

Zofia SZWEDA\*  
Politechnika Śląska

## OSZACOWANIE WSPÓŁCZYNNIKA MIGRACJI JONÓW CHLORKOWYCH W BETONIE

**Streszczenie.** Przedstawiono analityczny opis procesu wnikania jonów chlorkowych do betonu z zastosowaniem równania Nernsta-Plancka. Na podstawie badań przeprowadzonych pod wpływem działania pola elektrycznego podjęto próbę oszacowania wartości współczynnika dyfuzji jonów chlorkowych wnikających do betonu.

### ESTIMATION OF THE MIGRATION FACTOR OF CHLORIDE IONS INSIDE CONCRETE

**Summary.** An analytic description of the process of chloride ions penetration inside concrete is presented with the use of Nernst - Planck equation. The diffusion coefficient of chloride ions inside concrete was estimated according to experiments where electric field was employed.

## 1. Wprowadzenie

Badania wnikania chlorków do betonu mają duże znaczenie dla prawidłowej oceny trwałości konstrukcji żelbetowych. Jony chlorkowe osiągając przy powierzchni zbrojenia stężenie graniczne  $C_g=0,4\%$  w stosunku do masy cementu stwarzają zagrożenie korozyjne wkładek [1]. Proces wnikania chlorków można opisać i prognozować na podstawie równań dyfuzji, po wcześniejszym doświadczalnym wyznaczeniu współczynnika dyfuzji. Jednak badanie współczynnika dyfuzji przysparza wielu problemów. Wieczorek [2] podkreśla, że migracja jonów  $Cl^-$  nie jest typowym procesem dyfuzyjnym, jak np. dyfuzja tlenu. Jony chlorkowe ulegają bowiem adsorpcji na powierzchni uwodnionych minerałów lub w porach oraz wchodzą w reakcje chemiczne z innymi kationami, znajdującymi się w cieczy porowej betonu. W wyniku adsorpcji jonów  $Ca^{2+}$  powierzchnie hydratów są naładowane dodatnio, tworząc elektryczną

\* Opiekun naukowy: Dr hab. inż. Adam Zybura, prof. Pol. Śląskiej

warstwę podwójną. Oddziaływania elektryczne powodują, że ujemnie naładowane jony chlorkowe mogą łatwiej dyfundować i wnikać do mikroporów (mniejszych od 2 nm), natomiast przepływ kationów jest utrudniony wskutek odpychania. Pomimo tak złożonych procesów fizycznych, chemicznych i elektrycznych przepływy jonów  $\text{Cl}^-$  w betonie najczęściej ujmuje się równaniami Ficka, określając tzw. pozorny współczynnik dyfuzji w przypadku warunków ustalonych oraz efektywny współczynnik dyfuzji w przypadku warunków nieustalonych - por. [1]. Dużą niedogodnością badań współczynnika dyfuzji jest bardzo długi czas trwania pomiarów. Z tego powodu opracowano przyspieszone metody określania właściwości dyfuzyjnych betonu, wspomagane działaniem pola elektrycznego [3, 4, 5]. Za granicą powszechnie stosowana jest metoda AASHTO [1], służąca do oceny przepuszczalności chlorków przez beton na podstawie pomiaru ładunku elektrycznego. Inne przyspieszone badania polegają na pomiarze przepływu jonów  $\text{Cl}^-$  w sposób podobny do komór dyfuzyjnych z dodatkowym wymuszeniem różnicą potencjałów.

Celem pracy jest oszacowanie współczynnika dyfuzji jonów chlorkowych w betonie na podstawie badań migracji wspomaganej polem elektrycznym. Współczynnik ten wyznaczono analizując równanie Nernsta-Plancka, a następnie zgodnie z wynikami własnych analiz chemicznych określono wartości liczbowe. W odróżnieniu od metody komór dyfuzyjnych stężenie chlorków określono bezpośrednio w betonie. W przyszłości, po udoskonaleniu metody badawczej, problem będzie rozwiązywany zgodnie z teorią dyfuzji wieloskładnikowej, natomiast współczynnik dyfuzji wyznaczony na podstawie zadania odwrotnego. Zagadnienie to ma duże znaczenie praktyczne, ponieważ umożliwia ocenę przepuszczalności chlorków przez beton wysokiej wytrzymałości oraz beton impregnowany środkami uszczelniającymi.

