ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2005
Seria: BUDOWNICTWO z. 104 Nr kol. 1695

Łukasz KOTWICA*
Akademia Górniczo–Hutnicza

WPŁYW PODWÓJNEJ WARSTWY ELEKTRYCZNEJ NA DYFUZJĘ JONÓW W ZACZYNIE CEMENTOWYM

Streszczenie. W artykule przedstawiono znaczenie elektrycznej warstwy podwójnej dla procesów transportu jonów w stwardniałym zaczynie cementowym. Omówiona została budowa podwójnej warstwy elektrycznej oraz parametry ją charakteryzujące.

INFLUENCE OF ELECTRICAL DOUBLE LAYER ON ION DIFFUSION TROUGH CEMENT PASTE

Summary. Significance of electrical double layer on ion diffusion through hardened cement paste were described. Electrical double layer structure and parameters used for its characterization were discussed.

1. Wstęp

Powierzchnia stwardniałych zaczynów cementowych pozostaje w równowadze z fazą ciekłą obecną w materiale. Wiąże się to z powstaniem podwójnej warstwy elektrycznej. Ponieważ stwardniałe tworzywa cementowe charakteryzują się bardzo dużym rozwinięciem powierzchni międzyfazowych (powierzchnia fazy CSH mierzona metodą adsorpcji azotu wynosi 200 – 400 m^2/g [1]), obecność podwójnej warstwy elektrycznej w znacznym stopniu wpływa na procesy fizykochemiczne zachodzące w materiale. Jednym z takich procesów jest transport jonów. Opierając się na teorii warstwy podwójnej, możliwe jest wytłumaczenie niektórych zjawisk występujących w czasie dyfuzji jonów w matrycy cementowej. Dyfuzja jonów ma istotne znaczenie dla trwałości materiałów cementowych. Im wyższe współczynniki dyfuzji jonów, tym łatwiej agresywne media wnikają w głąb materiału, prowadząc do destrukcji jego struktury. Przekłada się to na trwałość konstrukcji budowlanych. W związku z tym dąży się do zmniejszania przepuszczalności agresywnych mediów w betonie i innych tworzywach cementowych. Podstawowe czynniki wpływające na

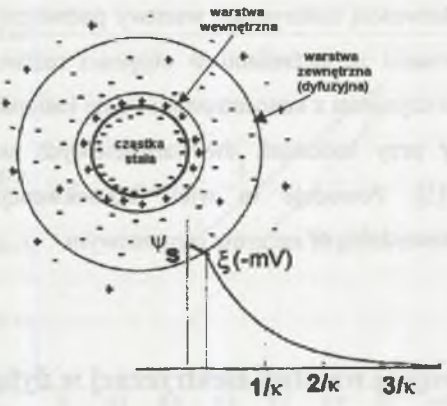
* Opiekun naukowy: Prof. dr hab. inż. Jan Małolepszy

dyfuzję jonów w stwardniałych tworzywach cementowych to: współczynnik wodno – cementowy, rodzaj użytego cementu – skład chemiczny i mineralny klinkieru, powierzchnia właściwa, rodzaj i ilość wprowadzonych dodatków mineralnych, modyfikacje domieszkami chemicznymi. Lepsze zrozumienie mechanizmów dyfuzji pozwala na efektywniejsze projektowanie i wykonawstwo materiałów cementowych, co powoduje, że badania dyfuzji są ważną dziedziną nauki o tworzywach cementowych. W pracy przedstawia się stosunkowo mało znane zagadnienie, które zdaniem autora ma istotny wpływ na procesy dyfuzyjne w tworzywach cementowych. Znajomość zjawisk zachodzących na styku fazy stałej i cieczy porowej w materiałach cementowych może być pomocna w projektowaniu eksperymentów i analizie wyników badań dyfuzji.

