

INSTYTUT PODSTAWOWYCH PROBLEMÓW TECHNIKI
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Witold Węglewski

**MODELOWANIE ZNISZCZENIA
BETONU WYWOŁANEGO KOROZJĄ
SIARCZANOWĄ**

Rozprawa doktorska
wykonana pod kierunkiem
doc. dr. hab. inż. Michała Basisty

Warszawa 2008

Autor składa podziękowania:

Doc. dr. hab. inż. Michałowi Basiście za opiekę naukową podczas przygotowywania rozprawy.

Doc. dr. hab. inż. Czesławowi Bajerowi za wskazówki przy implementacji numerycznej modelu.

Dr. hab. Tadeuszowi Hofmanowi z Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej za uwagi przy konstruowaniu modelu krystalizacji ettringitu w reakcji w roztworze.

Rozprawa doktorska została wykonana częściowo w ramach projektu europejskiego Network of Excellence on "Knowledge-based Multicomponent Materials for Durable and Safe Performance" (KMM-NoE).

SPIS TREŚCI

ROZDZIAŁ 1. STAN WIEDZY NA TEMAT KOROZJI SIARCZANOWEJ BETONU	5
1.1. Wstęp	5
1.2. Mechanizmy korozji siarczanowej.....	6
1.3. Reakcja topochemiczna czy reakcja w roztworze?	13
1.4. Czynniki wpływające na intensywność korozji siarczanowej	14
1.5. Makroskopowe skutki korozji siarczanowej.....	17
1.6. Modelowanie procesu korozji siarczanowej.....	18
ROZDZIAŁ 2. CEL I ZAKRES PRACY	23
ROZDZIAŁ 3. METODY MIKROMECHANIKI W OPISIE CHEMO-USZKODZENIA BETONU.....	25
3.1. Rozwiązanie Eshelby'ego.....	25
3.2. Metoda ekwiwalentnej inkluzji.....	27
3.3. Reprezentatywny element objętościowy.....	30
3.4. Efektywne stałe materiałowe.....	32
ROZDZIAŁ 4. SPRZĘŻONY MODEL CHEMO-USZKODZENIA BETONU WYWOŁANEGO KOROZJĄ SIARCZANOWĄ.....	39
4.1. Dyfuzja jonów siarczanowych.....	39
4.2. Odkształcenia i naprężenia własne powstającego kryształu ettringitu	43
4.3. Mikropekanie wywołane krystalizacją ettringitu	48
4.4. Efektywne właściwości skorodowanego betonu.....	51
4.5. Makroskopowe odkształcenia i naprężenia	55
4.6. Przykład obliczeniowy	59
ROZDZIAŁ 5. KRYSTALIZACJA ETTRINGITU W REAKCJI W ROZTWORZE.....	70
5.1. Ciśnienie krystalizacji ettringitu powstającego w reakcji w roztworze	70
5.2. Makroskopowa ekspansja próbki	76
ROZDZIAŁ 6. KOROZJA SIARCZANOWA W OBCIĄŻONYM ELEMENCIE KONSTRUKCJI BETONOWEJ.	78
6.1. Odkształcenia i naprężenia własne powstającego ettringitu w obecności naprężeń zewnętrznych.	79
6.2. Uszkodzenie wywołane krystalizacją ettringitu – efektywne stałe materiałowe.	82
6.3. Makroskopowa ekspansja próbki.....	86

ROZDZIAŁ 7. PODSUMOWANIE I KIERUNKI DALSZYCH BADAŃ.....	89
WYKAZ LITERATURY CYTOWANEJ W TEKŚCIE.....	91
ANEKS. ROZWIĄZANIE NUMERYCZNE.....	96

Rozdział 1

Stan wiedzy na temat korozji siarczanowej betonu

1.1. Wstęp

Materiały betonowe obok stali są najczęściej stosowanymi materiałami konstrukcyjnymi na świecie. Pomimo zaawansowanych technologii wytwarzania betonu i bogatej wiedzy praktycznej, problemy trwałości konstrukcji betonowych pozostają w polu aktualnych zainteresowań zarówno inżynierów praktyków, jak i naukowców z uwagi na potencjalne negatywne skutki dla eksploatacji konstrukcji i wysokie koszty napraw.

