

WYZNACZANIE WSPÓŁCZYNNIKA DYFUZJI CHLORKÓW W BETONIE NA PODSTAWIE POMIARÓW W POLU ELEKTRYCZNYM

Zofia SZWEDA, Adam ZYBURA
 Politechnika Śląska, Gliwice

1. Wprowadzenie

W ocenie właściwości ochronnych betonu istotne znaczenie mają wartości współczynników dyfuzji, których pomiary w zawilgoconym betonie najczęściej wykonuje się dwiema metodami. Pierwsza polega na określeniu strumienia masy chlorków i obliczeniu współczynnika dyfuzji zgodnie z pierwszym prawem Ficka [1]. W drugiej metodzie porównuje się empirycznie określony rozkład stężenia chlorków w betonie z rozwiązaniem równania dyfuzji według drugiego prawa Ficka [2]. W betonach wysokowartościowych o zwartej strukturze badania współczynnika dyfuzji przeprowadza się w zaopatrzonych w elektrody dwóch komorach, między którymi umieszcza się cienką próbkę z betonu. Na podstawie zmian strumienia masy chlorków wnikających przez próbkę do komory katodowej wyznacza się wartości pozornego współczynnika dyfuzji. Często jednak występują różnice między wartościami uzyskanymi metodami migracji i dyfuzji [3].

W opracowaniu tym na podstawie termodynamicznego modelu przepływu jonów w cieczy porowej betonu pod wpływem sił pola elektrycznego określono współczynnik dyfuzji chlorków.

2. Równania procesu dyfuzji i migracji

Jony chlorkowe przemieszczają się w betonie za pośrednictwem cieczy zawartej w porach mającej charakter elektrolitu. Reprezentatywny element objętości X , zawiera szkielet betonu wraz z porami i roztworem wodnym, traktowane jako składnik inertywny $\alpha = 0$. Do składników procesu zalicza się aniony $\text{Cl}^- - \alpha = 1$, $\text{OH}^- - \alpha = 2$ oraz kationy $\text{Na}^+ - \alpha = 3$, $\text{K}^+ - \alpha = 4$ i $\text{Ca}^{2+} - \alpha = 5$. Po określeniu globalnego bilansu masy każdego składnika α oraz uwzględnieniu związku między \mathbf{v}^α – wektorem prędkości całkowitej składnika α , \mathbf{w} – wektorem prędkości środka ciężkości reprezentatywnego elementu objętości X oraz wektorem prędkości dyfuzyjnej \mathbf{u}^α , otrzymano równanie dyfuzji [4, 5]

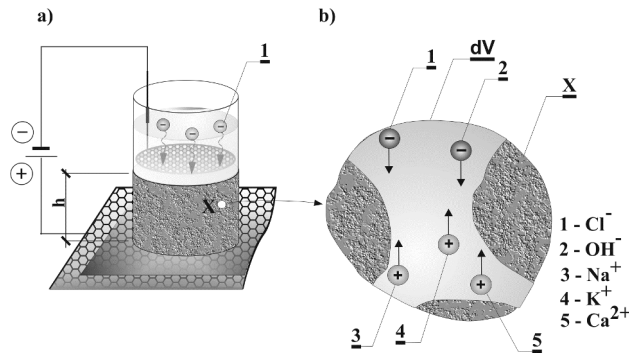
$$\frac{\partial \rho^\alpha}{\partial t} + \text{div}(D^\alpha \text{grad } \rho^\alpha) = 0. \quad (1)$$

Po uwzględnieniu, że przepływ jednego mola jonów α napędza siła odpowiadająca ujemnemu gradientowi potencjału chemicznego, a ładunki elektryczne wszystkich jonów

$\alpha = 1 \div 5$ tworzą pole elektrostatyczne o wektorze natężenia \mathbf{E} , wyznaczono wektor strumienia masy składnika α i współczynnik dyfuzji [4, 5]

$$\mathbf{j}^\alpha = \rho^\alpha \mathbf{u}^\alpha = -\frac{u_0^\alpha RT}{Fz^\alpha} \text{grad } \rho^\alpha, \quad D^\alpha = \frac{u_0^\alpha RT}{Fz^\alpha}. \quad (2)$$

Rozważa się betonową próbkę poddaną działaniu pola elektrycznego oraz jonów Cl^- przemieszczających się z roztworu wodnego – rys. 1a. Przyłożenie do próbki o wysokości h elektrod połączonych ze źródłem prądu stałego powoduje jednokierunkową migrację składników jonowych α w roztworze porowym pod wpływem napięcia U – rys. 1b.



