_e^{\alpha}) dV + \int_A \sum_{\alpha} \mathbf{P}^{\alpha} dA. \quad (5)$$

Wywołane przepływami jonów zmiany energetyczne w wydzielonym z betonu reprezentatywnym elemencie objętościowym X ujmuje równanie bilansu energii

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \frac{d}{dt} \int_V \rho^{\alpha} (U^{\alpha} + K^{\alpha}) dV &= \sum_{\alpha} \int_V [\rho^{\alpha} r^{\alpha} + \rho^{\alpha} (\mathbf{F}^{\alpha} + \mathbf{F}_e^{\alpha}) \mathbf{v}^{\alpha} + E^{\alpha}] dV + \\ &+ \sum_{\alpha} \int_A (\mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{v}^{\alpha} - \mathbf{q}^{\alpha} \mathbf{n}) dA. \end{aligned} \quad (6)$$

Uwzględnia się także potencjał chemiczny składnika α

$$\mathbf{M}^{\alpha} = U^{\alpha} - \frac{\text{tr} \boldsymbol{\sigma}^{\alpha}}{\rho^{\alpha}}, \quad (7)$$

nierówność entropii

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho S dV \geq \int_V \frac{1}{T} \left(\rho r - \sum_{\alpha} M^{\alpha} R^{\alpha} \right) dV - \int_A \frac{\mathbf{q}}{T} \mathbf{n} dA, \quad (8)$$

oraz energię swobodną

$$\rho A = \rho U - \rho S T + \mathbf{E} \mathbf{D}, \quad A = A(C^{\alpha}, T, \mathbf{E}, \boldsymbol{\varepsilon}), \quad (9)$$

i otrzymuje się nierówność rezydualną

$$\begin{aligned} & - \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial A}{\partial C^{\alpha}} - M^{\alpha} \right) \rho \frac{dC^{\alpha}}{dt} - \left(\frac{\partial A}{\partial T} + S \right) \rho \frac{dT}{dt} - \left(\rho \frac{\partial A}{\partial \mathbf{E}} - \mathbf{D} \right) \frac{d\mathbf{E}}{dt} - \\ & - \left(\rho \frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} - \boldsymbol{\sigma} \right) : \mathbf{d} - \mathbf{E} \rho \mathbf{w} - \sum_{\alpha} \mathbf{j}^{\alpha} \text{grad } M^{\alpha} - \frac{\mathbf{q}}{T} \text{grad } T \geq 0, \end{aligned} \quad (10)$$

z której wynikają równania konstytutywne określające potencjał chemiczny M^{α} oraz strumień masy \mathbf{j}^{α}

$$\frac{\partial A}{\partial C^{\alpha}} = M^{\alpha}, \quad \mathbf{j}^{\alpha} = -D^{\alpha} \text{grad } M^{\alpha}. \quad (11)$$

4. Równania przepływu jonów w betonie oraz zadanie odwrotne

Upraszczając problem uwzględnia się, że w strefie przyściennej przeważają procesy adsorpcji jonów Cl^{-} ($\alpha = 2$), natomiast przepływy dyfuzyjne są niewielkie. Przyjmuje się

źródło masy tych jonów $R^2 \neq 0$ oraz ich strumień masy $\mathbf{j}^2 = 0$. Strumienie masy jonów Cl^- w głębi roztworu porowego ($\alpha = 1$) i jonów Na^+ ($\alpha = 3$) spełniają warunki $\mathbf{j}^1 > 0$, $\mathbf{j}^3 > 0$. Na podstawie parcyjnych równań (1) i (2) otrzymuje się układ dwóch równań

$$\rho \left(\frac{\partial C^1}{\partial t} + \frac{\partial C^2}{\partial t} + \frac{\partial C^3}{\partial t} \right) + \text{div}(\mathbf{j}^1 + \mathbf{j}^3) = 0, \quad (12)$$

$$\frac{\partial \epsilon \rho}{\partial t} + \text{div}(e^1 \mathbf{j}^1 + e^3 \mathbf{j}^3) = 0, \quad (13)$$