## 2. Analityczny opis procesu

Do opisu procesu wnikania jonów chlorkowych do betonu pod wpływem przyłożonego napięcia stosuje się równanie Nernsta-Plancka [3, 4, 5, 6]. Strumień masy jonów przepływający w roztworze wodnym elektrolitu pod wpływem działającego pola elektrycznego jest określony wyrażeniem

$$j^{\alpha}(x) = -D^{\alpha} \frac{\partial C^{\alpha}(x)}{\partial x} - \frac{z^{\alpha} F}{RT} \cdot D^{\alpha} \cdot C^{\alpha} \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} - C^{\alpha} \cdot v^{\alpha}(x), \quad \alpha = 1, 2, \quad (1)$$

gdzie  $C^{\alpha}(x)$  - stężenie jonów  $\alpha$  w punkcie o współrzędnej  $x$ ,  $z$  - wartościowość tego jonu,  $F$  - stała Faradaya,  $R$  - uniwersalna stała gazowa,  $T$  - temperatura absolutna,  $\varphi$  - potencjał pola

elektrycznego,  $v^\alpha(x)$  - prędkość jonów  $\alpha$  w wyniku konwekcji. Zgodnie z tym równaniem strumień jonów jest wynikiem dyfuzji, migracji pod wpływem pola elektrycznego i konwekcji [4, 7, 8]. Dyfuzję i konwekcję ze względu na ich niewielki wpływ w betonie pomija się [3, 4].

Składnik ujmujący wpływ pola elektrycznego w równaniu (1) wynika z uwzględnienia, że siła  $F^\alpha$  powstająca na skutek zmiany potencjału chemicznego  $\mu^\alpha$  działa na jon o ładunku elektrycznym  $Q^\alpha$ . Siła ta nadaje jonom prędkość  $v^\alpha$  wyrażoną wzorem [6]

$$v^\alpha = u^\alpha \cdot E = \frac{F^\alpha}{Q^\alpha} u^\alpha, \quad F^\alpha = -\frac{1}{N_A} \text{grad} \mu^\alpha, \quad (2)$$

gdzie  $u^\alpha$  - jest ruchliwością jonu  $\alpha$ , który porusza się w polu o natężeniu jednostkowym  $E=1$  (V/cm),  $N_A$  - liczbą Avogadro [7]. Ładunek elektryczny 1 mola jonów  $N_A Q^\alpha$  wyraża się za pośrednictwem stałej Faradaya  $F$  i wartościowości  $z^\alpha$  rozważanego jonu [6]

$$N_A Q^\alpha = F z^\alpha \quad (3)$$

oraz przyjmuje związek określający potencjał elektrochemiczny

$$\mu^\alpha = \mu_0^\alpha + RT \ln C_m^\alpha, \quad C_m^\alpha = \frac{C^\alpha}{M^\alpha}, \quad (4)$$

gdzie  $\mu_0^\alpha$  oznacza potencjał standardowy,  $C_m^\alpha$  - stężenie molowe,  $M^\alpha$  - masę atomową jonu,  $C^\alpha$  - stężenie objętościowe (gęstość masy) składnika  $\alpha$ . Uwzględniając zgodnie z definicją, że strumień masy składnika  $\alpha$  jest określony wzorem

$$j^\alpha = C^\alpha \cdot v^\alpha, \quad (5)$$

po podstawieniu zależności (2)+(4) uzyskuje się relację

$$j^\alpha = -\frac{u^\alpha}{F z^\alpha} RT \text{grad} C^\alpha, \quad (6)$$

formalnie zbliżoną do I prawa Ficka, w której przed gradientem stężenia występuje wyrażenie znane jako równanie Nernsta-Einsteina [6]

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

Równanie to opisuje współczynnik dyfuzji  $D^\alpha$  rozważanego jonu (składnika  $\alpha$ ) w roztworze elektrolitu znajdującym się w polu elektrycznym o natężeniu jednostkowym  $E = 1$  V/cm.

Według I prawa Faradaya można zapisać zależność między masą wydzieloną na elektrodzie  $\Delta m$  przez przepływający prąd elektryczny o natężeniu  $I$  w czasie  $\Delta t$ .