Przyczyny uszkodzenia i zniszczenia betonu można podzielić na następujące grupy (Neville, 2000):

- przyczyny mechaniczne, do których można zaliczyć np. uderzenie, przeciążenie, ścieranie, wibracje;
- przyczyny fizyczne, to np. wpływ wysokiej temperatury i efekty związane z różnymi współczynnikami rozszerzalności cieplnej kruszywa i stwardniałego zaczynu cementowego; ważną przyczyną uszkodzenia betonu jest również cykliczne zamrażanie i rozmrażanie; woda zawarta w porach kapilarnych zamarza i wywiera ciśnienie na otaczające ją ścianki pory, co może prowadzić do mikropęknięć;
- przyczyny chemiczne, to między innymi działanie agresywnych jonów, miękkiej wody, kwasów i wody morskiej.

Należy zaznaczyć, że w rzeczywistej konstrukcji rzadko mamy do czynienia z uszkodzeniem spowodowanym przyczynami tylko z jednej z wymienionych powyżej grup. Najczęściej uszkodzenie wywołane jest połączonym działaniem kilku czynników, np. korozja siarczanowa wzmaga skutki uszkodzenia wywołanego cyklami zamrażania i rozmrażania. Tylko w warunkach laboratoryjnych możliwe jest obserwowanie wpływu jednego z czynników powodujących uszkodzenie.

Chemiczne uszkodzenie betonu może być spowodowane różnymi czynnikami i może objawiać się w różnorodny sposób. Można wyróżnić następujące rodzaje uszkodzenia betonu wywołanego czynnikami chemicznymi (Grattan-Bellew, 1996):

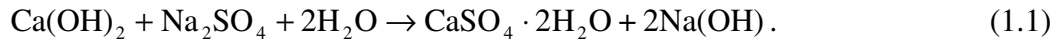
- Uszkodzenie wskutek oddziaływania wody miękkiej. Woda miękka (o pH najczęściej z zakresu 5-6,5) działając na beton prowadzi do wypłukiwania wodorotlenku wapnia ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Rezultatem tego jest utrata masy betonu i osłabienie wiązania cementowego C-S-H.
- Uszkodzenie wskutek kontaktu betonu z wodą morską. Woda morska zawiera około 3% NaCl, 0,3% MgCl_2 , 0,2% MgSO_4 i śladowe ilości KHCO_3 . Największe zagrożenie dla konstrukcji betonowych narażonych na kontakt z wodą morską stanowią zawarte w niej chlorki i siarczany sodu i magnezu.
- Uszkodzenie betonu wskutek działania kwasów. Wodorotlenek wapnia zawarty w cemencie portlandzkim w ilości ok. 20% całkowicie rozpuszcza się nawet pod wpływem słabych kwasów organicznych.
- Uszkodzenie betonu wskutek korozji siarczanowej. Jest to jeden z najbardziej niebezpiecznych rodzajów chemicznej korozji betonu, gdyż może prowadzić zarówno do degradacji wiązań chemicznych, jak i ekspansji elementów konstrukcji, mikropęknięć a nawet do całkowitego zniszczenia skorodowanego elementu konstrukcji. W literaturze anglosaskiej chyba najtrafniejsza i najbardziej ogólna definicja korozji siarczanowej jest następująca: „*Sulfate attack is a generic name for a set of complex and overlapping chemical and physical processes caused by reaction of numerous cement components with sulfates originating from external or internal sources*” (Skalny i in., 2002).

1.2. Mechanizmy korozji siarczanowej

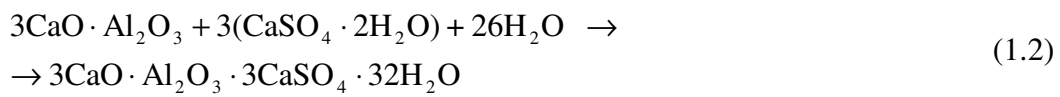
Korozja siarczanowa jest procesem, w którym reakcje chemiczne między aktywnymi składnikami betonu a jonami siarczanowymi mogą prowadzić do powstania silnie ekspansywnego kryształu ettringitu. Podczas krystalizacji, po wypełnieniu swobodnej przestrzeni w porach betonu, ettringit zaczyna wywierać ciśnienie na otaczające go ścianki porów betonu. Ciśnienie to może prowadzić do powstania mikropęknięć w stwardniałej zaprawie cementowej, a w konsekwencji do zmniejszenia modułów sprężystych i osłabienia elementu konstrukcji.

