

Mariusz JAŚNIOK

ZASADY PRZEPROWADZANIA BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH SKORELOWANYCH Z TERMOMECHANICZNYM MODELEM REALKALIZACJI

Streszczenie. Przedstawiono opis procesu realkalizacji skarbonizowanego betonu według teorii ośrodka wieloskładnikowego. W modelu realkalizacji wyszczególniono równanie przepływu oraz wyrażenie na efektywny współczynnik dyfuzji zasadniczego składnika procesu. Opisano sposób odwzorowania roztworu porowego w betonie podczas realkalizacji do przeprowadzenia analiz chemicznych zasadniczych składników procesu. Podano sposób transformacji stężeń molowych składników na stężenia definiowane według teorii ośrodka wieloskładnikowego.

PRINCIPLES OF THE CONDUCTING EXPERIMENTAL RESEARCH CONNECTED WITH THE REALKALISATION THERMOMECHANICAL MODEL

Summary. Was shown the description of the carbonated concrete realkalisation process, according to multicomponent medium theory. In the model was specified the flow equation and the efficient diffusion coefficient expression. Was described pore water imaging method in concrete during realkalisation, for the conducting chemical analyses of the main process components. Was shown the method of transformation of the components molar concentrations into the concentrations defined according to multicomponent medium theory.

1. Wprowadzenie

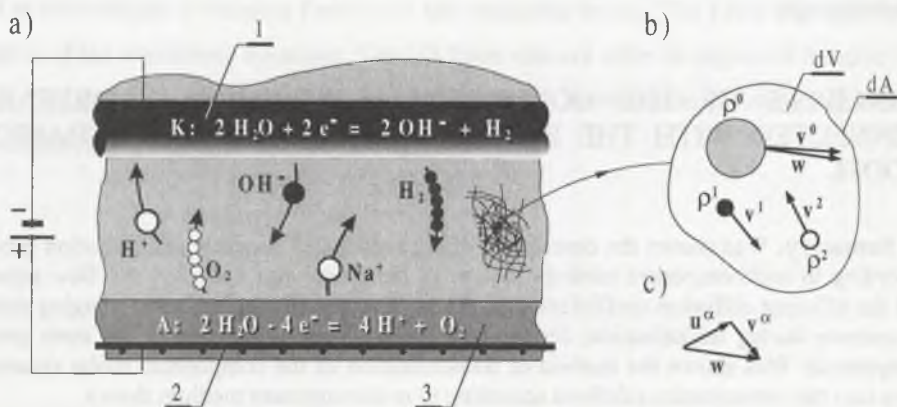
Zbudowany model teoretyczny elektrochemicznej realkalizacji skarbonizowanego betonu [1] według teorii ośrodka wieloskładnikowego wymaga doświadczalnej weryfikacji przyjętych założeń i uproszczeń. Przeprowadzenie badań eksperymentalnych realkalizacji powinno być ściśle skorelowane z tym modelem. Celem badań doświadczalnych jest określenie liczbowej wartości efektywnego współczynnika dyfuzji zasadniczego składnika procesu. Współczynnik ten jest parametrem materiałowym równania przepływu realkalizacji o formie zbliżonej do klasycznego równania dyfuzji.

W referacie przedstawiono założenia modelu realkalizacji, równanie przepływu i efektywny współczynnik dyfuzji. Sformułowano zasady wykonywania badań doświadczalnych po-

wiązanych z tym modelem. Zwrócono uwagę na sposób prawidłowego odwzorowywania cieczy porowej betonu oraz na konieczność transformacji oznaczanych chemicznie stężeń molarowych składników procesu na stężenia definiowane w teorii ośrodka wieloskładnikowego.

2. Termomechaniczny model procesu elektrochemicznej realkalizacji betonu

Teoretyczny opis procesu realkalizacji [1] przeprowadza się według teorii ośrodka wieloskładnikowego. Uwzględnia się tylko przemiany związane z jonami Na^+ i OH^- , natomiast pomija przegrupowania innych jonów. Stwardniały zaczyn cementowy wraz z kruszywem, porami i zaadsorbowaną na ściankach porów cieczą traktuje się jako inertny szkielet. Przyjęte założenia umożliwiają analizowanie procesu realkalizacji w ramach ośrodka dwuskładnikowego – por [1].



