

MĚŘENÍ SOUČASNÉHO PŘENOSU VODY A CHLORIDŮ JAKO PODKLAD PRO PREDIKCI KOROZE VÝZTUŽE V BETONU

MEASUREMENT OF THE SIMULTANEOUS TRANSFER OF WATER AND CHLORIDES AS A BASIS FOR THE PREDICTION OF CORROSION OF REINFORCEMENT IN CONCRETE

PAVLA ROVNANÍKOVÁ,
ZBYŠEK PAVLÍK, ROBERT ČERNÝ

V práci je popsána experimentální analýza kombinovaného transportu vody a chloridů v cementové maltě. Na základě klasického jednorozměrného experimentu nasákání několika druhů cementových malt vodným roztokem chloridů je určen jak difúzní součinitel pro chloridy v závislosti na koncentraci chloridů, tak i součinitel vlhkostní vodivosti v závislosti na obsahu vody.

This paper describes experimental analysis of the combined transfer of water and chlorides in cement mortar. Based on a classic 1-D experiment of absorption of water solution of chlorides into several types of cement mortars, the diffusion coefficient for chlorides in relation to chloride concentration is determined. Similarly, the moisture conductivity coefficient in relation to the water content is determined.

Koroze ocelové výztuže v betonu je závislá na koncentraci hydroxidových iontů a chloridů nebo jiných iontů v pórovém roztoku, a také na možnosti difúze kyslíku a vody krycí vrstvou. Ocelová výztuž na svém povrchu vytváří v prostředí s vysokou koncentrací hydroxidových iontů v betonu pasivní vrstvu, tvořenou oxidy železa, které pevně lpí na jejím povrchu.

Koroze výztuže v betonu probíhá nejčastěji jako elektrochemický proces, který zahrnuje anodickou reakci – oxidaci železa a katodický proces – kyslíkovou depolarizaci v alkalickém prostředí.

Koroze výztuže významně ovlivňuje přítomnost vodou rozpustných chloridů, jež způsobují destrukci pasivační vrstvy na oceli. Chloridy se vyskytují zejména u silničních a mostních staveb, neboť chlorid sodný, někdy chlorid vápenatý, se používají jako rozmrazovací prostředky při zimní údržbě vozovek.

Transport chloridových iontů k výztuži je většinou považován za difúzní proces. Je-

li koncentrace chloridů na povrchu betonu vyšší než v jeho struktuře, pak koncentrační gradient vyvolává jejich tok do porézního materiálu difúzí. Na základě zjištění difúzních koeficientů je možno predikovat korozi ocelové výztuže v betonu a následně i životnost daného železobetonového prvku či konstrukce.

Většina používaných modelů popisujících difúzi chloridových iontů je jednoduchá a je založena na použití Fickovy difúzní rovnice pro koncentraci chloridů s konstantním difúzním součinitelem a s konstantními počátečními a okrajovými podmínkami,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \operatorname{div} \operatorname{grad} C \quad (1)$$

$$C(0, t) \quad (2)$$

$$C(\infty, t) \quad (3)$$

$$C(x, t) \quad (4)$$

Rovnice (1) s počátečními a okrajovými podmínkami (2) až (4) má velmi jednoduché matematické řešení, např. [1]:

$$C(x, t) = C_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right], \quad (5)$$

což je hlavní důvod jejího častého používání. Tento model byl použit například Tuuttim [2], Costou and Appletonem [3] a mnohými dalšími. Někteří z autorů uvažují povrchovou koncentraci chloridů jako funkci odmocniny času, nebo v obecnějším tvaru (např. Costa a Appleton [3]) jako obecnou mocninnou funkci času,

$$C_0(t) = C_1 t^n, \quad (6)$$

kde C_1 je povrchová koncentrace chloridů po jednom roce, t je čas vyjádřený v letech, n je empirický koeficient.

