

Zofia SZWEDA*

Politechnika Śląska, Gliwice

OKREŚLENIE PRZEPUSZCZALNOŚCI CHLORKÓW PRZEZ BETON NA PODSTAWIE BADAŃ W POLU ELEKTRYCZNYM

Streszczenie. W pracy porównano wartości współczynnika dyfuzji chlorków wyznaczonych dotychczas stosowanymi metodami. Analizowano wyniki własnych badań doświadczalnych pod wpływem sił pola elektrycznego oraz w warunkach dyfuzji naturalnej.

DETERMINATION RESISTANCE OF CHLORIDE IONS THROUGH CONCRETE BASED ON EXPERIMENTS WITH ELECTRIC FIELD

Summary. In this work the results of chloride diffusion's coefficient in accordance to the commonly used methods was compared. The analysis my results of experiments with the use of electric field and naturally diffusion.

1. Wprowadzenie

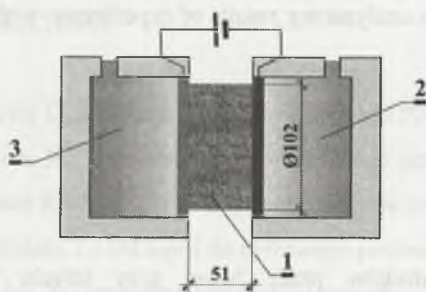
Przyspieszone badania przenikalności chlorków przez beton przy użyciu pola elektrycznego zostały wykonane po raz pierwszy przez Whitinga [1] i następnie przyjęte w normie AASHTO T277 [2, 3, 4] i ASTM C1202-97 [5] jako test rutynowy. Metody te mają jednak trzy podstawowe wady [3]. Podczas badania mierzony jest całkowity prąd przepływający przez próbkę, a nie tylko prąd związany z przepływem chlorków. Większość ładunku przenoszona jest przez jony wodorotlenowe OH^- ze względu na ich prawie dwukrotnie większą ruchliwość niż jonów chlorkowych [6]. Pomiar natężenia prądu przeprowadza się od początku eksperymentu, co powoduje, że chlorki, reagując ze składnikami cementu, nie spełniają warunku przepływu ustalonego. Duży spadek napięcia

* Opiekun naukowy: Dr hab. inż. Adam Zybura, prof. w Politechnice Śląskiej

(60 V) i wydzielanie siê znacznej iloœci ciepła wp³ywa na zmianê szybkoœci przep³ywu chlorków [3]. Na podstawie procedur okreœlonych w normach [2, 5] przeprowadzono wiele badañ, wprowadzaj¹c pewne modyfikacje ich przebiegu. W wiêkszoœci badañ wspólczynnik dyfuzji okreœlano na podstawie zale¿noœci elektrochemicznych oraz równania Nernsta-Plancka, którego omówienie zamieszczono w pracy [7].

Celem pracy jest porównanie wartoœci wspólczynnika dyfuzji chlorków wyznaczonych dotychczas stosowanymi metodami na podstawie wyników w³asnych badañ doœwiadczalnych przeprowadzanych pod wp³ywem dzia³ania si³ pola elektrycznego oraz w warunkach dyfuzji naturalnej. W badaniach uwzglêdniono dwie wartoœci wskaźnika w/c oraz zróżnicowany czas trwania przep³ywu – 1, 3, 7 dób pod wp³ywem pola elektrycznego oraz 1 i 0,5 roku przy dyfuzji.

2. Metody stosowane do okreœlania odpornoœci betonu na wnikanie jonów chlorkowych

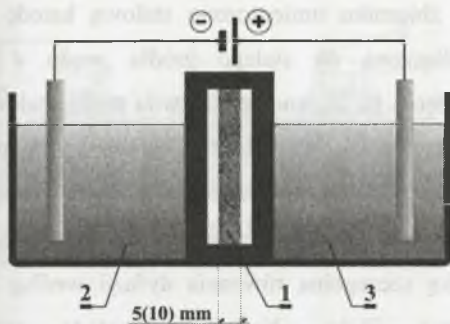


Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego w metodzie AASHTO T 277 i ASTM C 1202-97 [2, 5]

Fig. 1. Arrangement for migration test in method AASHTO T 277 and ASTM C 1202-97 [2, 5]

Powszechnie stosowane s¹ metody AASHTO T 277 [2] i ASTM C 1202-97 [5], polegaj¹ce na pomiarze ładunku elektrycznego przep³ywaj¹cego przez beton pod wp³ywem przy³o¿onego napiêcia 60 V w czasie 6. godzin – rys. 1. Badania przeprowadza siê na wa³kach 1 umieszczanych miêdzy pojemnikiem 2 z 3% roztworem NaCl i pojemnikiem 3 z 0,3 N roztworem Na(OH).