Rys.1. Model procesu realkalizacji: 1 – zbrojenie, 2 – siatka anodowa, 3 – elektrolit
Fig.1. Model of realkalisation process: 1 – reinforcement, 2 – anode mesh, 3 – electrolyte

Z poddawanego realkalizacji otulenia (rys. 1a) wydziela się dowolną cząstkę o objętości dV otoczoną powierzchnią dA (rys. 1b). Cząstka zawiera szkielet oraz dwa podstawowe składniki procesu. Szkielet uznaje się za dominujący składnik $\alpha = 0$, stanowiący naturalny punkt odniesienia przepływów jonów OH^- (składnik $\alpha = 1$) i jonów Na^+ (składnik $\alpha = 2$). Uwzględnia się gęstość masy ρ^α poszczególnych składników α oraz wektor prędkości całkowitej v^α , który rozdziela się na wektor prędkości środka ciężkości masy w i wektor prędkości dyfuzyjnej u^α (rys. 1c).

Dla każdego składnika formułuje się parcjalne równania bilansu masy i ładunku elektrycznego, a następnie definiując koncentracje

$$C^1 = \rho^1 / \rho, \quad C^2 = \rho^2 / \rho, \quad \rho = \rho^1 + \rho^2, \quad (1)$$

oraz uwzględniając zasadę zachowania masy i ładunku elektrycznego, po przekształceniach (por. [1]) uzyskuje się równanie

$$\rho(1+k) \frac{\partial C^1}{\partial t} = \text{div}(D_{\text{eff}} \text{grad} C^1) \quad (2)$$

odpowiadającej w przybliżeniu klasycznemu równaniu dyfuzji. Równanie (2) określa przepływ elektrodyfuzyjny jonów OH^- (składnika $\alpha = 1$) sprzężony z transportem jonów Na^+ (składnika $\alpha = 2$). W równaniu tym $k = \partial C^2 / \partial C^1$, natomiast t oznacza czas. Pod operatorem dywergencji występuje efektywny współczynnik dyfuzji – por. [1]. Stosując tzw. zadanie odwrotne równania przepływu (2), można wyznaczyć wyrażenie na efektywny współczynnik dyfuzji jonów wodorotlenowych

$$D_{\text{eff}} = \frac{1}{Q} = \frac{\bar{j}^1(a) \mathbf{n} \Delta t}{\left[\bar{C}^1(0) - \bar{C}^1(a) \right] \Delta t - \int_0^a Q_x \rho(1+k) \left[C^1(x, t + \Delta t) - C^1(x, t) \right] dx}, \quad (3)$$

które ujmuje mierzalne doświadczalnie parametry procesu realkalizacji – por. [1]. W wyrażeniu tym $\bar{j}^1(a)$ jest uśrednioną w czasie Δt wartością strumienia masy jonów wodorotlenowych przepływających przez płaszczyznę usytuowaną w odległości $x = a$, natomiast $\bar{C}^1(0)$ i $\bar{C}^1(a)$ są uśrednionymi w czasie Δt stężeniami jonów wodorotlenowych na płaszczyznach znajdujących się w miejscu $x = a$, $x = 0$ (patrz rys. 2). We wzorze (3) Q jest oporem dyfuzyjnym całego otulenia, Q_x jest oporem dyfuzyjnym warstwy betonu o grubości x , natomiast \mathbf{n} jest wektorem normalnym do powierzchni przepływu.

3. Sposób uzyskania parametrów materiałowych z badań doświadczalnych

W liczniku wyrażenia (3) na efektywny współczynnik dyfuzji występuje strumień masy jonów wodorotlenowych, który zgodnie z definicją można zapisać jako

$$\bar{j}^1(a) = \frac{\Delta m_{\text{OH}}}{A \cdot \Delta t} = \frac{m_{\text{OH}}(t_1) - m_{\text{OH}}(t_0)}{A \cdot (t_1 - t_0)}. \quad (4)$$

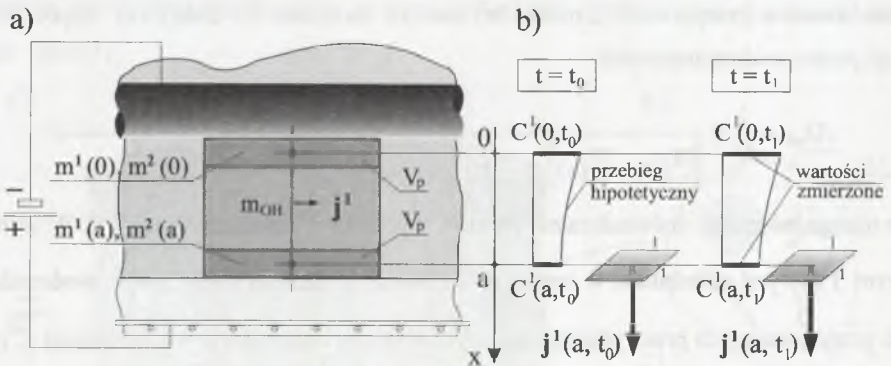
We wzorze (4) $m_{\text{OH}}(t_0)$ i $m_{\text{OH}}(t_1)$ oznaczają masy jonów OH^- w całej objętości warstwy modelowej betonu, w dwóch różnych okresach czasu, np. przed realkalizacją ($t = t_0$) oraz po wykonaniu zabiegu ($t = t_1$), natomiast A jest polem powierzchni przepływu.