Největším nedostatkem výše zmíněných modelů je předpoklad konstantního difúzního součinitele a fakt, že zanedbávají vliv transportu vody na transport chemických sloučenin. Na základě naměřených

koncentračních profilů nemůže být prakticky nikdy určena jedna jediná hodnota difúzního součinitele, zejména pokud jsou tato měření prováděna v delším časovém úseku. Difúzní součinitel se pak jeví jako funkce času. Přesto se tyto modely ukázaly jako použitelné při mnoha praktických aplikacích, protože hodnoty vypočítaných difúzních součinitelů lze vzájemně porovnat u různých typů betonů či u vzorků vystavených okolním prostředím s odlišnou charakteristikou.

Pro podrobnější analýzu závislosti součinitele difúze na koncentraci solí je třeba použít více propracovaných metod pro analýzu měřených profilů solí. Využití těchto metod není časté; jednou z výjimek je práce Tumidajského [4], který pro určení difúzního součinitele pro chloridy použil klasickou Boltzmann-Matanovu analýzu.

V této práci je popsán další krok ve vývoji podrobné analýzy kombinovaného transportu vody a chloridů v betonu. Na základě klasického jednorozměrného experimentu nasákání několika druhů cementových malt vodným roztokem chloridů je určen difúzní součinitel pro chloridy v závislosti na koncentraci chloridů i součinitel vlhkostní vodivosti v závislosti na obsahu vody. Z důvodu porovnání a ověření zjištěných hodnot je vlhkostní vodivost určena také na základě klasického měření nasákavosti destilovanou vodou.

URČENÍ DIFÚZNÍCH SOUČINITELŮ

Jestliže předpokládáme transport solí pouze pomocí difúze, výpočet difúzních koeficientů v závislosti na koncentraci solí z naměřených profilů solí může být proveden pomocí obdobných inverzních metod jako při určení součinitele vlhkostní vodivosti v závislosti na obsahu vody nebo při určení součinitele tepelné vodivosti v závislosti na teplotě.

Na základě předchozích zkušeností s řešením inverzních úloh difúze vody a vedení tepla [4] je v práci pro určení závislosti $D(C)$ použita metoda Matanová [5], [6], která je v současné praxi nejrozší-

řeny pro inverzní analýzu vlhkostních profilů, a metoda dvojné integrace [6], [7], která se v předchozích pracích ukázala jako velmi spolehlivá. Metoda dvojné integrace, navržená Drchalovou a Černým [6], patří mezi víceřivkové metody na rozdíl od Matanovy metody, která je založena na analýze jedné křivky.

POPIS MĚŘENÝCH VZORKŮ A MATERIÁLŮ

Pro měření byly použity vzorky cementové malty. Složení směsi cementové malty bylo následující: portlandský cement – 450 g, pro různé skupiny vzorků byly použity tři typy cementu; CEM I 42,5 R a CEM I 52,5 R (Lafarge Cement, a. s.), CEM I 42,5 R (Cementárny a vápenky Prachovice, a. s.), zkušební křemenný písek se souvislou zrnitostí I, II, III (zbytky na sítích 1,6 mm 2 %, na 1 mm 35 %, na 0,5 mm 66 %, na 0,16 mm 85 %, na 0,08 mm 99,3 %) – 1350 g, voda – 225 g. Směs byla dána do forem a ztuhla. Po 24 hodinách byly vzorky vyjmuty z forem a uloženy do prostředí se 100% relativní vlhkostí po dobu 27 dní. Poté byly vzorky vysušeny ponecháním volně v laboratoři (relativní vlhkost 45 %, teplota mezi 20 ± 2 °C) tak dlouho, až se obsah vlhkosti ustálil na konstantní hodnotě. Následně byly podélné stěny zkušebních těles vodotěsně a parotěsně izolovány nátěrem epoxidovým lakem.

