

Zofia SZWEDA\*  
Politechnika Śląska

## OKREŚLENIE ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY WSPÓŁCZYNNIKIEM DYFUZJI NATURALNEJ I ELEKTRODYFUZJI CHLORKÓW

**Streszczenie.** W artykule wyznaczono wartości współczynników dyfuzji chlorków, stosując zadanie odwrotne równania dyfuzji. Określono zależność pomiędzy współczynnikiem wyznaczonym w betonie pod wpływem sił pola elektrycznego a współczynnikiem wyznaczonym w warunkach dyfuzji naturalnej.

## DETERMINATION OF THE RELATIONSHIP BETWEEN NATURAL AND MIGRATION CHLORIDE DIFFUSION'S COEFFICIENT

**Summary.** In this work there were determined the results of chloride diffusion's coefficient in accordance with the inverse problem methods. There was indicated the relationship between coefficient determined in concrete with the use of electric field and in the condition of natural diffusion.

### 1. Wprowadzenie

Otrzymywane według powszechnie stosowanych metod wartości współczynnika dyfuzji różnią się od siebie nie tylko wartościami, ale nawet ich rzędem [1, 2, 3]. Różnice w wartościach współczynnika dyfuzji, otrzymywane na podstawie zmieniających się w czasie stężeń chlorków, wskazują, że do opisu i analizy procesu należy zastosować zadanie odwrotne równania dyfuzji – por. [4].

Celem artykułu jest określenie zależności pomiędzy współczynnikiem elektrodyfuzji a dyfuzji naturalnej. Na podstawie wyników własnych badań doświadczalnych, przeprowadzanych pod wpływem działania sił pola elektrycznego oraz w warunkach dyfuzji naturalnej, wyznaczono wartości współczynnika dyfuzji chlorków, używając uśrednionych w czasie stężeń, z zastosowaniem zadania odwrotnego równania dyfuzji. Badania

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

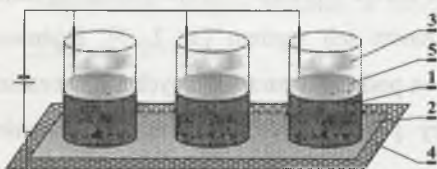
przeprowadzono na próbkach wykonanych z betonów C12/15 oraz C45/55. W wypadku betonu niższej wytrzymalnoci przeprowadzono badania zarówno w warunkach dyfuzji naturalnej, jak i z zastosowaniem pola elektrycznego. W badaniach zastosowano zróznicowany czas trwania przepływu przy wpływie pola elektrycznego – 1, 2 doby, natomiast przy naturalnej dyfuzji – 1 i 0,5 roku. W próbkach z betonu wyższej wytrzymalnoci przeprowadzono wyłącznie badania elektromigracyjne, stosując czas trwania przepływu – 1, 2 doby.

## 2. Zakres badań

W badaniach zastosowano 15 próbek walcowych  $\varnothing 100$  mm i  $h = 50$  mm z betonu C12/15  $w/c = 0,6$  oraz 6 próbek o tych samych wymiarach, wykonanych z betonu C45/55, przy  $w/c=0,3$ . Utworzono 6 serii, każdorazowo składających się z 3 próbek. Cztery serie próbek poddano działaniu pola elektrycznego, przy stałym napięciu  $U = 18$  V, przez 24 i 48 godz. Na dwóch seriach próbek przeprowadzono badania dyfuzyjne przez okres 0,5 i 1 roku. Charakterystyk 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
Beton	C12/15	C12/15	C45/55	C45/55	C12/15	C12/15
w/c	0,6	0,6	0,3	0,3	0,6	0,6
t [dni]	1	2	1	2	180	360