W mianowniku wyrażenia (3) na efektywny współczynnik dyfuzji pierwszy składnik określa stacjonarną część przepływu jonów wodorotlenowych, natomiast składnik drugi – część niestacjonarną. W pierwszym składniku uśrednione w czasie stężenia jonów OH^- definiuje się jako

$$\begin{aligned}\bar{C}^1(0) &= 0,5 \cdot [C^1(x=0, t=t_0) + C^1(x=0, t=t_1)] , \\ \bar{C}^1(a) &= 0,5 \cdot [C^1(x=a, t=t_0) + C^1(x=a, t=t_1)] .\end{aligned}\quad (5)$$

Człon całkowy w drugim składniku mianownika wyrażenia (3) można jedynie oszacować przez liczbową symulację, przyjmując, że składnik ten stanowi ułamek składnika ujmującego część stacjonarną procesu.

Zasady przeprowadzania badań doświadczalnych realkalizacji ściśle skorelowanych z modelem teoretycznym procesu przedstawiono na rys. 2.



Rys.2. Zasady wykonania badań doświadczalnych: a) sposób pobrania próbek, b) stężenia brzegowe i strumienie masy jonów OH^-

Fig.2. Principles of the conducting research: a) sampling method, b) boundary concentrations and mass flux of OH^- ions

Z wyżej przeprowadzonej analizy wyrażenia na efektywny współczynnik dyfuzji jonów wodorotlenowych (3) wyłania się zakres oznaczeń chemicznych, umożliwiających wyznaczenie wartości liczbowej tego współczynnika. Do obliczenia masy jonów wodorotlenowych $m_{\text{OH}}(t_0)$ i $m_{\text{OH}}(t_1)$ potrzebne jest określenie ich gęstości masy $\rho_{\text{OH}} = \rho^1$ na brzegach warstwy modelowej, odpowiednio w chwili t_0 i t_1 . Do wyznaczenia stężenia C^1 zasadniczego składnika procesu realkalizacji (jon OH^-), zgodnie z definicją stężenia – wzór (1), konieczne jest dodatkowe oznaczenie gęstości masy jonów sodowych $\rho_{\text{Na}} = \rho^2$ – drugiego, zasadniczego składnika w dwuskładnikowym modelu realkalizacji.

Wyniki oznaczeń chemicznych stężeń molowych jonów wodorotlenowych i sodowych muszą być jednak przed zastosowaniem we wzorze (3) przetransformowane na gęstości masy

i stężenia składników definiowanych w teorii ośrodka wieloskładnikowego. Ponadto roztwór, w którym wykonane zostaną oznaczenia stężeń molowych tych składników, musi możliwie najdokładniej odwzorowywać ciecz porową w betonie poddanym procesowi realkalizacji. W kolejnych dwóch rozdziałach przedstawione zostaną sposoby rozwiązania tych problemów.

4. Stężenie w roztworach a gęstość masy składnika w modelu realkalizacji

Do opisu właściwości roztworów w chemii fizycznej stosuje się często stężenie molowe c , [2] określające liczbę moli (gramocząsteczek lub gramoatomów) substancji rozpuszczonej w 1 dm^3 roztworu [2]

$$c = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V}, \quad (6)$$

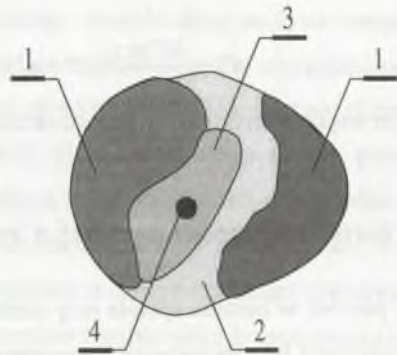
gdzie m oznacza masę substancji rozpuszczonej [g], M – jej masę cząsteczkową lub atomową, V – objętość roztworu [cm^3].

