SZEŚCIOSKŁADNIKOWY MODEL DEGRADACJI ŻELBETU W WARUNKACH KOROZJI CHLORKOWEJ

Tomasz KRYKOWSKI Politechnika Śląska, Rybnik

1. Wprowadzenie

Degradacja otuliny betonowej w wyniku korozji zbrojenia jest bardzo złożonym procesem fizykochemicznym. Opis procesu degradacji z punktu widzenia termomechaniki jest możliwy poprzez zastosowanie teorii ośrodków wieloskładnikowych z tzw. składnikiem dominującym [1]. Charakterystyczną cechą procesów korozyjnych zachodzących w żelbecie jest ich etapowy przebieg. W elemencie żelbetowym w pierwszej kolejności dochodzi do powstania pól przemieszczeń, napreżeń oraz ruchu wilgoci i ciepła. Kolejno ma miejsce transport jonów i substancji elektrycznie nieobojętnych w wypełnionych elektrolitem porach betonu. W wyniku oddziaływania substancji agresywnych dochodzi do inicjacji procesu korozji elektrochemicznej oraz utworzenia na powierzchni zbrojenia produktów korozji. Efektem tego zjawiska są oddziaływania mechaniczne generujące dystorsyjne stany naprężeń, co prowadzi do propagacji uszkodzeń korozyjnych w otulinie betonowej. Jak można zauważyć, wyszczególnione procesy składowe nie zachodzą jednocześnie. Konsekwencją tego założenia jest możliwość pominięcia w równaniach termomechaniki elektrochemicznej części procesu przy analizie uszkodzenia otuliny. Wpływ części elektrochemicznej degradacji można zatem uwzględnić wprowadzając parametr I^{e} zależny od historii procesu, który w równaniach termomechaniki bedzie traktowany jako parametr wewnetrzny. Pozwala to na uzyskanie modelu termomechanicznego, który może być bardzo efektywnie stosowany w obliczeniach zagadnień związanych z komputerowym modelowaniem problemów trwałości konstrukcji.

2. Parcjalne równania bilansu masy

Analizę zagadnienia rozpoczniemy od sformułowania równań bilansu masy składników istotnych dla rozpatrywanego problemu. Składnikami, które trzeba wziąć pod uwagę są: szkielet wraz z tlenem (α =0 – składnik dominujący), chlorki (α =1), woda (α =2), para wodna (α =3) oraz substraty (α =4) i produkty korozji zbrojenia (α =5) [2]. Zgodnie z teorią ośrodków wieloskładnikowych równanie bilansu masy dla fazy α przyjmie postać [1-3]

$$\rho \frac{dc_{\alpha}}{dt} + \operatorname{div} \mathbf{j}_{\alpha} = \widetilde{c}_{\alpha} , \quad \mathbf{j}_{\alpha} = \rho_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha} , \quad \rho = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} . \tag{1}$$

Formułując równania bilansu masy dla poszczególnych faz ośrodka założono: a) brak reakcji chemicznych pomiędzy szkieletem i innymi składnikami mieszaniny, b) procesy korozyjne opisano zlokalizowanymi równaniami dyfuzji (strumienie masy $\mathbf{j}_4 = \mathbf{j}_5 = 0$), c) mogą wystąpić przemiany fazowe pomiędzy wodą, parą wodną oraz przemiany pomiędzy produktami i substratami reakcji elektrochemicznej. Wszelkie inne reakcje fizykochemiczne oraz ich wzajemne interakcje są pomijane.