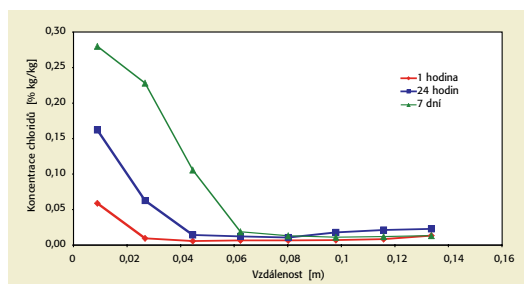
EXPERIMENTÁLNÍ VÝSLEDKY A DISKUSE

Uspořádání experimentů bylo stejné jako u běžných sorpčních experimentů. Vzorky byly vystaveny svou čelní plochou 40 x 40 mm působení roztoku NaCl s koncentrací 18,195 g Cl⁻ v jednom litru roztoku. Experiment probíhal ve třech časových intervalech, 1 hod., 24 hod. a 7 dní, pro tři různé skupiny vzorků. Po tomto čase byly vzorky rozřezány na osm kusů a byl stanoven obsah vody a koncentrace chloridů. Obsah vody byl určen gravimetrickou metodou vážením vlhkých a suchých vzorků. Pro stanovení koncentrace chloridů byly rozřezané vzorky rozemlety s použitím vibračního mlýnu na zrna menší než 0,063 mm. Poté bylo 10 g rozemletého vzorku louženo ve 180 ml destilované vody o teplotě 80 °C. Obsah chloridů ve výluhu byl stanoven titrací roztokem dusičnanu rtuťnatého za použití nitroprusidu sodného jako indikátoru.

Na obrázcích 1 a 2 jsou zobrazeny typic-

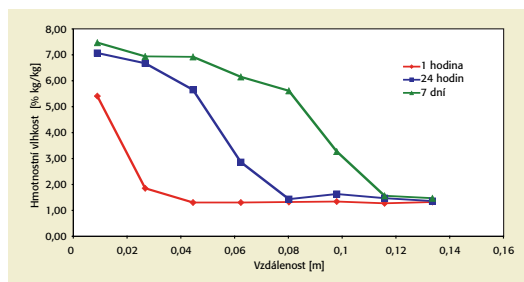
Obr. 1 Profily koncentrací chloridů – CEM I 42,5 R Lafarge Cement, a. s.

Fig. 1 Profiles of chloride concentrations – CEM I 42,5 R Lafarge Cement, a. s.



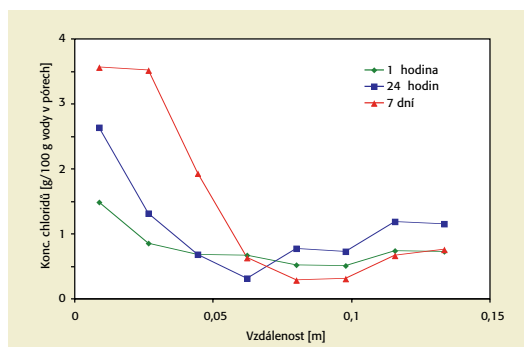
Obr. 2 Vlhkostní profily – CEM I 42,5 R Lafarge Cement, a. s.

Fig. 2 Moisture profiles – CEM I 42,5 R Lafarge Cement, a. s.



Obr. 3 Profily koncentrace chloridů, koncentrace uvedena v g Cl⁻ ve 100 gvody v pórech – CEM I 42,5 R Lafarge Cement, a. s.

Fig. 3 Profiles of chloride concentrations; concentration given in g of Cl⁻ in 100 g of water in pores - CEM I 42,5 R Lafarge Cement, a. s.



ké naměřené profily koncentrace solí a vlhkosti. Naměřené profily dalších typů cementových malt jsou obdobné. Na základě naměřených výsledků lze konstatovat, že voda proniká do vzorku mnohem rychleji než chloridy. Již po 24 hodinách pronikání roztoku do vzorku můžeme pozorovat, že naměřené koncentrace chloridů v blízkosti povrchu vzorků byly podstatně vyšší než koncentrace v pronikajícím roztoku, což je zobrazeno na obr. 3, kde jsou uvedeny koncentrace chloridů v g Cl⁻ na 100 g vody obsažené v pórech. Domníváme se tedy, že část chloridových iontů je patrně vázána na stěny pórů cementové matrice.