$$\Delta m = \frac{M}{zF} I \cdot \Delta t. \quad (8)$$

Zakłada się, że wydzielona masa odpowiada przepływającej przez elektrolit masie jonów. Odnosząc tę masę do powierzchni jednostkowej i jednostki czasu trwania przepływu, uzyskuje się zależność między strumieniem masy  $j^\alpha$  oraz gęstością prądu elektrycznego  $i^\alpha$  [6]

$$j^\alpha = \frac{M^\alpha}{z^\alpha F} i^\alpha. \quad (9)$$

Następnie zgodnie z prawem Ohma uwzględnia się zależność

$$i^\alpha = \sigma^\alpha \cdot E, \quad \sigma^\alpha = n^\alpha z^\alpha u^\alpha e^\alpha, \quad E = -\text{grad}\varphi, \quad (10)$$

gdzie  $\sigma^\alpha$  jest konduktywnością składnika  $\alpha$  w elektrolicie,  $\varphi$  - potencjałem pola elektrycznego,  $e^\alpha$  - ładunkiem elementarnym jonu  $\alpha$ , natomiast  $n^\alpha$  - liczbą cząstek  $\alpha$  w jednostce objętości określoną wzorem [6]

$$n^\alpha = \frac{C^\alpha}{M^\alpha} N_A. \quad (11)$$

Podstawiając wyrażenie (11) i (10) oraz przekształconą zależność (7) do wzoru (9), otrzymuje się ostateczną postać uproszczonego równania Nernsta - Plancka

$$j^\alpha \cong -\frac{z^\alpha F}{RT} D^\alpha C^\alpha \frac{\partial \varphi}{\partial x}. \quad (12)$$

Jak już wspomniano, występujący w tym równaniu współczynnik dyfuzji  $D^\alpha$  dotyczy migracji jonu w roztworze elektrolitu. W betonie ruchliwość jonów chlorkowych jest około 3÷4 razy mniejsza niż w cieczy [10]. Doświadczalnie stwierdzono, że przy zachowaniu szczególnych warunków badania współczynnik  $D^\alpha$  we wzorze (12) z wystarczającą w praktyce dokładnością odpowiada tzw. pozornemu współczynnikowi dyfuzji, wyznaczonemu metodą komór dyfuzyjnych w warunkach ustalonych [10]. W celu ograniczenia wpływów termicznych badania należy przeprowadzić przy napięciu około  $U \cong 15V$ , natomiast przepływ jonów  $Cl^-$  powinien odbywać się przez ciekłą próbkę betonu ułatwiającą ustalenie się strumienia masy. Uwzględniając wskaźnik  $\alpha=1$  jonów  $Cl^-$ , strumień masy  $j^1$  określa się na podstawie przyrostu masy  $\Delta m^1$  jonów  $Cl^-$  w roztworze jednej z komór dyfuzyjnych

$$j^1 = \frac{\Delta m^1}{A \cdot \Delta t}. \quad (13)$$

Przy podanych założeniach na podstawie równania (12) można określić współczynnik dyfuzji

$$D^1 = \frac{RT}{z^1 F C^1 U}, \quad \frac{\partial E}{\partial x} \cong \frac{U}{l}, \quad (14)$$

gdzie  $U$  jest różnicą potencjału na grubości  $l$  próbki.

W metodzie dopasowania krzywej elektrodyfuzję chlorków określa się drugim prawem Ficka z uwzględnieniem stałej  $\frac{z^1FU}{RT}$  odwzorowującej przyspieszające działanie pola elektrycznego [3]

$$\frac{\partial C^1}{\partial t} = \frac{z^1FU}{RT} D^1 \left( \frac{\partial^2 C^1}{\partial x^2} \right). \quad (15)$$

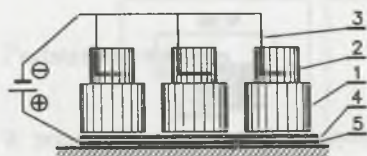
Przyjmując warunki początkowo - brzegowe:

$$\begin{aligned} C^1(x) &= C_0^1, & x &= 0, & t > 0, \\ C^1(x) &= 0, & x &> 0, & t = 0, \end{aligned} \quad (16)$$

otrzymuje się rozwiązanie

$$C^1(x) = C_0^1 \cdot \operatorname{erf} \frac{x}{2 \sqrt{\frac{Fz^1U}{RT} \cdot D^1 \cdot t}} \quad (17)$$

### 3. Przebieg i wyniki badań doświadczalnych



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego  
Fig. 1. Arrangement for migration test

Przyspieszone badania współczynnika dyfuzji jonów  $Cl^-$  przeprowadzono na stanowisku badawczym przedstawionym na rys.1. Próbkę betonową 1 o kształcie walców o średnicy 100 mm i wysokości 75 mm wykonano z betonu klasy B15. Powierzchnie boczne próbek zostały zaizolowane