Rys. 1. Model przemieszczania się jonów w betonie podczas badania migracji:
a) układ elektryczny, b) wydzielony z betonu reprezentatywny element objętości X [4, 5]
Fig. 1. The model of ion penetration into the concrete during the migration process:
a) electric system, b) a representative volume element isolated from the concrete [4, 5]

Masę przemieszczających się jonów typu α określono pierwszym prawem Faraday'a

$$m^\alpha = \frac{M^\alpha}{Fz^\alpha} I^\alpha t. \quad (3)$$

Odnosząc masę składnika α do powierzchni przepływu A oraz czasu t wyznacza się strumień masy jonów [4, 5]

$$j^\alpha = \frac{M^\alpha}{Fz^\alpha} i^\alpha, \quad i^\alpha = \frac{I^\alpha}{A}. \quad (4)$$

Uwzględnia się I i II prawo Ohma

$$I^\alpha = \frac{U}{R^\alpha}, \quad R^\alpha = \frac{1}{\sigma^\alpha} \frac{h}{A}. \quad (5)$$

Następnie po przekształceniach, strumień masy migrującego składnika określa się wzorem

$$j^\alpha = \rho^\alpha u_0^\alpha E. \quad (6)$$

Z równania (2) wyznacza się ruchliwość jonu α [4, 5]

$$u_0^\alpha = D^\alpha \frac{z^\alpha F}{RT}, \quad (7)$$

po czym według zależności (6) oblicza się strumień masy

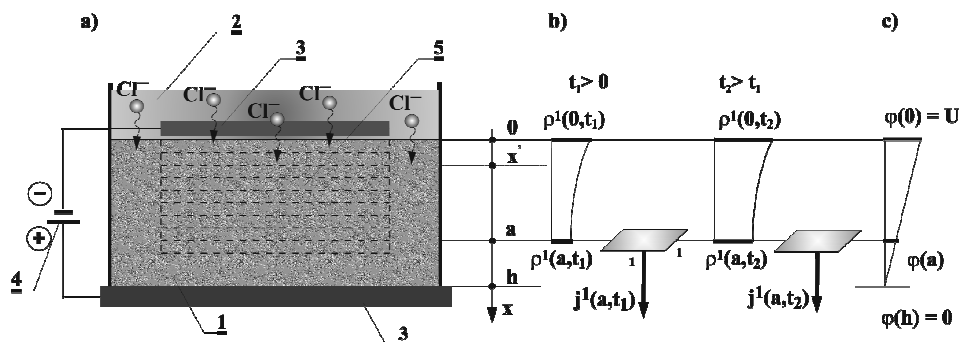
$$j^\alpha = \frac{z^\alpha F}{RT} D^\alpha \rho^\alpha E. \quad (8)$$

Uwzględniając, że migracja jonów α zachodzi w polu elektrycznym o natężeniu $E = -grad \varphi$ uzyskuje się równanie migracji [4, 5]

$$\frac{\partial \rho^\alpha}{\partial t} = -div j^\alpha = \frac{z^\alpha F}{RT} \frac{\partial}{\partial x} (D^\alpha \rho^\alpha \frac{\partial \varphi}{\partial x}). \quad (9)$$

3. Zadanie odwrotne równania migracji jonów chlorkowych

Upraszczając problem, analizę ograniczono do jednego składnika – wnikających do betonu jonów chlorkowych $\alpha = 1$. Współczynnik dyfuzji D^1 tych jonów wyznaczono formułując zadanie odwrotne równania (9). Ustalenie wartości liczbowych współczynnika dyfuzji wymaga doświadczalnego pomiaru rozkładu stężeń jonów Cl^- w próbkach betonowych poddanych działaniu pola elektrycznego. Schemat badania przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Zasada prowadzenia badań laboratoryjnych. Opis w tekście [4, 5]
Fig. 2. The principle of conducting laboratory tests. Description in the text [4, 5]

W górnej części próbki 1 znajduje się pojemnik z roztworem chlorków 2 – rys. 2a. 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. 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. Miejsca, w których określa się doświadczalnie stężenia znajdują się w odległości a od

górnjej powierzchni próbki. Rozkłady stężenia wyznacza się w czasie t_1 oraz $t_2 > t_1$ trwania migracji – rys. 2b.