Natomiast w termomechanice ośrodka wieloskładnikowego definiuje się gęstość masy składnika α za pomocą wzoru

$$\rho^\alpha = \frac{m^\alpha}{V}, \quad (7)$$

gdzie m^α jest masą [g] składnika α w objętości V . W szczególności w betonie składniki α powodujące procesy elektrochemiczne są zawarte w cieczy znajdującej się w porach. Adaptacja opisów przemian zachodzących w roztworach (chemia fizyczna) do opisów w ramach termomechaniki ośrodka wieloskładnikowego wymaga ustalenia relacji między stężeniami molowymi c według wzoru (6) i gęstościami masy ρ^α według wzoru (7).

Z betonu wydziela się dowolną cząstkę (rys. 3) o objętości V , która zawiera: a) szkielet – 1 stanowiący fazę stałą, b) pory – 2 zawierające powietrze traktowane jako nieważkie, c) ciecz porową – 3 zaadsorbowaną na ściankach porów lub wypełniającą te pory, d) składniki α – 4 znajdujące się w cieczy porowej.



Rys.3. Wyodrębniona cząstka betonu – opis w tekście
Fig.3. Separated particle of concrete

Z technologii betonu wprowadza się określenie wilgotności betonu

$$w = m_c / m_b, \quad (8)$$

gdzie m_c – masa (ciężar) wilgoci zawartej w betonie, m_b – masa (ciężar) betonu w stanie suchym (wyprażonym do $105^\circ\text{C} \div 110^\circ\text{C}$). Ciężar objętościowy cieczy (wody) i suchego betonu

$$\gamma_c = \frac{m_c}{V_c} \Rightarrow m_c = \gamma_c V_c, \quad (9)$$

$$\gamma_b = \frac{m_b}{V_b} \Rightarrow m_b = \gamma_b V_b. \quad (10)$$

Wzory (9) i (10) podstawia się do (8) i oblicza objętość cieczy V_c w betonie o wilgotności w i objętości V ($V_c < V$)

$$w = \frac{\gamma_c V_c}{\gamma_b V_b} \Rightarrow V_c = w V \frac{\gamma_b}{\gamma_c}. \quad (11)$$

W nawiązaniu do rys. 3 γ_b oznacza ciężar objętościowy fazy stałej (szkieletu), V – objętość całej cząstki, γ_c – ciężar objętościowy cieczy porowej aproksymowany ciężarem wody.

We wzorze (6) zaczerpniętym z chemii fizycznej wprowadza się indeksy wyróżniające składniki α , akcentuje objętość cieczy V_c

$$c^\alpha = [\alpha] = \frac{m^\alpha}{M^\alpha \cdot V_c}, \quad \text{gdzie } V_c = \frac{V}{1000} \quad (12)$$

i podkreśla, że masa m^α [g] dotyczy składnika α zawartego w objętości V_c roztworu. Następnie podstawia się zależność (11)

$$c^\alpha = \frac{m^\alpha}{M^\alpha \cdot w V \frac{\gamma_b}{\gamma_c}} = \frac{m^\alpha}{V} \cdot \frac{\gamma_c}{M^\alpha w \gamma_b} = \rho^\alpha \frac{\gamma_c}{M^\alpha w \gamma_b} \quad (13)$$

i oblicza gęstość masy składnika α w cieczy porowej według modelu ośrodka wieloskładnikowego

$$\rho^\alpha = \frac{M^\alpha w \gamma_b}{\gamma_c} c^\alpha = a^\alpha c^\alpha, \quad \text{gdzie } a^\alpha = \frac{M^\alpha w \gamma_b}{\gamma_c} \quad (14)$$

jest stałym współczynnikiem dla danego składnika α .

5. Odwzorowanie cieczy porowej w realkalizowanym betonie

Ciecz porowa w betonie spełnia rolę elektrolitu dla stali zbrojeniowej i w konsekwencji sprzyja pasywacji lub depasywacji jej powierzchni. Ponadto czynniki zewnętrzne oddziałujące na beton (dwutlenek węgla, jony chlorkowe, proces realkalizacji itp.) wywołują zmiany składu chemicznego tej cieczy i mogą zwiększać lub zmniejszać jej agresywność korozyjną.

Dlatego też niezwykle ważna jest umiejętność prawidłowego odwzorowania takiej cieczy. Ma to szczególne znaczenie dla uzyskania wiarygodnych parametrów materiałowych opracowanego modelu teoretycznego procesu realkalizacji.