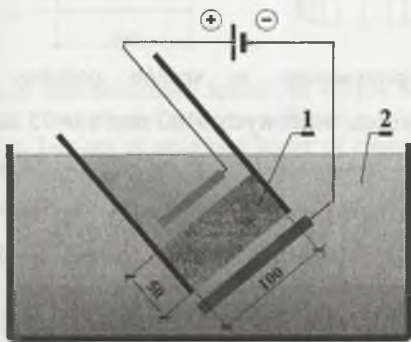
Zgodnie z norm¹ [5] przepuszczalnoœæ chlorków przez beton ocenia siê w zale¿noœci od wielkoœci przep³ywaj¹cego ładunku; gdy $Q > 4000$ C – przepuszczalnoœæ du¿a ($w/c=0,6$), $Q=2000-4000$ C – œrednia ($w/c=0,4-0,5$), $Q=1000-2000$ C – ma³a ($w/c < 0,4$), $Q=100-1000$ C – bardzo ma³a (betony modyfikowane lateksem i wewnêtrznie uszczelniane, $Q < 100$ C – nieznaczna (beton impregnowany polimerami i polimerobetonem) [5].



Rys. 2. Schemat stanowiska w badaniu migracyjnym

Fig. 2. Arrangement for migration test

Wartość współczynnika dyfuzji wyznacza się na podstawie równania Nernsta-Plancka z pominięciem części dyfuzyjnej i konwekcji lub według równania Nernsta-Einsteina. [8, 9].



Rys. 3. Schemat stanowiska badawczego w warunkach niestabilnych

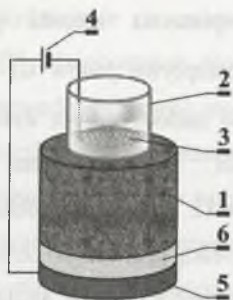
Fig. 3. Arrangement for migration test in non steady state

wapiennej $\text{Ca}(\text{OH})_2$ z dodatkiem 3% NaCl 2. Do elektrod przyłożono potencjał 30 V. Po zakończeniu migracji przeprowadzono pomiar głębokości wnikażącego chlorku metodą kolorymetryczną. Przyjmując pionowy rozkład stężenia chlorków, określono współczynnik dyfuzji metodą dopasowania teoretycznej krzywej rozkładu chlorków do wyników badań [10].

Metodę dopasowania krzywej rozkładu do wyznaczonej koncentracji chlorków w próbce poddanej elektrodyfuzji zastosowano w badaniach [11]. Badanie przeprowadzono według rys. 4 na walcach 1 $\varnothing 110$ mm i $h=135$ mm. W górnej części elementu znajdował się zbiornik 2 wypełniony roztworem 0,5 M NaCl .

Inna przyspieszona metoda polega na pomiarze przepływu jonów Cl^- w sposób podobny do metody komór dyfuzyjnych z dodatkowym wymuszeniem różnicą potencjałów 12 V - rys. 2. Próbką betonowa 1 ma niewielką grubość w celu szybkiego ustalenia przepływu. Jako anodit 2 stosuje się wodę destylowaną, jako katodit 3 0,5 M roztwór NaCl . Podczas badań mierzy się zmianę koncentracji Cl^- w anodzie i

W przedstawionych metodach głównym założeniem jest zachowanie ustalonego przepływu, co ma wpływ na stosowanie bardzo cienkiej próbki. Ponieważ dyfuzja w konstrukcji z betonu odbywa się przy niustalonym przepływie, więc w wykonywanych badaniach przepływ analizuje się także zgodnie z II prawem Ficka. Schemat jednego z tych badań przedstawiono na rys. 3. Elementy walcowe 1 zanurzono w roztworze nasyconej wody



Rys. 4. Schemat stanowiska badawczego w metodzie dopasowania krzywej [11]

Fig. 4. Arrangement for migration test in method of curve estimation [11]

W zbiorniku umieszczono stalową katodę 3 podłączoną do stałego źródła prądu 4 o napięciu 12 V. Anodę stanowiła siatka stalowa 5 przyłożona od spodu elementu pod wilgotną gąbką 6. Badanie trwało 24 lub 100 godzin. Uzyskane wyniki określono funkcją stanowiącą całkę szczególną równania dyfuzji według II prawa Ficka. Następnie metodą prób wyznaczono wartość współczynnika dyfuzji D_{dop} [11].