Reakcja, w której powstaje ettringit w przypadku zewnętrznej korozji siarczanowej jest dwustopniowa. W fazie pierwszej dyfundujący pod wpływem różnicy

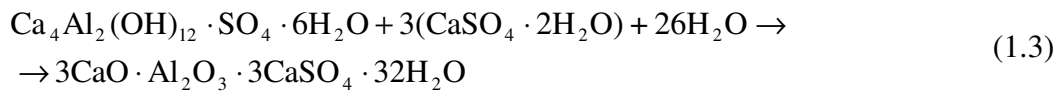
stężenia siarczanu sodu lub siarczanu magnezu wchodzi w reakcję w roztworze z wodorotlenkiem wapnia zawartym w betonie. Produktem tej reakcji, istotnym dla dalszego przebiegu procesu korozji, jest gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



W drugiej fazie zachodzi reakcja między nowo powstałym gipsem i niezhydratyzowanym glinianem trójwapniowym



albo reakcja między nowo powstałym gipsem i monosulfatem



Produktem reakcji (1.2) i (1.3) jest uwodniony siarczanoglinian wapnia, czyli ettringit.

Powyższe reakcje można przedstawić w uproszczeniu używając powszechnie stosowanej notacji chemii cementu (Tabela 1.1).

Wykorzystanie skrótów przedstawionych w Tabeli 1.1 pozwala na zapisanie reakcji krystalizacji ettringitu w następującej uproszczonej postaci

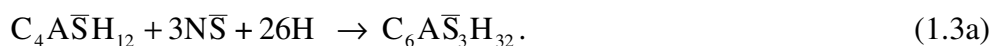


Tabela 1.1. Wybrane składniki betonu: pełne wzory chemiczne i wzory chemii cementu

Składnik	Nazwa zwyczajowa	Pełny wzór chemiczny	Wzór w notacji chemii cementu
Wodorotlenek wapnia	-	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CH
Uwodnione krzemiany wapnia	-	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	C-S-H
Glinian trójwapniowy	-	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	C_3A
Wodorotlenek magnezu	Brucyt	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	MH
Siarczan sodu	-	Na_2SO_4	$\text{N}\bar{\text{S}}$
Uwodniony siarczan wapnia	Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$
Monosulfat	-	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$
Uwodniony siarczanoglinian wapnia	Ettringit	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$

gdzie: C=CaO, S=SiO₂, A=Al₂O₃, M=MgO, N=Na₂O, H=H₂O, $\bar{\text{S}}$ =SO₃, $\bar{\text{C}}$ =CO₂.

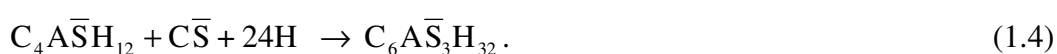
W zależności od tego, czy w drugiej fazie reakcji z gipsem reaguje glinian trójwapniowy czy monosulfat otrzymamy inną wielkość odkształcenia objętościowego (Skalny i in., 2002). Z analizy stechiometrycznej powyższych reakcji wynika następujący przyrost objętości produktu w odniesieniu do objętości substratów:

- reakcja (1.2) między glinianem trójwapniowym i gipsem:
 - gdy gips jest rozpuszczony w wodzie: 8,96
 - gdy gips jest w stanie stałym: 1,84
- reakcja (1.3) między monosulfatem i gipsem:
 - gdy gips jest rozpuszczony w wodzie: 1,31
 - gdy gips jest w stanie stałym: 0,51

Ettringit powstały w tych reakcjach może powodować uszkodzenie betonu jedynie wtedy, gdy reakcje te będą zachodzić w stwardniałym betonie. Podobne reakcje

zachodzą podczas hydratacji cementu, ale z uwagi na podatność świeżego betonu nie powodują one uszkodzeń. Natomiast stwardniały beton nie ma już takiej zdolności akumulacji odkształceń i ekspansja ettringitu może powodować powstawanie mikroszczelin i degradację stałych sprężystych.

Stwierdzono, że ze składnikami betonu mogą reagować siarczany sodowy, magnezowy, potasowy i siarczan wapnia (Skalny i in., 2002). W betonie narażonym na działanie wody zawierającej siarczan wapnia dochodzi do reakcji siarczanu z monosulfatem. Produktem tej reakcji jest ettringit



Wapń występujący w reakcji (1.4) nie jest wypłukiwany z betonu, nie ma więc odwapnienia betonu, a istnieje tylko ryzyko wystąpienia pęknięcia stwardniałej struktury betonu pod wpływem krystalizującego ettringitu.