żywicą epoksydową w celu zapewnienia jednokierunkowego przepływu jonów chlorkowych. Na górnej powierzchni szczelnie przymocowano zbiornik 2 o średnicy i wysokości 70 mm zawierający 0,5M roztwór NaCl oraz katodę 3 ze stali nierdzewnej. Próbkę zostały ustawione na wilgotnym filcu 4 oraz na anodzie 5 wykonanej również ze stali nierdzewnej. Układ podłączono do źródła prądu o napięciu  $U=18$  V na okres 24 godzin. Temperatura roztworów była stała i wynosiła  $20^{\circ}C$ . Po elektrodyfuzji wyznaczono rozkład jonów chlorkowych, pobierając z każdej próbki przy użyciu urządzenia Profile Grinding Kit rozdrobniony beton warstwami o grubości 2 mm. Aby uzyskać potrzebną do badań chemicznych masę materiału, połączono rozdrobniony beton uzyskany z odpowiednich warstw badanej serii 3 próbek. Pobrano także rozdrobniony materiał z 3 próbek wykonanych z tego samego betonu nie poddanych działaniu chlorków. Z rozdrobnionego betonu chlorek ekstrahowano wodą destylowaną. Roztwory poddano analizie chemicznej metodą miareczkowania argentometrycznego według Mohra na podstawie normy [9].

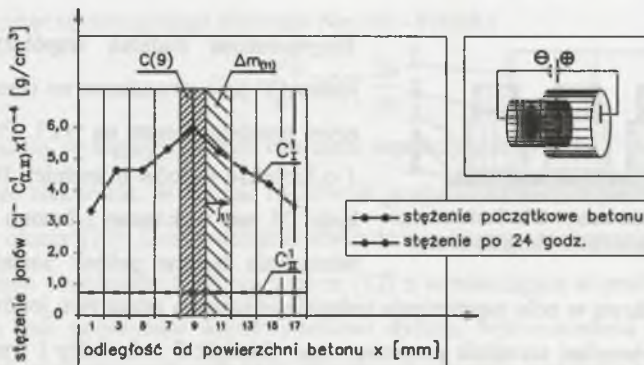
W tabelicy 1 przedstawiono wyniki analiz chemicznych badanych próbek. Podano stężenia  $C_I^I$  chlorków w próbkach serii SI poddanych działaniu pola elektrycznego oraz  $C_{II}^I$  w próbkach świadkach. Uwzględniając, że stężenia chlorków w próbkach świadkach stanowią naturalne tło, określono stężenie chlorków wnikaających w beton na skutek elektromigracji  $C^I = C_I^I - C_{II}^I$ . Stężenie  $C^I$  odpowiada masie jonów  $Cl^-$  w jednostce objętości betonu.

Tabela 1

Wartości stężeń chlorków oraz współczynnika dyfuzji betonu

Współrzędna x [mm]	1	3	5	7	9	11	13	15	17
$C_I^I \cdot 10^{-4}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	3,35	4,64	4,64	5,31	5,98	5,23	4,64	4,19	2,90
$C_{II}^I \cdot 10^{-4}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59
$(C_I^I - C_{II}^I) \cdot 10^{-4}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	2,76	4,05	4,05	4,72	5,39	4,64	4,05	3,6	2,31
$D^I \cdot 10^{-10}$ [cm <sup>2</sup> /s]	-	-	-	-	-	5,59	5,67	5,77	4,17

Ujęte w tabelicy 1 wyniki przedstawiono graficznie na rys. 2.



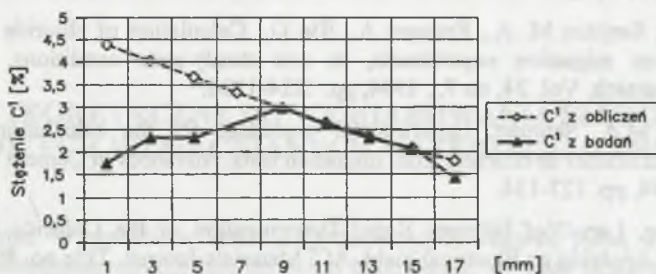
Rys. 2. Wykres rozkładu stężenia chlorków w betonie

Fig. 2. Diagram of chloride concentration distribution in concrete

Na podstawie wzoru (14) oszacowano wartość współczynnika dyfuzji w przedziale płaszczyzn 9 i 17 mm. Poszczególne warstwy, w których określano masę chlorków oraz ich gęstości masy, sprowadzono do obliczeniowych płaszczyzn położonych w środku geometrycznym danej warstwy. Obliczając na podstawie rozkładów stężeń z rys. 2 zmiany masy  $\Delta m^I$  w ustalonym przekroju, można wyznaczyć strumień masy według wzoru (13). Stężenie  $C^I$  ujmowane we wzorze (14) odpowiadało stężeniu występującemu w warstwie poprzedzającej analizowaną płaszczyznę. Obliczone współczynniki dyfuzji w poszczególnych płaszczyznach zestawiono w tabelicy 1.