Istnieje wiele metod odwzorowywania cieczy porowej w betonie. Francuski badacz Lonquet z zespołem zapoczątkował metodę wyciskania fazy ciekłej z próbek zaczynów i zapraw [3]. Do tego celu wykonano specjalne urządzenie, które było w stanie wycisnąć kilka cm^3 roztworu porowego z próbki o masie 300 g pod ciśnieniem dochodzącym do 350 MPa [3]. Aparatura została zaprojektowana w taki sposób, aby uzyskany roztwór nie miał kontaktu z dwutlenkiem węgla. Metoda Lonqueta stosowana obecnie na całym świecie jest stale udoskonalana (ciśnienie do 550 MPa) [3]. Mankamentem metody jest dezintegracja betonu próbki w warunkach wysokich ciśnień (~550 MPa). Wówczas ciecz z porów jest filtrowana przez świeże przełamy zhydratyzowanych i niezhydratyzowanych obszarów próbek [3]. Ciśnienie może wpłynąć również na stopień rozpuszczalności jednej substancji w drugiej oraz szybkość reakcji chemicznych [3].

W podobny sposób do metody Lonqueta odwzorowywali ciecz porową Babuszkin i Mokrycka wyciskając z past twardniejących próbek na specjalnej prasie-filtrze elektrolitu porowy pod ciśnieniem 175 MPa [3]. Równocześnie prowadzono odciąganie filtratu przy ciśnieniu 1,33 Pa [3].

Moragues z zespołem zaproponował metodę kombinowaną, polegającą na przygotowaniu roztworów modelowych poprzez rozpuszczenie wodorotlenków i siarczanów wapnia, sodu i potasu w wodzie destylowanej [3]. Proporcje składników roztworu ustalano na podstawie wyników uzyskanych przez innych badaczy [3].

Metoda cieczy modelowej opracowana przez Wieczorka [3, 4] polega natomiast na próżniowym zateżaniu wyciągu wodnego ze zmielonego stwardniałego zaczynu cementowego, znajdującego się w kontakcie z fazą stałą, z której powstał. W metodzie uwzględniono, że porowata struktura betonu powoduje w zależności od wilgotności i temperatury okresowe nawilżanie lub obsychanie porów w tym materiale [3, 4]. W konsekwencji ciecz w porach betonu ulega okresowemu zateżeniu lub rozcieńczeniu, a wilgotność betonu odpowiednio zmniejsza się lub zwiększa [4]. Na skutek zateżania lub rozcieńczania zachodzą zmiany w składzie chemicznym elektrolitu (cieczy) w porach, związane z nowymi stanami równowagowymi współistnienia fazy stałej z fazą ciekłą [4]. Określonej wilgotności betonu odpowiada konkretny stosunek wody do stwardniałego zaczynu [4]. Kruszywo w założeniu jest materiałem inertnym [3].

6. Podsumowanie

W referacie przedstawiono zasady wykonywania badań doświadczalnych procesu elektrochemicznej realkalizacji skarbonizowanego betonu ściśle powiązane z modelem teoretycznym procesu według równań teorii ośrodka wieloskładnikowego. Podkreślono wielką wagę prawidłowego odwzorowywania środowiska ciekłego w realkalizowanym betonie podczas badań doświadczalnych oraz konieczność transformacji oznaczonych chemicznie stężeń molowych składników procesu na stężenia definiowane w teorii ośrodka wieloskładnikowego.

LITERATURA

1. Jaśniok M., Zybura A.: Analityczno-doświadczalny model realkalizacji skarbonizowanego betonu, XLVI Konferencja Naukowa KILiW PAN i KN PZITB „KRYNICA '2000”, Wrocław-Krynica, 17-22 września 2000 r. (przyjęty do druku).
2. Sobczyk L., Kisza A.: Chemia fizyczna dla przyrodników, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1977.
3. Wieczorek G.: Wpływ chlorków na korozję stali zbrojeniowej w betonie, Wydawnictwa Instytutu Techniki Budowlanej, Warszawa 1993.
4. Wieczorek G., Sokalska A.: Modelowanie ciekłego środowiska korozyjnego w betonach skażonych chlorkami, Ochrona przed Korozją – 5, 1977, s. 132-136.

Recenzent: Prof.dr hab.inż. Grzegorz Wieczorek

Abstract

Was shown the description of the carbonated concrete realkalisation process, according to multicomponent medium theory. In the model was specified the flow equation and the efficient diffusion coefficient expression for the main process component. Was described the pore water imaging method in concrete during realkalisation, for the conducting chemical analyses of the main process components. Was shown the method of transformation of the components molar concentrations into the concentrations defined according to multicomponent medium theory.