3. Zakres i przebieg badań

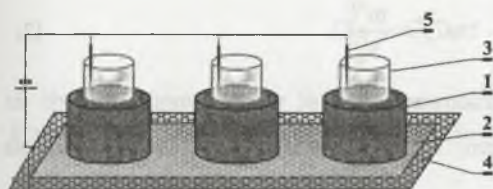
Badania własne wnikania chlorków przeprowadzono w sposób podobny do przedstawionego w pracy [11]. Zastosowano 12 próbek walcowych $\varnothing 100$ mm i $h=75$ mm z betonu B 15 o $w/c=0,5$ oraz wykonanych z tego samego betonu 6 próbek $\varnothing 100$ mm i $h=50$ mm. Badaniom poddano także 6 próbek $\varnothing 100$ mm i $h=50$ mm z betonu B 15 o $w/c=0,6$. Utworzono 8 serii składających się każdorazowo z 3 próbek. Sześć serii próbek poddano działaniu pola elektrycznego przy stałym napięciu $U=18$ V przez 24 godz., 3 i 7 dni. Na pozostałych seriach próbek przeprowadzono badania dyfuzyjne przez okres 0,5 i 1 roku. Charakterystykę próbek i czas trwania badań przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Charakterystyka próbek i czas trwania badań

Nazwa serii	Migracja w polu elektrycznym						Dyfuzja	
	1	2	3	4	5	6	7	8
h [mm]	75	75	50	50	50	50	75	75
w/c	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5
t [dni]	1	7	1	7	1	3	180	360

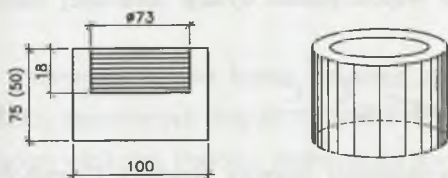
Zastosowano układ elektryczny według rys. 5. Jednocześnie badano po trzy elementy 1 ustawiane na gąbce 2 umieszczanej w zbiorniku wypełnionym wodą destylowaną do wysokości około 2 cm. Górne zbiorniki 3 zamocowane szczelnie do próbek były wypełnione roztworem 0,5 M NaCl.



Rys. 5. Schemat stanowiska badawczego
Fig. 5. Arrangement for migration test

Podczas badań dokonywano pomiaru natężenia prądu przez pierwszych 6 godz. regularnie co 0,5 godz., a następnie co kilka godzin. Anodę 4 i katodę 5 wykonano ze stali nierdzewnej. Ponieważ w pierwszych czterech seriach wystąpiła dość duża korozja anody i towarzyszący jej spadek natężenia prądu, w następnych seriach zastosowano elektrodę z tytanu platynowanego. Po osuszeniu próbek pobrano warstwami rozdrobniony beton z 9. warstw grubości 2 mm i średnicy 73 mm

– rys. 6. Z każdej warstwy otrzymano ok.18 g materiału. Po połączeniu materiału z



Rys. 6. Rozmieszczenie ściarych warstw betonu na grubości elementu próbnego
Fig. 6. Lay-out of crumbled layers of concrete in the thickness of the experiment's element

odpowiadających sobie warstw 3. próbek jednej serii dodano wodę destylowaną w proporcji 1:1. Po 24. godzinach roztwór przesączono do kolby ssawkowej, otrzymując około 45 cm³ cieczy. Następnie po kolejnych 24. godz. powtórzono sączenie i na podstawie [12] określano masę chlorku rozpuszczonego w roztworze.