2. Charakterystyka podwójnej warstwy elektrycznej

Powierzchnie ziaren cementu oraz produktów hydratacji mają wypadkowy ładunek elektryczny. Wiąże się to z niezrównoważonymi ładunkami występującymi na powierzchni każdego kryształu, hydrolizą grup amfoterycznych [2] oraz hydrolizą minerałów klinkierowych i przechodzeniem jonów do roztworu. Ponieważ do roztworu w większej ilości przechodzą kationy, powierzchnie ziaren ładują się ujemnie [2]. Na takich powierzchniach adsorbują się jony o przeciwnym ładunku. Powstaje elektryczna warstwa podwójna. Składa się ona z tzw. warstwy Sterna, tj. warstwy jonów sztywno związanych z powierzchnią, oraz warstwy dyfuzyjnej (zwanej również warstwą Gouya – Chapmana) zawierającej jony luźniej związane.

Pomiędzy obu warstwami znajduje się płaszczyzna ścinania. Jest to powierzchnia oddzielająca od reszty roztworu tę część otoczki jonowej cząstki, która porusza się wraz z nią w polu elektrycznym. Najczęściej przyjmuje się, iż znajduje się ona na granicy warstwy Sterna i warstwy dyfuzyjnej [2, 3]. Sytuacja taka w rzeczywistości ma miejsce rzadko. Im powierzchnia cząstki jest bardziej „nierówna", tym większe odstępstwo od tej zasady [3]. Potencjał elektryczny na płaszczyźnie ścinania oznaczany jest ξ i nazywany potencjałem elektrokinetycznym lub potencjałem ξ (zeta). Jest to jedyny parametr, który można mierzyć doświadczalnie.



Rys. 1. Cząstka ciała stałego z otaczającą ją warstwą podwójną. Ψ_S – potencjał elektryczny na powierzchni ciała stałego, ξ – potencjał zeta [3]

Fig. 1. Solid particle surrounded by electrical double layer. Ψ_S – electrical potential on the surface of solid, ξ – zeta potential [3]

Podwójną warstwę elektryczną charakteryzuje również parametr Debye'a – Huckela [3]:

$$\kappa = e\sqrt{\frac{I_C N}{\varepsilon_1 \varepsilon kT}} \tag{1}$$

gdzie:

e – ładunek elektronu,

I_C – siła jonowa roztworu,

N – liczba Avogadro,

ε_0 – przenikalność dielektryczna próżni,

ε – względna przenikalność dielektryczna ośrodka.

W roztworach wodnych o temperaturze 25°C zależność (1) przyjmuje przybliżoną postać [3]:

$$\kappa = 3{,}288\sqrt{I_C} \ [\mathrm{nm}^{-1}] \tag{2}$$

Odwrotność parametru Debye'a – Huckela jest uznawana za grubość tzw. rozmytej warstwy podwójnej. Z matematycznego punktu widzenia jest to odległość, w której wartość potencjału elektrycznego wokół cząstki maleje e–krotnie. Jak wynika ze wzoru (2), im wyższa siła jonowa, a więc koncentracja jonów, tym grubość podwójnej warstwy mniejsza. W swieżym zaczynie cementowym o typowej sile jonowej 0,1 M grubość rozmytej warstwy elektrycznej wynosi ok. 1 nm. W przedstawionym przez Diamonda [4] składzie cieczy porowej stwardniałego zaczynu, o sile jonowej ok. 1,3 M, grubość ta wyniosła ok. 0,3 nm.

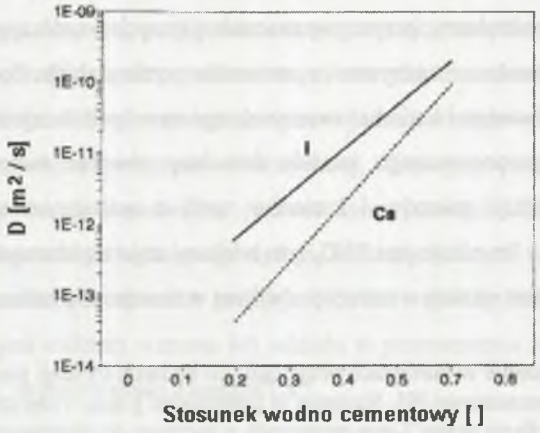
Bardzo ważną właściwością elektrycznej warstwy podwójnej jest koncentracja jonów w tej warstwie w porównaniu ze stężeniami w objętości roztworu. W przypadku zaczynu cementowego mamy do czynienia z koncentrowaniem się kationów – przy czym efekt ten jest wielokrotnie silniejszy przy kationach dwuwartościowych w porównaniu z kationami jednowartościowymi [5]. Powoduje to wiele konsekwencji w przebiegu procesów fizykochemicznych w stwardniałym zaczynie cementowym.