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

Zastosowano układ elektryczny, przedstawiony na rys. 1. Jednocześnie badano po trzy elementy: 1 – ustawiane na gbce 2 – umieszczanej w zbiorniku wypełnionym wod destylowan do wysokości około 2 cm. Górne zbiorniki 3 – zamocowane szczelnie do próbek – były

wypełnione roztworem 0,5 M NaCl. Anod 4 wykonano z tytanu pokrytego platyn, natomiast katod 5 – ze stali nierdzewnej – dopasowano rozmiarem do przekroju próbki. W badaniach dyfuzji naturalnej wykorzystano podobny układ badawczy bez elektrod. Następnie, po osuszeniu próbek pobrano rozdrobniony beton z dziewciu kolejnych warstw,

grubości 2 mm. Z uzyskanego materiału sporządzono roztwory wodne, w których metodą miareczkowania argentometrycznego określono stężenie chlorków.

### 3. Wyniki badań i ich analiza

Modelując strukturę betonu uwzględniono ośrodek kapilarno-porowaty, zawierający zaadsorbowaną na wewnętrznej powierzchni ciecz. W tej cieczy występuje rozpuszczona zawartość jonów chlorkowych. Przy sprowadzaniu stężenia chlorków  $c^{Cl}$  do gęstości masy chlorków uwzględniono pojęcie wilgotności betonu. Po wyrażeniu masy wilgoci  $m_c$  i masy betonu  $m_b$ , za pośrednictwem ciężarów objętościowych  $\gamma_c$  i  $\gamma_b$ , oblicza się gęstość masy  $\rho^{Cl}$  jonów chlorkowych.

Wyznaczony ciężar objętościowy betonu C45/55 wynosił  $\gamma_b = 2,65 \text{ g/cm}^3$ , natomiast betonu C12/15  $\gamma_b = 2,53 \text{ g/cm}^3$ . W uproszczeniu ciężar objętościowy cieczy porowej  $\gamma_c$  przyjęto jako równy gęstości pozornej wody  $\rho_w = 1,0 \text{ g/cm}^3$ . Wilgotność betonu wynosiła  $w = 1\%$  w wypadku betonu C45/55, oraz  $3\%$  w wypadku betonu C12/15. Gęstość masy chlorków  $\rho^{Cl}$  w betonie wyższej wytrzymałości wyrażono jako iloraz masy  $m^{Cl}$  chlorków w objętości ośrodka  $V$  po założeniu, że jest ona równa rozważanej objętości betonu  $V_b$ :

$$\rho^{Cl} = \frac{m^{Cl}}{V}, \quad \rho^{Cl} = \frac{\gamma_b w}{\gamma_c} c^{Cl}, \quad \rho^{Cl} = \frac{2,65 \cdot 0,01}{1,0} 236,9 = 6,28 \frac{\text{mg}}{\text{dm}^3} \quad (1)$$

oraz analogicznie w betonie słabszym. Wszystkie wyniki obliczeń zamieszczono w tablicy 2.

### 4. Wyznaczanie współczynnika elektrodyfuzji jonów Cl<sup>-</sup> według zadania odwrotnego

Porównawszy strumień masy, określony według pierwszego prawa Ficka oraz strumień wyznaczony na podstawie równania Nernsta-Einsteina w pracy [6] stwierdzono, że migrację jonów pod wpływem różnicy potencjałów  $dE/dx = U$  można opisać klasycznymi równaniami dyfuzji, stosując zmodyfikowany współczynnik elektrodyfuzji jonów chlorkowych:

Tablica 2

Wartości gęstości masy jonów Cl<sup>-</sup> w kierunku grubości elementu betonowego wykonanego z betonów C45/55 oraz C12/15