Działanie siarczanu potasu jest w swojej naturze takie samo jak siarczanu sodu. Reakcja jest dwustopniowa: najpierw w reakcji z wodorotlenkiem wapnia powstaje gips, a następnie powstały gips reaguje z glinianem trójwapniowym lub monosulfatem tworząc ettringit.

Najczęściej występującym rodzajem korozji siarczanowej betonu jest korozja wywołana działaniem siarczanu sodowego i magnezowego. Również normy określające odporność betonu na korozję przewidują badanie wpływu tych dwóch siarczanów. W przypadku siarczanu sodowego i magnezowego reakcja (1.1) przebiega podobnie (powstaje gips), ale zależnie od stężenia siarczanów inny może być mechanizm korozyjny (Cohen, Mather, 1991). W przypadku siarczanu sodu o stężeniu poniżej 0,12% dominuje powstawanie ettringitu. Graniczna wartość stężenia 0,12% jest płynna; zależy od stężenia aktywnych składników w betonie. Jeżeli stężenie siarczanu przekroczy ten poziom, to w drugiej fazie może być zbyt mało aktywnych składników betonu, aby gips powstały w reakcji (1.1) całkowicie przereagował tworząc ettringit. Należy wspomnieć, że w zaawansowanych etapach procesu korozji siarczanowej oprócz ettringitu pojawia się również wolny gips. Może on wywoływać ekspansję i pęknięcie elementów konstrukcji betonowej, ale w literaturze brak na ten temat jednoznacznej opinii.

W przypadku korozji z udziałem siarczanu magnezu, można wyróżnić trzy progi stężenia (Cohen, Mather, 1991). Poniżej 0,48% głównie będzie powstawał ettringit. W zakresie stężeń 0,48% – 0,75% będzie tworzył się ettringit i gips. Natomiast stężenie siarczanu magnezowego powyżej 0,75% wywołuje zupełnie inny rodzaj uszkodzenia betonu; ettringit w tym procesie nie powstaje, a uszkodzenie polega na zamianie wiązań cementowych C-S-H na niecementowy związek M-S-H. Ten rodzaj korozji charakteryzuje się łuszczeniem i uszkodzeniem zewnętrznej warstwy stwardniałego betonu i obfitym pojawianiem się gipsu i brucytu. W dalszej kolejności zawartość brucytu maleje podczas reakcji zamiany C-S-H na M-S-H.

Aby oddzielić efekty degradacji wiązań cementowych od efektów mechanicznego uszkodzenia betonu wywołanego ciśnieniem krystalizacji ettringitu, w niniejszej pracy dla celów modelowania mikromechanicznego, skoncentrowano się na korozji wywołanej przez siarczan sodu Na_2SO_4 . Wpływ powstałego, niezwiązanego w reakcji z C_3A gipsu na konstrukcje betonową został pominięty z uwagi na brak jednoznacznych wyników badań eksperymentalnych w tym zakresie.

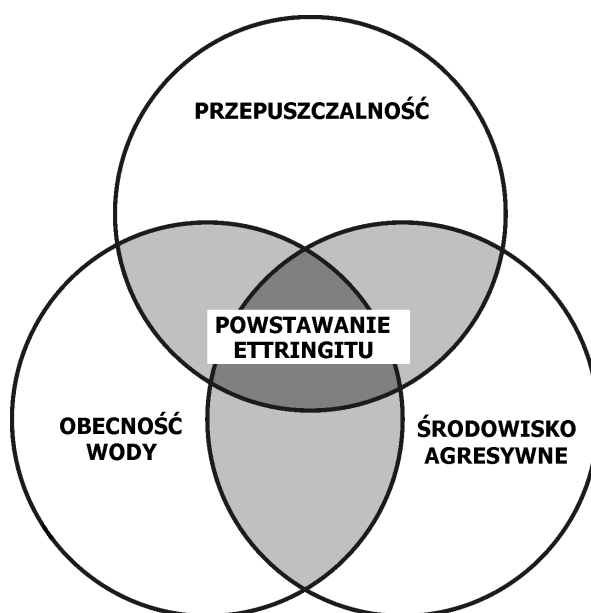
Ze względu na źródło jonów siarczanowych, korozję siarczanową możemy podzielić na wewnętrzną i zewnętrzną. Głównym, wewnętrznym źródłem jonów siarczanowych jest siarczan wapnia CaSO_4 . Można wyróżnić dwa mechanizmy wewnętrznej korozji siarczanowej (Collepari, 2003):