3. Znaczenie podwójnej warstwy elektrycznej w dyfuzji jonów

Jak podaje Chatterji, większość badań dyfuzji halogenków wykazuje wyższe współczynniki dyfuzji anionów w stosunku do takich współczynników dla kationów [5]. Najwyższe różnice występują w przypadku cementów portlandzkich, gdzie stosunek D_{anionu} / $D_{kationu}$ może wynosić nawet 10 [6]. Sytuacja taka przedstawiona jest na rys. 2. Na wykresie przedstawiono współczynniki dyfuzji dla jonów jodku cezowego w funkcji współczynnika wodno – cementowego zaczynu cementowego, przez który dyfundowały jony. Układ eksperymentalny w tego typu doświadczeniach składa się z dwóch komór – w jednej znajduje się roztwór stężony, w drugiej taki sam roztwór rozcieńczony, lub czysta woda. Komory rozdzielone są przegrodą z zaczynu, przez który dyfundują jony. Zgodnie z rys. 2 współczynnik dyfuzji anionu jodkowego jest znacznie wyższy od współczynnika dyfuzji kationu cezowego. Warto zauważyć również, iż różnica jest tym większa, im współczynnik wodno – cementowy mniejszy.

Oprócz tego w eksperymentach dyfuzji obserwuje się migrację jonów Ca^{2+} oraz OH^- nawet wówczas, gdy brak jest gradientu stężeń tych jonów [7].

Powyższe fakty wskazują na występowanie różnych mechanizmów dyfuzji anionów i kationów. Chatterji proponuje model, w którym aniony migrują poprzez roztwór w głębi porów, podczas gdy drogą dyfuzji kationów jest elektryczna warstwa podwójna, przede wszystkim warstwa dyfuzyjna [5, 7]. Dyfundujące aniony generują pole elektryczne, które jest kompensowane współistniejącą dyfuzją kationów poprzez elektryczną warstwę podwójną. W warstwie dyfuzyjnej znajdują się zarówno jony jedno-, jak i dwuwartościowe. Największe znaczenie ma tu jon Ca^{2+}, który odgrywa istotną rolę w całej chemii materiałów cementowych. Rozważania teoretyczne wskazują, iż w zaczynie, gdzie dla uproszczenia



Rys. 2. Współczynniki dyfuzji jonów w stwardniałych zaczynach cementowych o różnym W/C [6]
Fig. 2. Diffusion coefficient of ions for hardened cement pastes of different water/cement ratio [6]

przyjęto jako ciecz porową 0,5 M roztwór NaOH, stosunek ładunku przenoszonego przez jony Ca^{2+} do ładunku przenoszonego przez jony Na^{+} wynosi ok. 10 [5]. Należy zauważyć, iż jeden jon wapnia zastępuje w warstwie podwójnej dwa jony jednowartościowe, np. Na^{+}. Powoduje to spadek stężenia molowego kationów w warstwie podwójnej i co za tym idzie wzrost współczynników dyfuzji. Można zatem stwierdzić, iż wzrost stężenia jonów Ca^{2+} w warstwie podwójnej powoduje wzrost ładunku przenoszonego przez tę warstwę. W roztworze w głębi porów jest niższe stężenie molowe anionów. W związku z tym występują wyższe współczynniki dyfuzji anionów. Dyfuzja kationów, która jest niezbędna do kompensowania pola elektrycznego generowanego przez dyfuzję anionów, jest czynnikiem limitującym całość procesu dyfuzji. Powodem tego jest wyższa koncentracja kationów w podwójnej warstwie elektrycznej, a co za tym idzie mniejsze współczynniki dyfuzji. Ponieważ wzrost zawartości jonów Ca^{2+} w warstwie podwójnej powoduje wzrost współczynników dyfuzji, następuje również wzrost dyfuzji anionów. W efekcie współczynnik dyfuzji anionów rośnie wraz ze wzrostem udziału jonów Ca^{2+} w warstwie podwójnej.