Rzędna obl. [mm]	c <sup>Cl</sup> [mg/dm <sup>3</sup> ]		ρ <sup>Cl</sup> [g/m <sup>3</sup> ]		c <sup>Cl</sup> [mg/dm <sup>3</sup> ]		ρ <sup>Cl</sup> [g/m <sup>3</sup> ]		c <sup>Cl</sup> [mg/dm <sup>3</sup> ]		ρ <sup>Cl</sup> [g/m <sup>3</sup> ]	
	Czas badania [dni]											
	1	2	1	2	1	2	1	2	180	360	180	360
	<b>Beton C45/55</b>				<b>Beton C12/15</b>							
0	236,9	501,8	6,28	13,30	1260,7	1510	95,7	114,6	2138,9	2142,0	162,34	162,58
2	221,8	454,7	5,88	12,05	702,7	1278,2	53,3	97,0	937,6	1937,6	71,16	147,06
4	154,2	395,9	4,09	10,49	314,9	1146,3	23,9	87,0	768,0	1768,0	58,29	134,19
6	58,3	337,1	1,54	8,93	184,3	1018,5	13,9	77,3	595,2	1595,2	45,18	121,08
8	24,4	274,4	0,65	7,27	165,1	898,5	12,5	68,2	687,4	1387,2	52,17	105,29
10	18,8	142,1	0,50	3,77	157,4	874,5	11,9	66,4	695,0	1275,2	52,75	96,79
12	18,8	74,5	0,50	1,97	130,6	867,8	9,9	65,9	625,9	1265,4	47,51	96,04
14	16,9	37,2	0,45	0,99	138,2	859,3	10,5	65,2	652,8	1252,2	49,55	95,04
16	15,9	39,2	0,42	1,04	134,4	859,9	10,2	65,1	541,4	1243,6	41,10	94,39

$$D^{el} = D \frac{z^{Cl}FU}{RT}, \quad (2)$$

gdzie: D jest współczynnikiem dyfuzji tych samych jonów bez udziału potencjału elektrycznego,  $z^{Cl}$  jest wartościowością jonu Cl, F stałą Faradaya, U różnicą potencjałów, R uniwersalną stałą gazową, T temperaturą absolutną roztworu. Migrację jonów w polu elektrycznym można zapisać także w postaci:

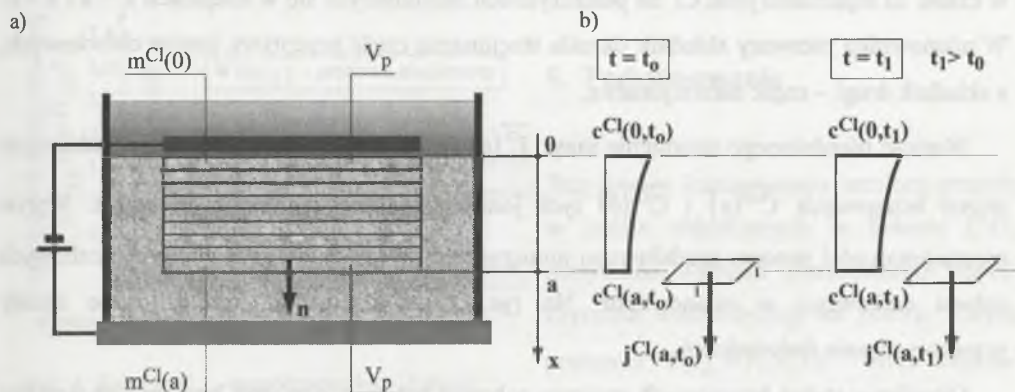
$$\frac{\partial C^{Cl}}{\partial t} = \text{div}(D^{el} \text{grad} C^{Cl}). \quad (3)$$