Człony źródłowe opisujące przemiany pomiędzy substratami i produktami reakcji elektrochemicznej można określić stosując pojecie szybkości reakcji chemicznej [2]. W odniesieniu do reakcji elektrochemicznej szybkość reakcji może być utożsamiana z natężeniem *I* lub funkcją natężenia prądu korozyjnego *I*^e

$$\widetilde{c}_{4}\left(I^{e}\right)+\widetilde{c}_{5}\left(I^{e}\right)=0, \quad I^{e}=\int_{0}^{t}I(t)dt.$$
(2)

3. Sumaryczne równania bilansu ładunku, pędu, energii i entropii

W tym rozdziale przedstawiono sumaryczne równania bilansu pędu, energii i entropii wraz z założeniami upraszczającymi. Ponieważ w analizowanym ośrodku dochodzi do transportu substancji elektrycznie nieobojętnych zakładamy, że spełnione jest sumaryczne równanie bilansu ładunku elektrycznego [3]. Wprowadzone w tej części pracy założenia upraszczające dotyczą wpływu pola elektrostatycznego w równaniach bilansu pędu i energii. Przyjęto, że efekty oddziaływania tego pola (siła oddziaływań elektrycznych \mathbf{F}^e oraz moc $\mathbf{i} \cdot \mathbf{E}$ (iloczyn gęstości prądu dyfuzyjnego i wektora natężenia pola elektrycznego) są pomijalne co krótko uzasadniono w pierwszym rozdziale i w pracy [2]. Kolejne ważne założenie koncentruje się na interpretacji mocy naprężeń, która w przybliżeniu może być wyrażona uproszczoną zależnością $\boldsymbol{\sigma}: \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} \cong \boldsymbol{\sigma}_0: \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_0$, gdzie wielkości $\boldsymbol{\sigma}_0$ oraz $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_0$ odnoszą się do szkieletu – składnika dominującego. Sumaryczne równania bilansu pędu, energii i entropii przyjmą zatem postać [1], [2], [3]:

- Równanie bilansu pędu

div
$$\mathbf{\sigma} + \rho \mathbf{b} + \rho \mathbf{F}^e = \rho \frac{d\mathbf{v}}{dt}, \quad \mathbf{\sigma} = \sum_{\alpha} \mathbf{\sigma}_{\alpha}, \ \mathbf{\sigma}_{\alpha} >> \sum_{i=1}^{4} \mathbf{\sigma}_{\alpha}, \quad \rho \mathbf{F}^e \cong \mathbf{0}, \quad \rho \mathbf{b} = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{b}_{\alpha}, \quad (3)$$

- Równanie bilansu energii

$$\rho \varepsilon = \rho r - \operatorname{div} \mathbf{q} + \mathbf{\sigma}_{0} : \dot{\mathbf{\varepsilon}}_{0} - \sum_{\alpha=1}^{3} \operatorname{div} \left(M_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha} \right) + \mathbf{i} \cdot \mathbf{E} , \quad \mathbf{i} \cdot \mathbf{E} \cong 0,$$

$$\rho \varepsilon = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \varepsilon_{\alpha}, \quad \mathbf{q} = \sum_{\alpha} \mathbf{q}_{\alpha}, \quad \rho r = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} r_{\alpha},$$
(4)

- Nierówność wzrostu entropii

$$\rho T \dot{s} - \frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot \operatorname{grad} T \ge \rho r - \sum_{\alpha} M_{\alpha} \widetilde{c}_{\alpha} - \operatorname{div} \mathbf{q}, \quad \rho s = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} s_{\alpha}.$$
(5)

4. Nierówność rezydualna i związki konstytutywne

Uwzględnienie równań bilansu masy (1) i bilansu energii (4) w nierówności wzrostu entropii (5) pozwala na sformułowanie nierówności rezydualnej procesu. Nierówność ta zostanie zapisana w funkcji potencjału termodynamicznego – energii swobodnej

Helmholtza m in. w zależności od parametrów wewnętrznych: ω - tensor wzmocnienia plastycznego, **D** - tensora degradacji struktury materiału oraz parametru I^e ujmującego przebieg reakcji elektrochemicznej w zależności od natężenia prądu korozyjnego

 $\psi = \psi(c_0, c_1, c_2, c_3, c_4(I^e), c_5(I^e), \varepsilon^e, \omega, I^e, T, \mathbf{D}) = \psi(c_0, c_1, c_2, c_3, \varepsilon^e, \omega, I^e, T, \mathbf{D}).$ (6)