Udział jonów Ca^{2+} w warstwie podwójnej może stanowić wytłumaczenie zjawiska wpływu kationu towarzyszącego na współczynniki dyfuzji chlorków. Zaobserwowano bowiem, iż najwyższe współczynniki dyfuzji anionów chlorkowych zanotowano wówczas, gdy występowały one w postaci chlorku wapnia [8, 9].

W przypadku zaczynów z cementów hutniczych, mających w swej strukturze znacznie mniej wodorotlenku wapnia w porównaniu z zaczynami z cementów portlandzkich, stężenie

jonów Ca^{2+} w elektrycznej warstwie podwójnej jest mniejsze. Może to stanowić, obok bardziej zwartej mikrostruktury, przyczynę znacznie niższych współczynników dyfuzji jonów chlorkowych w porównaniu z zaczynami z cementów portlandzkich. Ponadto, współczynniki dyfuzji anionu chlorkowego i kationu towarzyszącego są w tych zaczynach takie same [6].

O słuszności zaproponowanego modelu świadczy również wzrost różnicy między współczynnikami dyfuzji anionów i kationów wraz z malejącym stosunkiem wodno - cementowym - rys. 2. Im niższe jest W/C, tym większy staje się stosunek powierzchni porów do ich objętości i wzrost udziału warstwy podwójnej w transporcie kationów.

Tablica 1

Stężenia jonów w komorach przyrządu do badania dyfuzji jonów przez zaczyny cementowe [9]. Stężenia w [mmol/dm^3], n.o. – nie oznaczone; dyfuzja przez 3-mm przegrodę z zaczynu cementowego (cement portlandzki biały) o W/C = 0,4

Komora I		Komora II			
Roztwór	$[OH^-]$	$[Cl^-]$	$[R^+]$	$[Ca^{2+}]$	$[OH^-]$
0,5 M NaCl	17,1	1,7	n.o.	n.o.	6,0
1,0 M NaCl	21,2	1,5	0,02	3,0	5,5
3,0 M NaCl	21,7	3,0	0,2	3,4	4,5
0,5 M KCl	18,5	2,0	n.o.	n.o.	5,2
1,0 M KCl	22,5	2,5	0,1	3,0	4,5
2,0 M KCl	22,7	3,5	0,4	3,3	4,0

Tablica 2

Współczynniki dyfuzji różnych jonów [9]. Dyfuzja przez 3 mm próbkę zaczynu z cementu portlandzkiego białego o W/C = 0,4

Roztwór	$D * 10^{12} [m^2/s]$	
	Kation	Anion
0,25 M $CaCl_2$	-	6,6
0,50 M $CaCl_2$	-	4,3
1,0 M NaCl	0,19	3,2
3,0 M NaCl	0,33	1,8
0,5 M KCl	0,20	3,7
1,0 M KCl	0,35	2,9
2,0 M KCl	0,46	1,9

W tablicach 1 i 2 przedstawiono wyniki badań dyfuzji w przyrządach komorowch [9]. Potwierdzają one słuszność przyjętego modelu i są liczbowym zobrazowaniem opisanych powyżej zależności pomiędzy dyfuzją poszczególnych jonów. Oprócz istotnych różnic pomiędzy współczynnikami dyfuzji kationów i anionów (tabl. 2), można zauważyć również powstanie gradientu stężeń jonów OH^- pomiędzy komorami, oraz większe stężenie jonów Ca^{2+} w komorze II w porównaniu do stężeń kationów Na^+ i K^+. Dodatkowo, można

zaobserwować ciekawe zjawisko spadku współczynnika dyfuzji anionów wraz ze wzrostem stężenia dyfundującego roztworu, przy jednoczesnym wzroście współczynników dyfuzji dla kationów Na^+ i K^+. Opierając się na przedstawionym w artykule mechanizmie dyfuzji, można wytłumaczyć to zjawisko. Wzrost stężenia kationów jednowartościowych powoduje wzrost ich stężenia w podwójnej warstwie elektrycznej. Następuje zmniejszenie ładunku przenoszonego przez warstwę podwójną (wzrost sumarycznego stężenia kationów), co prowadzi do silniejszego efektu hamującego dyfuzję anionów (których współczynniki dyfuzji ze względu na wzrost stężeń również maleją). Wzrost współczynnika dyfuzji kationów jednowartościowych jest efektem wzrostu ich udziału w przenoszeniu ładunku w podwójnej warstwie elektrycznej, w porównaniu z jonami Ca^{2+}.