Przyspieszenie polem elektrycznym ujęto współczynnikiem  $z^{Cl}FU/RT$ , słusznym w wypadku elektromigracji w roztworach elektrolitów [7]. Wartości współczynnika elektrodyfuzji jonów chlorkowych, wyznaczone metodą dopasowania krzywej z zastosowaniem ilorazu, określającego przyspieszające działanie pola elektrycznego, mają zazwyczaj zaniżoną wartość w stosunku do określonego w tym samym betonie współczynnika dyfuzji naturalnej tych jonów [3, 6]. Ponieważ jednak w betonie ruchliwość jonów chlorkowych jest około 3 ÷ 4 razy mniejsza niż w cieczy, w równaniu (2) można przyjąć wartość mnożnika przy współczynniku dyfuzji naturalnej  $m = z^{Cl}FU/4RT$  [9] i zapisać:

$$D^{el} = D \cdot m. \quad (4)$$

Współczynnik elektrodyfuzji jonów chlorkowych  $D^{el}$  można wyznaczyć również na podstawie rozwiązania zadania odwrotnego, ujmującego stosunkowo proste do wyznaczenia (metodą doświadczalną) parametry procesu [4, 5, 8].

Warstwę betonu na głębokości, w której badamy wnikanie chlorków parametryzujemy układem współrzędnych. Wewnętrznej powierzchni próbki odpowiada płaszczyzna  $x = a$  (badana głębokość wnikania chlorków), styk elektrolitu z powierzchnią próbki określa płaszczyzna równoległa  $x = 0$  – rys. 2.



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

Fig. 2. Rules of execution tests: a) manner of taking samples, b) values of boundary concentration and fluxes of chloride ions

Wprowadza się definicję oporu dyfuzyjnego  $Q_x$  warstwy betonu grubości  $x$  oraz oporu dyfuzyjnego  $Q$  na całej grubości [4, 5, 8]:

$$Q_x = \int_0^x \frac{1}{D^{el}(x')} dx', \quad Q = \int_0^a \frac{1}{D^{el}(x')} dx'. \quad (5)$$

Równanie (3) mnoży się obustronnie przez iloraz  $Q_x/Q$ , a następnie całkuje na badanej grubości, w przedziale  $(0, a)$ . Następnie po scałkowaniu przez części prawej strony równania otrzymuje się wyrażenie, które po przekształceniach powtórnie całkuje się w przedziale  $(t, t+\Delta t)$ . Całkę zastępuje się średnimi wartościami, przemnożonymi przez przyrost czasu  $\Delta t$ , a po przyjęciu pewnych zależności:

$$-j^{Cl}(a) = D^{el} \frac{\partial C^{Cl}(a)}{\partial x}, \quad \frac{Q_x(a)}{Q} = \frac{Q}{Q} = 1, \quad \frac{Q_x(0)}{Q} = \frac{0}{Q} = 0 \quad (6)$$

i kolejnych przekształceniach uzyskuje się wyrażenie określające współczynnik elektrodyfuzji  $D^{el}$  jonów chlorkowych, jako odwrotność oporu dyfuzyjnego całej badanej warstwy betonu [4, 5, 8]:

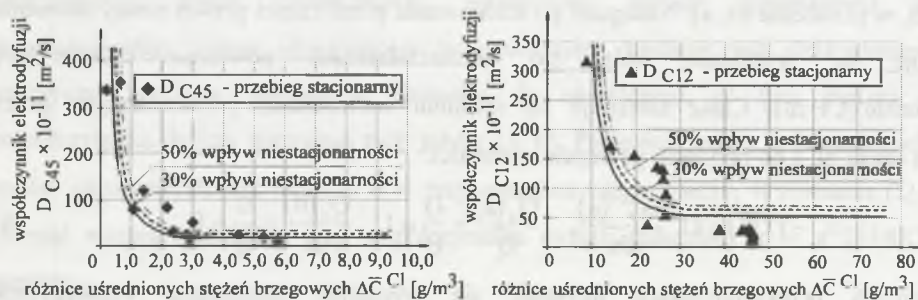
$$D^{el} = \frac{I}{Q} = \frac{\overline{j^{Cl}}(a) n a \Delta t}{\left[ \overline{C^{Cl}}(0) - \overline{C^{Cl}}(a) \right] \Delta t - \int_0^a Q_x \left[ C^{Cl}(x, t + \Delta t) - C^{Cl}(x, t) \right] dx} \quad (7)$$