1. Termiczny rozkład cząsteczek ettringitu powstałych podczas hydratacji cementu i ich ponowna rekrytalizacja w nasyconej atmosferze i temperaturze pokojowej.
2. Mechanizm polegający na opóźnionym uwalnianiu siarczanów (np. z dekompozycji ettringitu lub gipsu) i ponownym tworzeniu się ettringitu wewnątrz istniejących mikroszczelin. Pod wpływem znajdującej się w porach wody lub nasyconego powietrza następuje ekspansja.

W przypadku zewnętrznej korozji siarczanowej, źródłem jonów siarczanowych mogą być zasiarczone wody gruntowe, kwaśne deszcze, itp. Jony siarczanowe obecne w otaczającym środowisku migrują w głąb betonu wskutek dyfuzji i reagują z aktywnymi chemicznie składnikami betonu. Collepari (2003) podaje następujące warunki, które muszą być spełnione, aby doszło do zewnętrznej korozji siarczanowej betonu:

1. Wysoka przepuszczalność betonu; w warunkach zewnętrznej korozji jony siarczanowe muszą dostać się w głąb konstrukcji betonowej. Jeżeli beton ma niską przepuszczalność, dyfuzja będzie powolna i korozja może nie wystąpić.
2. Odpowiednio wysokie stężenie siarczanów w otoczeniu; ettringit krystalizuje w porach kapilarnych. Zanim nie wypełnią wolnej przestrzeni porów, kryształy ettringitu nie będą wywierać ciśnienia na otaczający materiał, a co za tym idzie nie powstaną mikroszczeliny. W przypadku małego stężenia siarczanów może ich nie wystarczyć do utworzenia takiej ilości ettringitu, aby całkowicie wypełnić pory kapilarne betonu.
3. Obecność wody; z analizy reakcji chemicznych wynika, że do powstania ettringitu konieczna jest woda. Ponadto, jeżeli woda wypełnia pory kapilarne to dyfuzja jonów siarczanowych następuje szybciej.

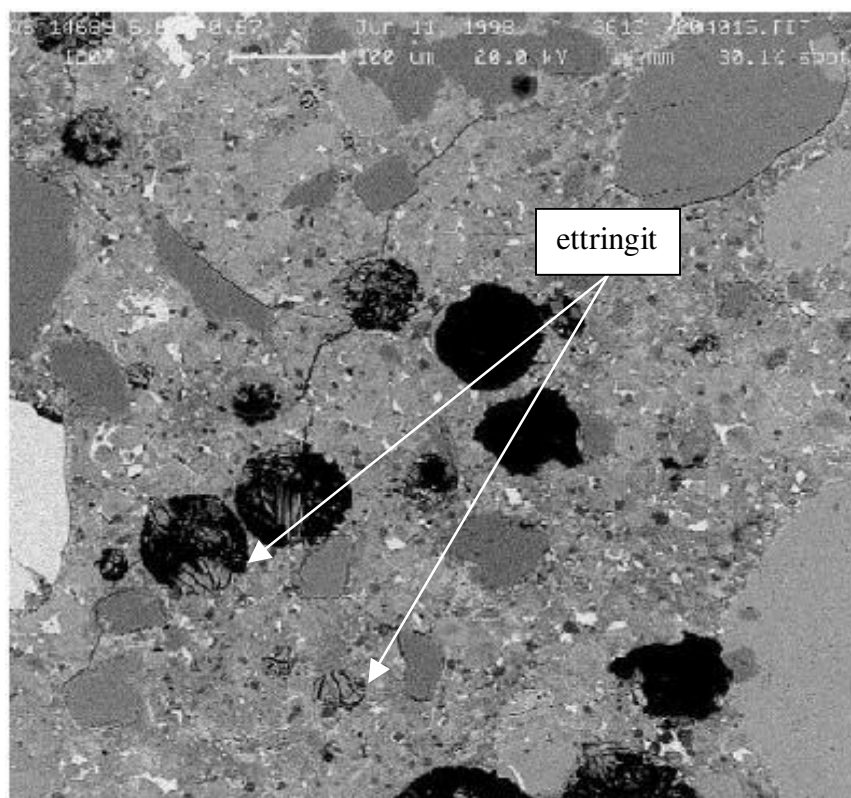
Kombinację warunków koniecznych do wystąpienia zewnętrznej korozji siarczanowej ilustruje Rysunek 1.1.