Ze zjištěných průběhů difúzních součinitelů pro soli (obr. 4a, b) a vlhkostních vodivostí (obr. 5a, b) spočítaných Matanovou metodou a metodou dvojné integrace je patrné, že vliv použitého cementu na transportní koeficienty je relativně malý v rozsahu nízkých a středních vlhkostí, zatímco v oblastech s vysokou vlhkostí je tento vliv poněkud vyšší.

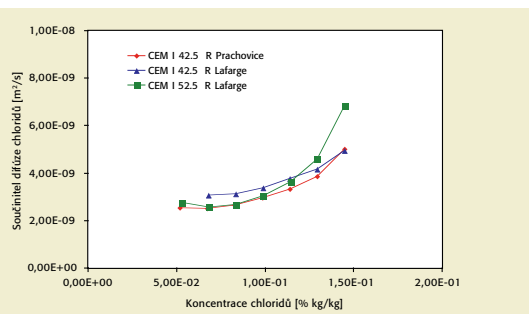
Obrázky 6 a 7 ukazují podstatné rozdíly v difúzních a vlhkostních součinitelích

spočítaných použitými metodami (viz. výše). Nejvyšší hodnoty obou počítaných parametrů byly získány použitím Matanovy metody pro křivky korespondující 24 hodinám pronikání roztoku, nejnižší hodnoty byly získány také s použitím Matanovy metody pro čas pronikání 168 hodin. Výsledky získané metodou dvojné integrace leží mezi těmito hodnotami. Ze zjištěných hodnot je patrná časová závislost difúzního koeficientu solí i součinitele vlhkostní vodivosti. Tento efekt byl pozorován u všech použitých typů cementu.

Pro objasnění důvodu zjištěných rozdílů určených vlhkostních vodivostí a součinitelů difúze pro soli byl proveden ještě přídatný test nasákavosti destilovanou vodou, a to za stejných podmínek a se stejnými typy cementové malty. Výsledky tohoto experimentu jsou zobrazeny na obr. 8 a 9. Porovnáním naměřených vlhkostních profilů v obr. 2 a profilů v obr. 8 je zřejmé, že transport vody v případě pronikání roztoku chloridů do pórového systému cementové malty byl v čase 24 h rychlejší a v čase 168 h pomalejší, než v případě pronikání destilované vody.

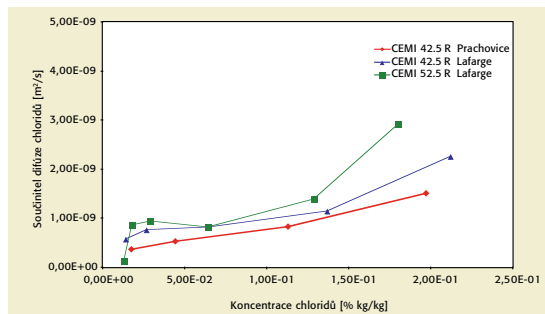
Obr. 4a Součinitel difúze chloridů spočítaný metodou dvojně integrace

Fig. 4a Diffusion coefficient of chlorides calculated by double integration



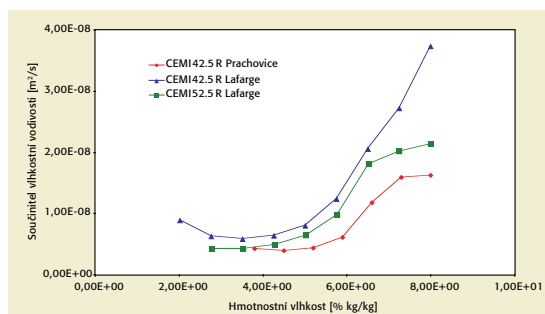
Obr. 4b Součinitel difúze chloridů spočítaný Matanovou metodou, křivka 168 h