4. Wyniki badań i ich analiza

Na podstawie wyników przeprowadzonych w 30- minutowych odstępach czasu pomiarów natężenia I prądu określono zgodnie z [2, 5] ładunek elektryczny Q przepływający przez próbkę:

$$\bar{Q} = 900(I_0 + 2I_{n-30} + \dots + I_{360}), \quad n=1,2,\dots,11, \quad (1)$$

z uwzględnieniem mniejszej wartości przyłożonego napięcia oraz zastosowanych w badaniu typów roztworów anolitu i katolitu. W próbkach serii 3 i 5 otrzymano średnie wartości $\bar{Q}_3=4544$ C oraz $\bar{Q}_5=4597$ C, które wg norm [2, 5] klasyfikują badane betony do grupy o dużej przepuszczalności. W wyniku analiz chemicznych otrzymano stężenie c^{Cl} , będące masą chlorku m^{Cl} rozpuszczonego w 1 dm³ roztworu [12]. Następnie określono masę chlorków m^{Cl} rozpuszczoną w objętości V_c uzyskanego z przesączania roztworu i odniesiono ją do objętości V_b krążka wyodrębnionego z próbki, otrzymując stężenie objętościowe chlorku C^{Cl} w betonie:

$$m^{Cl} = \frac{c^{Cl} \cdot V_c}{1000}, \quad C^{Cl} = \frac{m^{Cl}}{V_b} \quad (2)$$

Stosując rozwiązanie podane w pracy [9], oszacowano wartość współczynnika dyfuzji na podstawie stężeń chlorków w próbkach serii 1, 3 i 5 poddawanych działaniu pola elektrycznego

$$D_{N-P} = \frac{RT}{zF} \frac{j_l}{C^{Cl}U}, \quad \frac{\partial E}{\partial x} \cong \frac{U}{l} \quad (3)$$

gdzie C^{Cl} jest stężeniem objętościowym jonów na głębokości x , z - ładunkiem elektrycznym jonu, F - stałą Faradaya, R - uniwersalną stałą gazową, T - temperaturą absolutną, E - potencjałem pola elektrycznego, U - różnicą potencjału na długości l , j - strumieniem masy jonów chlorkowych. Określono także wartości współczynnika dyfuzji naturalnej według I prawa Ficka (4) w próbkach serii 7 i 8

$$j = -D \text{grad} C^{Cl}, \quad \text{grad} C^{Cl} \cong \frac{C' - C''}{l'} \quad (4)$$

gdzie C' i C'' są stężeniami na brzegach wydzielonej warstwy (krążka), l' grubością warstwy. Wyniki obliczeń stężenia jonów chlorkowych w betonie oraz obliczonych na podstawie wzorów (3) i (4) współczynników dyfuzji zestawiono w tabelicy 2.

Tabela 2

Wyniki badań stężenia chlorku w betonie i wartości obliczonego współczynnika dyfuzji

Głębokość [mm]	Seria											
	Stężenie chlorku $C^{Cl} \cdot 10^{-4}$ [g/cm ³]								Współczynnik dyfuzji $D \cdot 10^{-10}$ [cm ² /s]			
	Pole elektryczne				Dyfuzja				Pole elektryczne- wzór - (3)			Dyfuzja- wzór - (4)
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	3	5	7 i 8
1	39,67	19,35	47,85	7,20	161,38	107,50	37,73	139,45	-	-	-	74
3	15,47	11,20	28,67	4,92	62,97	45,18	33,52	72,53	2,6	3,8	2,5	372
5	12,02	9,44	16,13	7,79	28,22	13,52	30,68	69,90	4,8	3,5	2,9	69
7	11,87	9,38	12,46	7,73	16,52	13,52	22,65	48,82	6,1	4,8	3,7	207
9	9,52	9,35	10,93	8,25	14,80	13,52	18,97	46,01	4,9	5,4	5,6	389
11	8,83	8,90	8,15	8,90	14,10	14,84	18,19	43,20	5,5	4,5	5,9	960
13	8,16	8,30	7,26	7,65	13,25	18,63	17,56	42,50	5,6	5,3	5,8	74
15	8,01	7,29	7,08	7,94	12,39	20,77	15,77	41,27	5,9	5,8	5,8	372
17	7,38	7,20	6,90	10,26	12,04	22,42	14,32	37,41	2,6	3,8	2,9	69

Analizując teoretyczne wykresy stężeń chlorków w półprzestrzeni oraz określone doświadczalnie rozkłady stężeń, oszacowano wartość współczynnika dyfuzji według zależności [11].

$$C(x) = C_0 \cdot \operatorname{erf} \frac{x}{2 \sqrt{\frac{FzU}{RT} \cdot D_{\text{dop}} \cdot t}} \quad (5)$$

Przy stałej wartości wyrażenia $FzU/RT=712,9$ w badaniach migracyjnych otrzymano współczynnik dyfuzji odpowiednio:

$$D_{\text{dop1}}=5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}, \quad D_{\text{dop3}}=6,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}, \quad D_{\text{dop5}}=4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Natomiast po przyjęciu w badaniach naturalnej dyfuzji $FzU/RT=1$ otrzymano:

$$D_{\text{dop7}}=5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}, \quad D_{\text{dop8}}=2,9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

5. Podsumowanie

Otrzymane wyniki badań wskazują, że wartości współczynnika dyfuzji otrzymywane według stosowanych dotychczas metod różnią się od siebie nie tylko wartościami, ale nawet rzędem wielkości. Podobne rozbieżności stwierdzono także w innych badaniach.