W wyrażeniu tym  $\overline{j^{Cl}}(a)$  jest uśrednioną w czasie  $\Delta t$  wartością strumienia masy jonów chlorkowych, przepływających przez płaszczyznę usytuowaną w odległości  $x = a$ ,  $n$  jest wektorem normalnym do tej powierzchni, natomiast  $\overline{C^{Cl}}(a)$  i  $\overline{C^{Cl}}(0)$  są uśrednionymi w czasie  $\Delta t$  stężeniami jonu Cl na płaszczyznach znajdujących się w miejscach  $x = a$  i  $x = 0$ . W mianowniku pierwszy składnik określa stacjonarną część przepływu jonów chlorkowych, a składnik drugi – część niestacjonarną.

Wartość uśrednionego strumienia masy  $\overline{j^{Cl}}(a)$  jonów chlorkowych Cl oraz uśrednionych stężeń brzegowych  $\overline{C^{Cl}}(a)$  i  $\overline{C^{Cl}}(0)$  tych jonów określono na podstawie badań. Wpływ niestacjonarności procesu modelowano numerycznie przez szacowanie wartości liczbowych członu całkowego w mianowniku. Na rys. 2 przedstawiono schematycznie zasady przeprowadzania doświadczeń.

Określenie stężeń brzegowych wymaga pobrania betonu z obu stref brzegowych warstwy i wyznaczenia, w wyniku analizy chemicznej, mas  $m^{Cl}(a)$  i  $m^{Cl}(0)$  jonów Cl w objętości  $V_p$  wyodrębnionej próbki. Strumień masy  $\overline{j^{Cl}}(a)$  wyznacza się na podstawie wyników badań chemicznych masy  $m_{Cl}$  jonów Cl, zawartej w przestrzeni o stałym przekroju oraz o grubości określonej płaszczyzną  $x = a$  i rzeczywistą krawędzią elementu poddanego przyspieszonemu badaniu na wnikanie jonów chlorkowych.

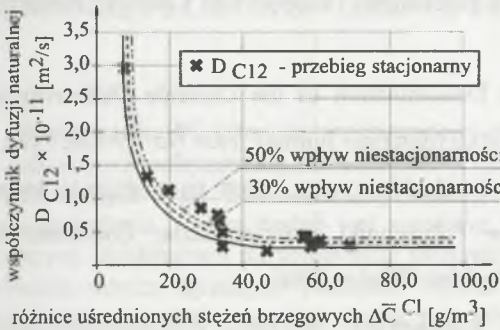
Obliczenia współczynnika elektrodyfuzji jonów przeprowadzono najpierw zakładając stacjonarny przebieg procesu w betonie C45/55, w każdej warstwie modelowej, kolejno w dwóch przedziałach czasu  $t_0 = 0$  do  $t_1 = 24$  godz. oraz  $t_0 = 0$  do  $t_2 = 48$  godz.



Rys. 3. Zależność współczynnika elektrodyfuzji jonów Cl<sup>-</sup> od różnicy stężeń brzegowych: a) beton C45/55, b) beton C12/15

Fig. 3. Dependence of chloride migration's coefficient on difference of boundary concentration: a) concrete C45/55, b) concrete C12/15

Oszacowanie wpływu niestacjonarności procesu przeprowadzono przyjmując, że drugi składnik w mianowniku wzoru (7), uwzględniający wpływ niestacjonarności, stanowi ułamek  $\alpha$  pierwszego składnika, ujmującego wpływy stacjonarne. Zakładając wartość tego ułamka – kolejno na poziomie  $\alpha = 0,3; 0,5$  – uzyskano wartości współczynników elektrodyfuzji w warunkach niestacjonarnych, w betonie C45/55. Analogiczne obliczenia wykonano zarówno w wypadku badań elektrodyfuzyjnych, jak i badań naturalnej dyfuzji w betonie C12/15. Wszystkie wyniki obliczeń zilustrowano na wykresach rys. 3 i 4.