Fig. 4b Diffusion coefficient of chlorides calculated by Matan's method, curve 168 h



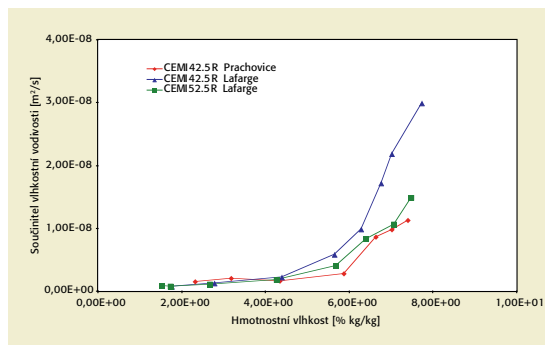
Obr. 5a Součinitel vlhkostní vodivosti získaný metodou dvojně integrace

Fig. 5a Diffusion conductivity coefficient calculated by double integration



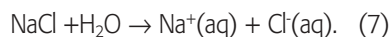
Obr. 5b Součinitel vlhkostní vodivosti získaný Matanovou metodou, křivka 168 h

Fig. 5b Diffusion conductivity coefficient calculated by Matan's method, curve 168 h



Na základě předchozích měření provedených na jiných materiálech lze říci, že vypočítané závislosti vlhkostní vodivosti v závislosti na obsahu vlhkosti uvedené v obr. 9 mají obdobný průběh a neobjevují se zde žádné systematické diference jako v případě pronikání roztoků chloridů.

Na základě uvedených měření můžeme formulovat následující hypotézu vysvětlující mechanismus kombinovaného transportu vody a chloridů v cementové maltě. Chlorid sodný představuje klasický příklad iontové vazby. Disociuje ve vodě za tvorby hydratovaných iontů



Podle Paulinga [8] má vazba v NaCl 55,5 % iontového charakteru. Stěny pórů v silikátovém materiálu jsou tvořeny sloučeninami, které obsahují vazbu Si–O, která má rovněž polární charakter se stejným procentem iontovosti. Proto adsorpce iontů, přítomných v pronikajícím roztoku, jež je založena na van der Waalsových silách, je velmi silná. Vazba mezi kyslíkem a vodíkem ve vodě má také polární charakter a výsledkem toho je tvorba vodíkových můstků mezi molekulami vody

a dále van der Waalsovy vazby realizované mezi molekulami vody a vazbou Si–O na povrchu pórů. Tyto vazby jsou ovšem slabší než vazby mezi disociovanými ionty Na^+ a Cl^- , přestože je náboj těchto iontů částečně snížen obklopujícími molekulami polární vody. V důsledku silné adsorpce na stěnách pórů je část iontů znehybněna a nemůže se zúčastnit transportního procesu v roztoku. Tento jev by mohl být popsán modely, využívajícími vazebné izotermy jako parametr ukládání iontů při transportu solí, viz [4]. Experimenty použité jako podklad pro článek ovšem nezahmovaly měření vazebných izoterem, takže není možno dělat další závěry v tomto směru.