Uwzględniając napięcie U między elektrodami przyjmuje się wartość potencjału $\varphi(0) = U$ w punkcie $x = 0$ i $\varphi(h) = 0$ przy podstawie próbki (współrzędna $x = h$), a następnie rozkład potencjału wzdłuż wysokości próbki aproksymuje się funkcją liniową – rys. 2c.

$$\varphi(x) = U \left(1 - \frac{x}{h} \right), \quad \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} = -\frac{U}{h}. \quad (10)$$

Przyjmuje się opór dyfuzyjny Q_x warstwy betonu grubości x oraz opór dyfuzyjny Q całej strefy badanego betonu grubości a

$$Q_x = \int_0^x \frac{1}{D^1(x')} dx' \rightarrow \frac{dQ_x}{dx} = \frac{1}{D^1(x')}, \quad Q = \int_0^a \frac{1}{D^1(x')} dx'. \quad (11)$$

Równanie migracji (9) składnika $\alpha = 1$ mnoży się obustronnie przez Q_x/Q i całkuje w przedziale $(0, a)$ i po przekształceniach otrzymuje wyrażenie

$$\int_0^a \frac{Q_x}{Q} \frac{\partial \rho^1}{\partial t} dx = \frac{z^1 F}{RT} \int_0^a \frac{Q_x}{Q} \frac{\partial}{\partial x} \left(D^1 \rho^1 \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) dx. \quad (12)$$

Prawą stronę równania (12) całkuje się przez części, a po podstawieniu wzoru (10) oraz przekształceniach otrzymuje się wyrażenie

$$\begin{aligned} \frac{z^1 F}{RT} \int_0^a \frac{Q_x}{Q} \frac{\partial}{\partial x} \left(D^1 \rho^1 \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) dx &= \frac{z^1 F}{RT} \left[\frac{Q_x}{Q} D^1 \rho^1 \frac{\partial \varphi}{\partial x} x \right]_0^a - \frac{z^1 F}{RT} \int_0^a \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{Q_x}{Q} \right) D^1 \rho^1 \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right] dx = \\ &= -j^1(a) a + \frac{z^1 F U}{RT h} \int_0^a \rho^1 dx. \end{aligned} \quad (13)$$

W przekształceniach uwzględniono następujące zależności

$$-j^1(a) = \frac{z^1 F}{RT} D^1 \rho^1(a) \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad \frac{Q_x(a)}{Q} = \frac{Q}{Q} = 1, \quad \frac{Q_x(0)}{Q} = \frac{0}{Q} = 0. \quad (14)$$

Całkę oznaczoną $\int_0^a \rho^1 dx$ z funkcji wyrażającej gęstość masy jonów Cl^- można rozwiązać metodą trapezów przy dostatecznie małym g otrzymując wartością szukanej całki oznaczonej

$$\int_0^a \rho^1(x) dx \cong g \left[\frac{\rho^1(0) + \rho^1(g)}{2} + \dots + \frac{\rho^1[(n-1)g] + \rho^1(a)}{2} \right] = g [\rho_1^1 + \rho_2^1 + \dots + \rho_n^1]. \quad (15)$$

Prawidłowy wynik wykonanego uproszczenia jest uwarunkowany możliwościami technicznymi pobierania jak najcieńszych warstw grubości g rozdrobnionego betonu potrzebnego do analizy chemicznej.

Do równania (9) podstawia się przekształcenia określone wzorami (10), (12) a następnie całkuje względem czasu w przedziale $(t, t + \Delta t)$

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_0^a \frac{Q_x}{Q} \frac{\partial \rho^1}{\partial t} dx d\tau = - \int_t^{t+\Delta t} \left(j^1(a) a - \frac{z^1 F U}{R T h} \frac{1}{Q} g[\rho_1^1 + \rho_2^1 + \dots + \rho_n^1] \right) d\tau. \quad (16)$$

Obliczając całkę po lewej stronie równania (16) otrzymuje się

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_0^a \frac{Q_x}{Q} \frac{\partial \rho^1}{\partial t} dx d\tau = \frac{1}{Q} \int_0^a Q_x [\rho^1(x, t + \Delta t) - \rho^1(x, t)] dx. \quad (17)$$

Całkę po prawej stronie równania (16) zastępuje się wartościami średnimi przemnożonymi przez przyrost czasu Δt

$$- \int_t^{t+\Delta t} \left(j^1(a) a - \frac{z^1 F U}{R T h} \frac{1}{Q} g[\rho_1^1 + \rho_2^1 + \dots + \rho_n^1] \right) d\tau \cong - \bar{j}^1(a) a \Delta t + \frac{z^1 F U}{R T h} \frac{1}{Q} g[\bar{\rho}_1^1 + \bar{\rho}_2^1 + \dots + \bar{\rho}_n^1] \Delta t \quad (18)$$