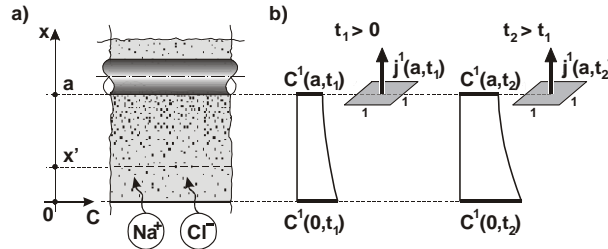
który w szczególnych warunkach można sprowadzić do jednego równania przepływu

$$\rho \left[(1+k) \frac{\partial C^1}{\partial t} + \frac{\partial C^2}{\partial t} \right] = \text{div}(D_m \text{grad} C^1), \quad k = \frac{\partial C^3}{\partial C^1}. \quad (14)$$

W równaniu tym pod operatorem dywergencji występuje gradient stężenia jonów chlorkowych (składnika $\alpha = 1$) oraz miarodajny współczynnik dyfuzji D_m , który uwzględnia nie tylko wpływy dyfuzyjne jonów Cl^- i jonów Na^+ , ale także oddziaływania elektrostatyczne.

Miarodajny współczynnik dyfuzji D_m jonów chlorkowych określa się przez sformułowanie zadania odwrotnego równania dyfuzji (14) – analogicznie jak przy wyznaczaniu współczynnika dyfuzji wilgoci materiałów budowlanych [4].

Przyjmuje się układ współrzędnych, w którym powierzchnie zewnętrznej elementu odpowiada płaszczyzna $x = 0$, natomiast styk otuliny z wkładką określa równoległa płaszczyzna $x = a$ – rys. 2.



Rys. 2. Schemat przepływów do sformułowania zadania odwrotnego
Fig. 2. Scheme of the flows needed for formulating a converse task

Uwzględniono opór dyfuzyjny Q_x wydzielonej z otuliny warstwy grubości x' oraz opór dyfuzyjny Q całej otuliny grubości a . Po podwójnym scałkowaniu podług współrzędnej x i czasu t

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_0^a \frac{Q_x}{Q} \left[\rho(1+k) \frac{\partial C^1}{\partial t} + \rho \frac{\partial C^2}{\partial t} \right] dx dt = - \int_t^{t+\Delta t} \int_0^a \frac{Q_x}{Q} \frac{\partial}{\partial x} (D_m \frac{\partial C^1}{\partial x}) dx dt, \quad (15)$$

oraz zastąpieniu całki wartościami średnimi strumienia masy i stężeń przemnożonymi przez przyrost czasu Δt uzyskano miarodajny współczynnik dyfuzji jonów Cl^-

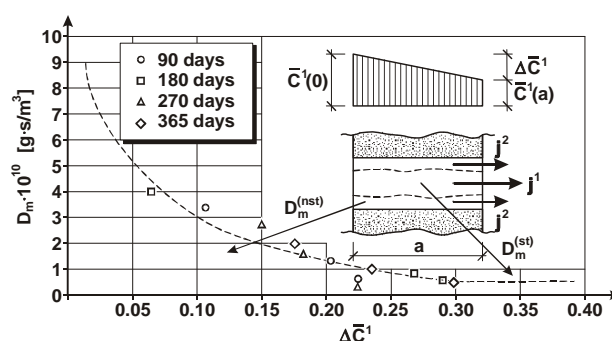
$$D_m = \frac{1}{Q} = \frac{\bar{j}^1(a)n a \Delta t}{[\bar{C}^1(0) - \bar{C}^1(a)] \Delta t - \int_0^a Q_x \{ \rho(1+k)[C^1(x, t + \Delta t) - C^1(x, t)] + \rho[C^2(x, t + \Delta t) - C^2(x, t)] \} dx} \quad (16)$$

Rozwiązanie teoretyczne zilustrowano obliczeniami na podstawie wyników pomiarów stężeń chlorków wnikających do betonu w środowisku morskim [5]. Próbkę były eksponowane przez 1 rok, w odległości około 30 m od linii brzegu i na wysokości 5 m nad poziomem morza. Po upływie 90, 180, 270 i 365 dni pobrano rozdrobniony materiał do analiz chemicznych z odwiertów wykonywanych stopniowo na głębokość 10, 15, 20, 25 i 30 mm. Wyniki pomiarów zamieszczono w tablicy 1.