Dále je třeba poznamenat, že molekuly vody nemohou být v přítomnosti disociovaných iontů adsorbovány na stěnách pórů v takové míře jako za běžného stavu, kdy nejsou přítomny ionty chloridů, protože část potenciálních van der Waalsových vazeb je právě přítomností iontů chloridů blokována. Z toho důvodu jsou molekuly vody transportovány kapilárními silami rychleji a ve větší míře než obvykle a transportní koeficienty jsou vyšší. Tento efekt vede po určité době k částečnému oddělení molekul vody a iontů chloridů v roztoku, dochází k zředění roztoku v místě postupující fronty a molekuly vody v této oblasti mohou být adsorbovány na stěnách pórů mnohem snadněji, stejně jako v případě, kdy v roztoku nejsou chloridy disociovány. Tím dochází ke snížení transportních koeficientů oproti počáteční fázi a vyšší viskozita roztoku chloridů v porovnání s destilovanou vodou hraje významnou roli pro rychlost transportu. Součinitel difúze solí klesá, protože množství iontů vázaných na stěny pórů už není tak vysoké, a začíná převládat transport iontů v roztoku. Toto tvrzení může být podpořeno i skutečností, že difúzní koeficienty chloridů (viz. obr. 4) určené pro čas pronikání roztoku 168 hodin jsou pro vyšší koncentrace blízké hodnotám difúzního koeficientu NaCl ve vodě ($1,67 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ – viz. [9]).

ZÁVĚR

Teoretické a experimentální studie zabývající se kombinovaným transportem vody a solí patří k aktuálním tématům při popisu transportních jevů v materiálech na bázi cementu. V článku jsme se pokusili popsat problém mechanismu současného přenosu vody a chloridů v ce-

mentové maltě s použitím jednoduchých experimentů a jednoduchých vyhodnocovacích metod založených na difúzním modelu transportu vody a solí. Ačkoli tento typ modelu není jediným, který může být použit pro modelování transportu vody v materiálech na bázi cementu, jeho jednoduchost ho činí vhodným pro analýzu základních jevů, které potom mohou být v komplexnějších modelech uvedeny do souvislosti.

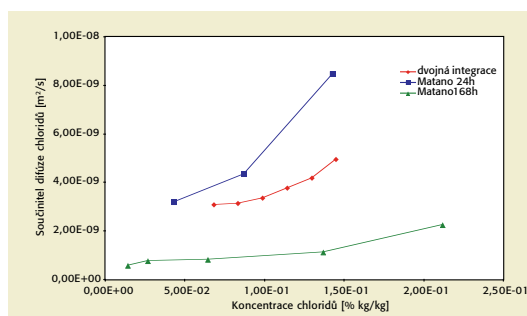
Analýza provedená v této práci ukázala, že popis transportu chloridů v materiálech na bázi cementu musí být vždy proveden v kombinaci s transportem vody. Experimenty také potvrdily, že aplikace vazebné izotermie iontů v matematických modelech transportu vody a solí je nezbytná.

Literatura

- [1] Carslaw H. S., Jaeger J. C.: Conduction of Heat in Solids, Oxford – Clarendon Press, 1959
- [2] Tuuti K.: Corosion of Steel in Concrete, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, 1982
- [3] Costa A., Appleton J.: Chloride penetration into concrete in marine environment – Part II: Prediction of long term chloride penetration. Mat. and Struct., vol. 32, pp. 354-359, 1999
- [4] Černý R., Rovnaníková P.: Transport Processes in Concrete, London, 2002
- [5] Matano C.: On the relation between the diffusion coefficient and concentration of solid metals. Jap. J. Phys., vol. 8, pp. 109-115, 1933
- [6] Drchalová J., Černý R.: Non steady-state methods for determining the moisture diffusivity of porous materials. Int. Comm. In Heat and Mass Transfer, 25, pp. 109-116, 1998
- [7] Černý R., Toman J.: Determination of temperature and moisture dependent of thermal conductivity by solving the inverse problem of heat conduction. Proc. of Inter. Symp. of Moisture Problems in Building Walls, Univ. of Porto, pp. 299-308, 1995
- [8] Pauling, L.: The Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press, New York 1960
- [9] Johansson, B. F.: Diffusion of a mixture of cations and anions dissolved in water. Cement and Concrete research, Vol. 29, pp. 1261-1270, 1999