4. Podsumowanie

Przedstawione mechanizmy transportu jonów w stwardniałym zaczynie cementowym pozwalają na wytłumaczenie wielu zjawisk obserwowanych w badaniach procesów dyfuzji. Przede wszystkim wyjaśniają różnice we współczynnikach dyfuzji kationów i anionów oraz migrację jonów pomimo pozornego braku gradientu stężeń. Bardzo ważną rolę w opisanych zjawiskach odgrywa podwójna warstwa elektryczna, obecna zawsze na powierzchni ujemnie naładowanych produktów hydratacji cementu portlandzkiego oraz dodatków mineralnych. Znaczenie podwójnej warstwy elektrycznej w procesach dyfuzji jest zagadnieniem stosunkowo mało poznanym, zwłaszcza jeżeli chodzi o badania eksperymentalne. Jednym z powodów tego stanu rzeczy jest fakt, iż główny nacisk badań kładzie się na badania dyfuzji anionów, głównie chlorkowych. Jony Cl^- ze względu na korozyjny wpływ na zbrojenie w betonie są najważniejsze z praktycznego punktu widzenia. Rozpatrywanie dyfuzji kompleksowo – analizowanie zmiany stężeń wielu jonów obecnych w układzie – pozwala lepiej zrozumieć mechanizmy rządzące transportem jonów w stwardniałej matrycy cementowej. Wiąże się to jednak z komplikacjami zarówno natury eksperymentalnej, jak również matematycznej. Obecnie do opisu zachodzących zjawisk powszechnie używa się prostych równań Ficka, które nie są wystarczające. Właściwe ujęcie procesów dyfuzji jonów powinno być przeprowadzone bardziej złożonymi równaniami teorii ośrodków wieloskładnikowych.

Badania dyfuzji mają istotne znaczenie praktyczne, gdyż to właśnie dyfuzja jonów w głąb materiału wywyołuje reakcje korozyjne, prowadzące do skrócenia czasu eksploatacji konstrukcji budowlanych.

LITERATURA

1. Nocuń-Wczelik W.: „Struktura i właściwości uwodnionych krzemianów wapniowych", Ceramika 59, Polskie Towarzystwo Ceramiczne, Kraków 1999.
2. Kurdowski W.: „Chemia cementu" PWN Warszawa 1991.
3. Neubauer Ch. M., Yang M., Jennings H. M.: „Interparticle Potential nad Sedimentation Behaviour of Cement Suspensions: Rewiew and Results from Paste" Advanced Cement Based Materials 5, 1997, p. 1-7.
4. Diamond S.: "Effect of two danish fly ashes on alkali content of pore solution of cement fly ash pastes", Cement and Concrete Research, 11, 1981, p. 383-390.
5. Chatterji S.: "Electrical double layer, ion transport and reactions in hardened cement paste", Cement and Concrete Research, 22, 1992, p. 774-782.
6. Chatterji S.: "A discussion of the papers <<Concentration dependence of diffusion and migration of chloride ions. Part I and 2>> by Luping Tang", Cement and Concrete Research, 30, 2000, p. 1005-1006.
7. Chatterji S.: "Colloid electrochemistry of saturated cement paste and some properties of cement based materials", Cement and Concrete Research, 28, 1998, 102-108.
8. Zhang T., Gjorv O. E.: „Diffusion behavior of chloride ions in concrete" Cement and Concrete Research, 26, 1996, p. 907-917.
9. Chatterji S.: "Transportation of ions through cement based materials. Part 3: experimental evidence for the basic equations and some important deductions", Cement and Concrete Research, 24, 1994, p. 1229-1236.

Recenzent: Dr hab. inż. Adam Zybura, prof. Politechniki Śląskiej