Tablica 1. Zawartość chlorku całkowitego w betonie znajdującym się w środowisku nadmorskim, g/m^3 [5]

Czas t dni	Głębokość od powierzchni, mm				
	10	15	20	25	30
90	80	50	30	30	10
180	160	120	30	40	30
270	260	130	120	100	20
365	380	160	130	100	40

W analizie liczbowej uwzględniono wyznaczoną w badaniach zawartość chlorku całkowitego, natomiast potrzebne stężenia jonów Cl^- i Na^+ oszacowano. Obliczoną zależność miarodajnego współczynnika dyfuzji D_m od różnicy średnich stężeń brzegowych $\Delta \bar{C}^1$ jonów Cl^- przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Wartości miarodajnego współczynnika dyfuzji
Fig. 3. Determinant diffusion coefficient values

5. Podsumowanie

Dyfuzję w betonie jonów chlorkowych, ich adsorpcję oraz dyfuzję towarzyszących jonów sodowych opisano równaniami bilansu masy, ładunku elektrycznego, pędu, energii oraz nierówności entropii. Równania parcjalne sprowadzono do jednego równania przepływu. Sformułowano zadanie odwrotne tego równania i określono miarodajny współczynnik dyfuzji jonów chlorkowych. Analiza liczbowa wykazała przydatność wyprowadzonych zależności do uogólnienia wyników badań doświadczalnych.

LITERATURA

- [1] Krykowski T., Zybura A.: Chapter 11. FEM modelling of concrete cover degradation caused by rebar corrosion in reinforced concrete. Advances in the mechanics of inhomogeneous media. Ed. by Cz. Woźniak, M. Kuczma, R. Świdka, K. Wilmański. University of Zielona Góra 2010, p.161-187.
- [2] Page C. L., Short N. R., Tarras A. C.: Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes, Cement and Concrete Research, 11, 395-406, 1981
- [3] Chatterji S.: On the applicability of Fick's second law to chloride ion migration through portland cement concrete, Cement and Concrete Research, 25, 2, 299-303, 1995
- [4] Kubik J.: Przepływy wilgoci w materiałach budowlanych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Opolskiej, Opole, 2000.
- [5] Mustafa M. A., Yusof K. M.: Atmospheric chloride penetration into concrete in semi-tropical marine environment, Cement and Concrete Research, 24, 4, 1994, p. 661-670.

Oznaczenie symboli

ρ^α , R^α – gęstość i źródła masy składników α , e^α – ładunek elektryczny jednostki masy składnika α , $e^\alpha \rho^\alpha$, $e^\alpha R^\alpha$ – gęstość i źródło ładunków elektrycznych składnika α , \mathbf{v}^α , \mathbf{u}^α , \mathbf{w} – prędkości: całkowita i dyfuzyjna składnika α raz środka ciężkości masy, \mathbf{j}^α – wektor strumienia masy składnika α , \mathbf{F}^α – siła masowa, \mathbf{F}_e^α – siła elektrostatyczna, \mathbf{P}^α – parcjalna siła powierzchniowa, \mathbf{E} – wektor natężenia pola elektrycznego, $\boldsymbol{\sigma}^\alpha$ – tensor naprężenia parcjalnego, U^α – energia wewnętrzna jednostki masy składnika α , K^α – energia kinetyczna jednostki masy składnika, $\rho^\alpha \mathbf{r}^\alpha$ – parcjalne źródło ciepła, E^α – wewnętrzny przekaz energii, \mathbf{q}^α – parcjalny strumień ciepła, \mathbf{D} – wektor indukcji elektrycznej.

DESCRIPTION OF CHLORIDE DIFFUSION IN CONCRETE BASED ON MULTICOMPONENT MEDIUM THEORY

Summary

An analytic description of chloride migration in concrete has been carried out using multicomponent medium equations. These equations have made it possible to quantify flow of ions Cl^- , take into account both effects of their adsorption taking place on the pore walls and interactions of accompanying sod ions as well.