W pracy [9] na podstawie pomiarów stężenia chlorków w anodzie wyznaczono wartości współczynnika dyfuzji $D_{N-P}=1,9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ według wzoru (3) oraz $D_{N-E}=0,09 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, zgodnie z równaniem Nernsta – Einsteina, a także $D_{\text{nat}}=7,9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ w badaniach dyfuzji naturalnej. Według [11] wartości współczynnika wyznaczone metodą dopasowania krzywej rozkładu stężeń podczas badań w polu elektrycznym wyniosły $D_{\text{dop}}=2,37 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, a przy naturalnej dyfuzji $D_{\text{dop}}=8,1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Obliczenia przeprowadzone według wzoru (3) doprowadziły do wyniku $D_{N-P}=0,53 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, natomiast z równania Nernsta – Einsteina do $D_{N-E}=0,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ [11].

Autorzy [11] większą wartość współczynnika dyfuzji naturalnej wyjaśniają różnicą pomiędzy ilością chlorku związanego w obu badaniach oraz możliwością pojawienia się efektu elektroosmozy podczas działania pola elektrycznego. Elektroosmoza mogłaby powodować ruch chlorków w przeciwnym kierunku. Jednak teoretycznie wyklucza się elektroosmozę ze względu na wysoką koncentrację cieczy porowej ($>0,1M$). Dodatkowo jony chlorkowe mogą łączyć się w związki z wapniem, tworząc cząsteczki CaCl_2 , które są elektrycznie obojętne. Cząsteczki te nie poruszają się w polu elektrycznym, natomiast podlegając dyfuzji przemieszczają się swobodnie w kierunku niższej koncentracji.

Różnice w wartościach współczynnika dyfuzji otrzymywane na podstawie zmieniających się w czasie stężeń chlorków wskazują, że do opisu i analizy procesu w przyszłości należy zastosować zadanie odwrotne do równania dyfuzji, które umożliwi przeprowadzenie uzasadnionych teoretycznie uśrednień – por. [13].

LITERATURA

1. Whiting D.: Rapid determination of the Chloride Permeability of Concrete. Report No. Fhwa/RD-81/119, Portland Cement Association, NTS B No. 82140724, Aug. 1981.
2. Standard Method of Test for Rapid Determination of the Chloride Permeability of Concrete. AASHTO T 277-83, American Association of State Highway and Transportation Officials. Washington D.C. 1983.
3. Ściślewski Z.: Trwałość konstrukcji żelbetowych. Prace naukowe ITB. Seria: Monografie, Warszawa 1995.
4. Stanisz K. D., Horton R. D., Thomas M. D. A.: Testing the Chloride Penetration Resistance of : A Literature Review. FHWA Contract DTFH61-97-R-00022 "Prediction of Chloride Penetration in Concrete". University of Toronto, Ontario, Canada.
5. Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration. ASTM C 1202 - 91 American Society for Testing and Materials, Philadelphia 1991.
6. Kiszka A.: Elektrochemia. I Jonika. Wykłady z chemii fizycznej, WNT, Warszawa 2000.
7. Szweda Z.: Oszacowanie współczynnika migracji jonów chlorkowych w betonie. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej. Budownictwo z.102. Gliwice 2004.
8. Andrade C., Sanjuán M.A.: Experimental procedure for the calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from migration tests. Advances in Cement Research, No. 23, 127-134, July 1994.
9. Andrade C.: Calculation of Chloride Diffusion Coefficients in Concrete From Ionic Migration Measurements. Cement and Concrete Research, vol. 23/1993.
10. 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.
11. 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, p. 1214-1228, 1994.
12. PN-ISO 9297: Oznaczanie chlorków. Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako składnika (metoda Mohra).
13. Zybura A.: Zabezpieczenie konstrukcji żelbetowych metodami elektrochemicznymi, Monografia, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2003.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Jan Kubik