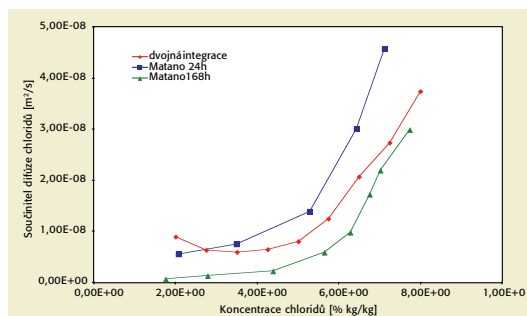
Obr. 6 Porovnání součinitele difúze chloridů spočítaného různými metodami – CEM I 42,5 R Lafarge Cement, a.s.

Fig. 6 Comparison of diffusion coefficient of chlorides calculated by various methods – CEM I 42.5 R Lafarge Cement, a. s.



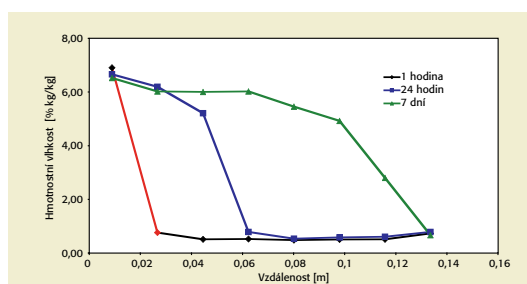
Obr. 7 Porovnání součinitele vlhkostní vodivosti spočítaného různými metodami – CEM I 42,5 R Lafarge Cement, a.s.

Fig. 7 Comparison of moisture conductivity coefficient calculated by various methods – CEM I 42.5 R Lafarge Cement, a. s.



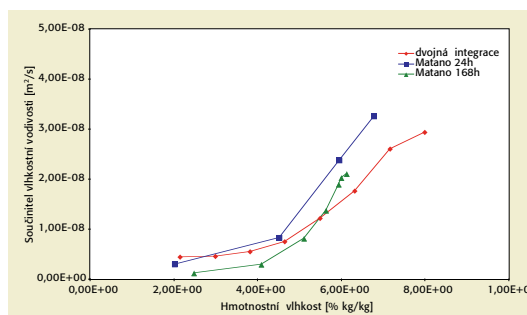
Obr. 8 Křivky nasádkavosti pro destilovanou vodu

Fig. 8 Absorption curves for distilled water



Obr. 9 Součinitel vlhkostní vodivosti pro destilovanou vodu

Fig. 9 Moisture conductivity coefficient for distilled water



nou podmínkou pro reálný popis procesů probíhajících v pórovitých materiálech.

Zanedbání vlivu transportu vody v pórovitých materiálech a adsorpce iontů chloridů na stěnách pórů, které je běžné v jednoduchých difúzních metodách používajících pouze difúzní součinitel pro chloridy, může vést k nejednoznačným výsledkům při inverzní analýze koncentračních profilů chloridů, a následně k odchýlení od reality. Použití takto zjednodušených modelů by mělo být omezeno pouze na účely porovnání a vždy by mělo být bráno v úvahu, že při jejich aplikaci dochází k zanedbání některých velmi důležitých faktorů.

Tento článek vznikl na základě podpory grantu GA ČR 103/00/0607 a projektu MŠMT MSM: 210000004.

Doc. RNDr. Pavla Rovnaníková, CSc.
Ústav chemie, Stavební fakulta VUT v Brně
Žižkova 17, 662 37 Brno
tel.: 541 147 633, fax: 541 147 667
e-mail: rovnanikova.p@fce.vutbr.cz
Ing. Zbyšek Pavlík, Prof. Ing. Robert Černý, DrSc.
Katedra stavební mechaniky, FSv ČVUT v Praze,
Thákurova 7, 166 29 Praha 6
tel.: 224 354 429
e-mail: cernyr@fsv.cvut.cz