Dodatkowo współczynnik dyfuzji określono metodą „dopasowania krzywej” na podstawie wzoru (16). Przyjmując hipotetyczny przebieg wykresu stężeń w części skrajnej, linią przery-

waną oszacowano wartość stężenia brzegowego  $C_0^1=4,7\%$ , a następnie wyznaczono wartość współczynnika  $D^1=3,20 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Na rys. 3 zaprezentowano interpretację graficzną krzywej porównaną z krzywą przedstawiającą pomierzone stężenia chlorków w poszczególnych warstwach betonu wyrażone jako stosunek masy chlorków do masy cementu.



Rys. 3. Aproksymacja krzywej rozkładu wg wzoru (18) na podstawie pomierzonych stężeń w serii SI  
Fig. 3. Approximation curve of concentration distribution according to formula (18) with the help of measured values in SI series

#### 4. Podsumowanie

W przyspieszonych badaniach dyfuzji jonów chlorku w betonie do opisu współczynnika dyfuzji najczęściej stosuje się równanie Nernsta-Plancka. Jednak wyznaczony z tego równania współczynnik dyfuzji jest słuszny w roztworach elektrolitów będących pod wpływem pola elektrycznego o natężeniu jednostkowym. Natomiast w szczególnych warunkach badania metodą komór dyfuzyjnych przyjmuje się, że dość dobrze odpowiada on współczynnikowi dyfuzji jonów  $\text{Cl}^-$  w betonie. Analiza równania Nernsta-Plancka uświadomiła różnicę przebiegu procesów w obu ośrodkach oraz występujące w metodzie badawczej założenia. W przeprowadzonych badaniach starano się pominąć niedoskonałości metody komór dyfuzyjnych pośredniego wyznaczania stężeń chlorków na podstawie badania roztworów, do których następuje przepływ. Stężenia chlorków wyznaczono bezpośrednio w betonie, natomiast współczynnik dyfuzji obliczono ze wzoru wyprowadzonego z równania Nernsta-Plancka lub dopasowania teoretycznej krzywej rozkładu chlorków do wyników badań. Uzyskane różnice wartości wskazują na uproszczony charakter opisu wnikaających jonów z nieuwzględnienia specyficznej budowy kapilarnoporowatej betonu oraz wieloskładnikowego charakteru cieczy porowej. Dlatego konieczne jest uściślenie teoretycznego rozwiązania ujmującego strukturę ośrodka zbliżoną do rzeczywistej.

## LITERATURA

1. Ściślewski Z.: Trwałość konstrukcji żelbetowych. Prace naukowe ITB. Seria: Monografie, Warszawa 1995.
2. Wieczorek G.: Wpływ chlorków na korozję stali zbrojeniowej w betonie. Wydawnictwo ITB, Warszawa 1993.
3. Andrade C., Sanjuán M. A., Recuero A., Río O.: Calculation of chloride diffusivity in concrete from migration experiments, in non steady-state conditions. Cement and Concrete Research. Vol. 24, no 7, , 1994, pp. 1214-1228.
4. C.Andrade, M.A. Sanjuán: Experimental procedure for the calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from migration tests. Advances in Cement Research, No. 23, ,July 1994, pp. 127-134.
5. Tang Luping, Lars-Olof Nilsson: Rapid Determination of the Chloride Diffusivity in Concrete by Applying an Electrical Field. ACI Materials Journal. Title no. 89-M6, 1992.
6. Černý R., Rovnaníková P.: Transport processes in concrete. Spon Press, London and New York 2002.
7. Kiszka A.: Elektrochemia. Jonika. Wykłady z chemii fizycznej. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne. Warszawa. 2000.
8. Kiszka A.: Elektrochemia. Elektrodyka. Wykłady z chemii fizycznej. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne. Warszawa. 2001.
9. PN-ISO 9297: Oznaczanie chlorków. Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra).
10. Chatterji S.: Transportation of Ions Trough Cement Based Materials. Part 1. Fundamental equation and Basic Measurment Techniques. Cement and Concrete Research. Vol. 24, no 5, 1994.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Jan Kubik