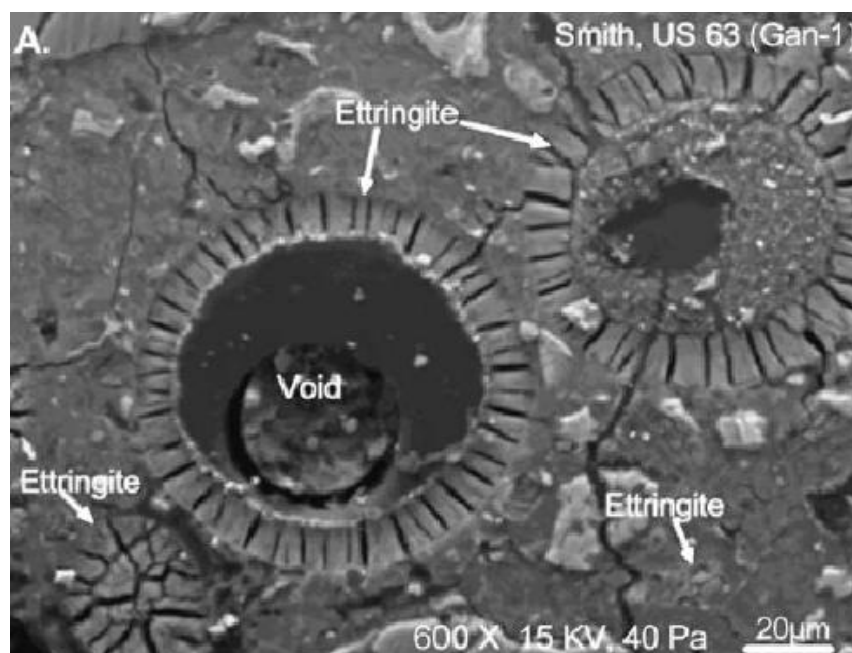
Rysunek 1.1. Warunki konieczne do zaistnienia korozji siarczanowej (na podstawie Colleparidi, 2003).

Obserwacje mikroskopowe wskazują, że krystalizacja ettringitu zachodzi w porach kapilarnych (Rys. 1.2) oraz w pustkach powietrznych betonu (Rys. 1.3). W początkowym stadium procesu krystalizacji, krystalizujący ettringit nie będzie wywierał

ciśnienia na ścianki otaczającego go materiału, gdyż wzrost kryształu będzie akomodowany przez wolną przestrzeń porów (tzw. okres inkubacji). Krystalizacja ettringitu w pustkach powietrznych może przebiegać w formie całkowitego wypełnienia pustki („void fill”) lub wzrostu pierścienia ettringitu na ścinkach pustki („void rim”), por. Rysunek 1.3. Pierwsza forma jest typowa dla mniejszych pustek (średnica < 100 μm), natomiast druga – dla pustek o średnicy > 100 μm . W obu przypadkach w kryształach ettringitu pojawia się wiele radialnych mikropęknięć, które mogą propagować się w głąb stwardniałej zaprawy cementowej. W szczególności mechanizm „void fill” sprzyja propagacji takich mikropęknięć. Powstawanie obu form ettringitu zależy bezpośrednio od wielkości dostępnej objętości porów lub pustek i od czasu ekspozycji konstrukcji na działanie roztworów zawierających jony siarczanowe.



Rysunek 1.2. Krystalizacja ettringitu w porach kapilarnych betonu (rysunek reprodukowany z pracy Brown P. and Hooton R.D., *Cement and Concrete Composites*, **24**, 361-370, 2002 - za zgodą Wydawcy czasopisma).



Rysunek 1.3. Krystalizacja ettringitu w pustkach powietrznych betonu: "void fill" (lewy dolny róg fotografii) oraz "void rim" (centralna część fotografii); (rysunek reprodukowany z pracy Lee H., Cody R.D., Cody A.M., Spry P.G. *Cement and Concrete Research*, 35, 332-343, 2005 – za zgodą Wydawcy czasopisma).