Ujęcie tej zależności w nierówności rezydualnej procesu pozwala na sformułowanie fundamentalnej dla rozważań termomechanicznych zależności - nierówności rezydualnej procesu [1], [4]

$$\left(-\rho\frac{\partial\psi}{\partial\boldsymbol{\varepsilon}_{0}^{e}}+\boldsymbol{\sigma}\right):\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^{e}+\left(-\rho\frac{\partial\psi}{\partial T}-\rho s\right)\dot{T}+\sum_{\pi=1}^{3}\left(-\rho\frac{\partial\psi}{\partial c_{\pi}}+\rho M_{\pi}\right)\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_{\pi}+\boldsymbol{\mathcal{D}}\geq\boldsymbol{0},$$
(7)

w której \mathcal{D} jest częścią energii która jest bezpowrotnie tracona do otoczenia

$$\mathcal{D} = \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_{0}^{P} - \mathbf{X}^{D} \bullet \dot{\mathbf{D}} - \mathbf{X}^{\omega} \bullet \dot{\boldsymbol{\omega}} - X^{T} \dot{I}^{e} - \sum_{\pi=1}^{3} \mathbf{j}_{\pi} \cdot \operatorname{grad}(M_{\pi}) - \frac{\mathbf{q} \cdot \operatorname{grad}(T)}{T} \ge 0.$$
(8)

W równaniu (8) symbol • oznacza pełne nasuniecie tensorów (rezultatem jest skalar) natomiast wielkości $\mathbf{X}^{\scriptscriptstyle D}$, $\mathbf{X}^{\scriptscriptstyle o}$, $X^{\scriptscriptstyle I}$ zdefiniowane są równaniami

$$\mathbf{X}^{\scriptscriptstyle D} = \rho \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{D}}, \quad \mathbf{X}^{\scriptscriptstyle \theta} = \rho \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{\omega}}, \quad X^{\scriptscriptstyle I} = \rho \frac{\partial \psi}{\partial I^{\scriptscriptstyle \theta}}. \tag{9}$$

Analiza nierówności rezydualnej pozwala na sformułowanie związków konstytutywnych

$$\boldsymbol{\sigma} = \rho \frac{\partial \psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}^{e}}, \quad \rho s = -\rho \frac{\partial \psi}{\partial T}, \quad \rho M_{\alpha} = \rho \frac{\partial \psi}{\partial c_{\alpha}}, \quad \alpha = 1, 2, 3$$
(10)

oraz równań ewolucji zmiennych prędkościowych i strumieni termodynamicznych. W celu spełnienia nierówności rezydualnej procesu postulujemy istnienie potencjału termodynamicznego skalarnej i wypukłej funkcji $\Theta = \Theta(\mathcal{Z};\mathcal{K})$, gdzie \mathcal{Z} oraz \mathcal{K} stanowią zbiory zmiennych $\mathcal{Z} = \{ \mathbf{\sigma}, \mathbf{X}^{\circ}, \mathbf{X}^{T}, \mathbf{X}^{D}, \text{ grad } T, \text{ grad } M_{1}, \text{ grad } M_{2}, \text{ grad } M_{3} \}, \mathcal{K} = \{ \mathbf{\varepsilon}^{e}, \mathbf{\varepsilon}^{P}, \mathbf{\varepsilon}, \mathbf{\omega}, T, c_{0}, c_{1}, c_{2}, c_{3}, c_{4}, c_{5}, I^{e}, \mathbf{D} \}$, [5]. Zmienne prędkościowe i strumienie, wyrażone potencjałem $\Theta = \Theta(\mathcal{Z};\mathcal{K})$ zdefiniowano równaniami, [2,5]