Rys. 4. Zależność współczynnika dyfuzji naturalnej jonów  $Cl^-$  od różnicy stężeń brzegowych – beton C12/15

Fig. 4. Dependence of chloride diffusion's coefficient on difference of boundary concentration – concrete C12/15

## 5. Podsumowanie

Przyjmując każdorazowo ustalony przepływ w jonów chlorkowych w betonie C45, otrzymano wartości uśrednionego współczynnika elektrodyfuzji na prawie stałym poziomie  $D_{C45}^{el} = 10,8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  w przedziale różnicy uśrednionych stężeń brzegowych  $\Delta \bar{C}^{Cl} = 2,81 \div 6,15 \text{ g/m}$ . W betonie C12/15 otrzymano wartości uśrednionego współczynnika elektrodyfuzji na prawie

stałym poziomie  $D_{C12}^{el} = 53,7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , w przedziale różnicy uśrednionych stężeń brzegowych  $\Delta \bar{C}^{Cl} = 23,21 \div 42,90 \text{ g/m}^3$  – rys. 3. Natomiast wartości uśrednionego współczynnika naturalnej dyfuzji na prawie stałym poziomie  $D_{C12} = 0,346 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  otrzymano w przedziale różnicy uśrednionych stężeń brzegowych  $\Delta \bar{C}^{Cl} = 34,10 \div 66,20 \text{ g/m}^3$  – rys. 4. Przy zastosowaniu zewnętrznego stałego napięcia  $U = 18 \text{ V}$ , obliczono wartość współczynnika  $m = z^{Cl}FU/4RT = 712,9/4 = 178$ . Można zauważyć następującą zależność między współczynnikami elektrodyfuzji a współczynnikami dyfuzji naturalnej w betonie C12/15,  $D_{C12}^{el}/D_{C12} = (53,7/0,346) = 155 \approx m$ .

Pominięcie wpływu niestacjonarności procesu wnikania chlorków do betonu, może prowadzić do popełnienia znacznych błędów. Przeprowadzona próba liczbowego oszacowania tego wpływu wykazała, że 50% wpływ niestacjonarności dwukrotnie zwiększa wartość wyznaczonego współczynnika elektrodyfuzji jonów chlorkowych.

Otrzymane wyniki badań wskazują na dość dobrą zależność pomiędzy współczynnikiem dyfuzji naturalnej chlorków a współczynnikiem elektrodyfuzji określonym, metodą zadania odwrotnego.

## LITERATURA

1. Delagrave A., Marchand J., Samson E.: Prediction of diffusion coefficient in cement based materials on the basis of migration experiments. *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, No. 12, 1996, p. 1832-1842.
2. 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.
3. Szweda Z.: Określenie przepuszczalności chlorków przez beton na podstawie badań w polu elektrycznym. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej*, seria: Budownictwo, zeszyt: 109, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2006.
4. Zybura A.: Zabezpieczenie konstrukcji żelbetowych metodami elektrochemicznymi. Monografia. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2003.
5. Kubik J., Rybczyńska A.: Szacowanie współczynnika dyfuzji pary wodnej na podstawie zadania odwrotnego. *Konferencja Naukowo-Techniczna: Fizyka budowli w teorii i praktyce*, Łódź 1995, s. 209-215.
6. 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, p. 1214-1228.
7. Szweda Z.: Oszacowanie współczynnika migracji jonów chlorkowych w betonie. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej*, seria: Budownictwo, zeszyt: 102, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2004.
8. Zybura A.: Analysis of chloride migration in concrete based on multicomponent medium theory. *Archives of Civil Engineering*; LIII, 1, 2007.
9. Andrade C.: Calculation of Chloride Diffusion Coefficients in Concrete Form Ionic Migration Measurements. *Cement and Concrete Research*, Vol. 23, 1993.

Recenzent: Dr hab. inż. Piotr Falewicz