Przyrównując zależności (17) i (18) uzyskuje się wyrażenie określające współczynnik dyfuzji jonów chlorkowych $D^1 = \frac{1}{Q}$ – stanowiący odwrotność oporu dyfuzyjnego całej badanej strefy betonu o zasięgu a

$$D^1 = \frac{\bar{j}^1(a) a \Delta t}{\frac{z^1 F U g}{R T h} [\bar{\rho}_1^1 + \bar{\rho}_2^1 + \dots + \bar{\rho}_n^1] \Delta t - \int_0^a Q_x [\rho^1(x, t + \Delta t) - \rho^1(x, t)] dx} \quad (19)$$

Pierwszy składnik mianownika określa stacjonarną część przepływu jonów chlorkowych, natomiast drugi składnik część niestacjonarną [4, 5].

The paper was prepared according to the grant number: POIG.01.01.02-10-106/09-00 Innovative Economy Program.

Oznaczenia symboli

D^α – współczynnik dyfuzji składnika α , diffusion coefficient of the component α , [m^2/s],

I^α – natężenie prądu przepływającego wraz ze składnikiem α , intensity of the current flowing along with the component α , [A],

i^α – parcjalna gęstość prądu, partial current density, [A/m^2],

z^α – wartościowość jonu, ion valence,

F – stała Faradaya, Faraday constant, [C/mol],

R – uniwersalna stała gazowa, universal gas constant, [J/mol·K],

T – temperatura absolutna, absolute temperature, [K],

- $\bar{j}^1(a)$ – uśredniony w czasie Δt strumień masy jonów chlorkowych przepływających przez płaszczyznę w odległości $x = a$, averaged in time Δt value of the mass flux of chloride ions flowing through the plane situated at a distance $x = a$, [kg/m²s],
- $\bar{\rho}_1^1, \dots, \bar{\rho}_n^1$ – uśrednione w czasie Δt gęstości masy jonów Cl⁻ w środkach przedziałów $[0, g], \dots, [(n-1)g, a]$ - mass density of chloride ions, [kg/m³],
- $j^1(a)$ – strumienie masy jonów Cl⁻ przepływających przez płaszczyznę usytuowaną w odległości $x = a$ od górnej krawędzi badanego elementu, the mass flux of chloride ions flowing through the plane situated at a distance $x = a$, [kg/m²s],
- $\rho_1^1, \rho_2^1, \dots, \rho_n^1$ – wartości gęstości masy chlorków w środku długości g poszczególnych n części przedziału $[0, a]$, the values of the mass density of chlorides inside the length g of individual n parts of the interval, $[0, a]$.

Literatura

- [1] Castellote M., Andrade C., Alonso C., Measurement of the steady and non-steady-state chloride diffusion coefficients in a migration test by means of monitoring the conductivity in the anolyte chamber. Comparison with natural diffusion tests. Cement and Concrete Research, 31, 1411-1420, USA, 2001.
- [2] Andrade C., Castellote M., Alonso C., Gonzales C., Non-steady-state chloride diffusion coefficients obtained from migration and natural diffusion tests. Part 1: Comparison between several methods of calculation. Materials and Structures, 33, 21 - 28, 2000.
- [3] Zhang T., Gjörv O. E., Effect of ionic interaction in migration testing of chloride diffusivity in concrete. Cement and Concrete Research, 25, 1535-1542, USA, 1995.
- [4] Szweda Z., Zybura A., Analysis of chloride diffusion and migration in concrete. Part I – Theoretical model. Architecture Civil Engineering Environment, The Silesian University of Technology, No.1/2012, s. 47-54.
- [5] Szweda Z., Zybura A.: Theoretical model and experimental tests on chloride diffusion and migration processes in concrete – 11th International Conference "Modern Building Materials, Structures and Techniques" Vilnius Gediminas Technical University. Procedia Engineering. Modern Building Materials, Structures and Techniques. Vol. 57, 2013, p. 1121–1130.

DETERMINATION OF THE DIFFUSIVITY OF CHLORIDE IONS IN CONCRETE BASED ON TESTS IN ELECTRIC FIELD

Summary

The paper focuses on the thermodynamic model of ion flows in concrete pore solution with taking into consideration the effects caused by an electric field. Especially the equation describing chloride ion migration was derived from the mass balance formulated for the multi-component body. Finally the inverse problem enabling determining diffusivity of chloride ions was formulated on the basis of their mass balance.