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_{0}^{e} = \frac{\partial \Theta(D;K)}{\partial \boldsymbol{\sigma}}, \quad -\dot{\boldsymbol{\omega}} = \frac{\partial \Theta(D;K)}{\partial \mathbf{X}^{\omega}}, \quad -\dot{\boldsymbol{I}}^{e} = \frac{\partial \Theta(D;K)}{\partial \boldsymbol{X}^{1}}, \quad -\dot{\mathbf{D}} = \frac{\partial \Theta(D;K)}{\partial \mathbf{X}^{D}}, \quad (11)$$

$$-\mathbf{j}_{\alpha} = \frac{\partial \Theta(D;K)}{\partial (\operatorname{grad} M_{\alpha})}, \quad -\frac{\mathbf{q}}{T} = \frac{\partial \Theta(D;K)}{\partial (\operatorname{grad} T)}, \quad \alpha = 1...3.$$
(12)

5. Podsumowanie

Przedstawiony model termomechaniczny bazujący na teorii ośrodków wieloskładnikowych z dominującym składnikiem ujmuje szerokie spektrum zagadnień związanych z degradacją otuliny w środowisku klasy XD i XS (korozja wywołana jonami chlorkowymi). Model przedstawia pewien ogólny schemat postępowania, który wymaga uszczegółowienia. Dotyczy to sposobu opisu transportu masy składników, ciepła, zagadnień degradacji otuliny, a także sprzężeń występujących pomiędzy analizowanymi równaniami.

Oznaczenia symboli

- \mathbf{u}_{α} prędkość dyfuzyjna składnika α , diffusion velocity of α component, [m/s],
- c_{α} koncentracja składnika α , concentration of α component, [-],
- ρ_{α} gęstość składnika α , density of α component, [kg/m³],
- \tilde{c}_{α} wydajność źródła masy składnika α , mass source of α component, [kg/ (m³s)],
- $\mathbf{\epsilon}_{0}^{e}$ tensor odkształcenia sprężystego, elastic strain tensor, [-]
- $\mathbf{\epsilon}_0^p$ tensor odkształcenia plastycznego, plastic strain tensor, [-],
- \mathbf{j}_{α} strumień masy składnika α , mass flux of α component, [kg/(m²s)],
- I natężenie prądu korozyjnego, electric current intensity, [A],
- σ tensor naprężenia, stress tensor, [N/m²],
- $s_{\alpha}~$ parcjalna entropia właściwa, partial entropy, [J/(kg·K)],
- r_{α} parcjalne źródło ciepła właściwe, partial heat source, [W/kg],
- \mathcal{E}_{α} parcjalna energia wewnętrzna właściwa, partial internal energy, [J/kg],
- b_{α} parcjalna siła masowa, partial mass load, [N/kg],
- M_{α} potencjał chemiczny składnika α , chemical potential of α component, [J/kg],
- ψ energia swobodna Helmholtza, Helmholtz free energy, [J/kg],
- T temperatura, temperature, [K],
- **q** strumień ciepła, heat flux, $[W/(m^2K)]$,

Literatura

- Kubik J.: Thermodiffusion flows in a solid with a dominant constituent, Mitteilungen aus dem Institut f
 ür Mechanik, Ruhr-Universit
 ät Bochum, Bochum, 1995.
- [2] Krykowski T.: Modelowanie uszkodzenia otuliny wywołanego korozją zbrojenia w żelbecie, Studia z Zakresu Inżynierii, nr 78, Warszawa, 2012.
- [3] Zybura A.: Degradacja żelbetu w warunkach korozyjnych, z. 72, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Gliwice 1990.
- [4] Coleman B. D., Gurtin M. E.: Thermodynamics with internal state variables, Journal of Chemical Physics, 47, 2, 1967, p. 597–613,.
- [5] Lemaitre J., Desmorat R.: Engineering damage mechanics, ductile, creep, fatigue and brittle failures, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 2005.

SIX COMPONENT MODEL OF REINFORCED CONCRETE DEGRADATION IN THE CASE OF CHLORIDE CORROSION

Summary

In the paper the six component model of corrosion concrete cover degradation has been presented. The model is based on the multicomponent media theory with the dominant constituent. In particular the paper shows the method of obtaining the constitutive equation and the evolution equation of the rate and flux type.