1.3. Reakcja topochemiczna czy reakcja w roztworze?

Pomimo, że badania nad korozją siarczanową trwają od początku XX wieku, nadal wśród badaczy nie ma zgody co do rodzaju reakcji w jakiej powstaje ekspansywny ettringit. Część badaczy twierdzi, że ettringit, aby był ekspansywny musi powstawać w reakcji w roztworze (Mehta, 1973a, 1973b, 1983, 2000; Mehta i Hu, 1978; Mehta i Wang, 1982; Ping i Beaudoin, 1992), inni, że ekspansywny ettringit powstaje w reakcji topochemicznej (Kalousek i Benton, 1970; Mather, 1973; Soroka, 1980; Ogawa i Roy, 1981, 1982; Cohen, 1983; Odler i Gasser, 1988; Brown i Taylor, 1999, Skalny i in., 2002).

W reakcji w roztworze, substraty reakcji są rozpuszczone w wodzie, reakcja zachodzi więc w środowisku wodnym, a produkt reakcji jest ciałem stałym. Ciśnienie wywierane przez kryształ powstający w tej reakcji można wyprowadzić z równań termodynamiki chemicznej (Scherer, 1999, 2004). Reakcja topochemiczna jest natomiast reakcją pomiędzy substratami będącymi w stanie stałym. Ettringit w tej reakcji tworzy się bezpośrednio na powierzchni cząstki chemicznie aktywnego składnika betonu, np. C_3A .

Kontrowersje między zwolennikami mechanizmu "reakcji w roztworze" a zwolennikami mechanizmu "topochemicznego" trwają od początku lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku i do dnia dzisiejszego trudno jednoznacznie stwierdzić, kto ma rację. Na podstawie szczegółowych badań literaturowych przeprowadzonych dla potrzeb niniejszej rozprawy wydaje się, że obecnie większość badaczy przychyliła się do tezy, że ekspansja elementów konstrukcji betonowych podczas korozji siarczanowej związana jest z powstawaniem ettringitu w reakcji topochemicznej. W monografii nt. korozji siarczanowej betonu (Skalny i in., 2002) podane są następujące warunki, które muszą być spełnione, aby nastąpiła ekspansja elementu betonowego:

1. Objętość ettringitu musi być większa od pewnej objętości progowej, aby nastąpiło wywieranie ciśnienia na ścianki porów betonu. Objętość progowa wynika z początkowej objętości porów kapilarnych.
2. Tylko ettringit powstały po hydratacji cementu wywołuje ekspansję. Ettringit powstały w procesie hydratacji cementu nie powoduje ekspansji.
3. Ettringit powodujący ekspansję betonu musi powstawać w reakcji topochemicznej.

W dalszej części pracy zostaną wyprowadzone wzory opisujące ciśnienie krystalizacji w reakcji topochemicznej i w reakcji w roztworze, a także porównamy modele ekspansji betonu dla obu tych reakcji. Warto jednak już w tym miejscu zasygnalizować, że przyjęcie topochemicznego mechanizmu powstawania ettringitu pozwoli na sprowadzenie rozważanego problemu naukowego do problemu mikromechaniki sferycznej niejednorodnej inkluzji z odkształceniem własnym (*eigenstrain*), pęczniejącej w ośrodku sprężystym, którego właściwości sprężyste i transportowe ulegają stopniowej zmianie wskutek narastającego mikropęknięcia wywołanego ciśnieniem krystalizacji ettringitu.

1.4. Czynniki wpływające na intensywność korozji siarczanowej

Podstawowymi czynnikami wpływającymi na intensywność zewnętrznej korozji siarczanowej betonu są: poziom stężenia siarczanów, początkowa porowatość betonu, oraz zawartość w cemencie aktywnych składników (np. C_3A) reagujących z siarczanami.

Stężenie dyfundujących siarczanów odgrywa ważną rolę w procesie korozji, gdyż od niego zależy liczba powstałych kryształów ettringitu. Wg Polskiej Normy PN–

EN206–1:2003 można wyróżnić trzy stopnie agresywności chemicznej środowiska (gruntu i wody gruntowej) w zależności od stężenia jonów siarczanowych i magnezowych (Tabela 1.2):

Tabela 1.2. Klasyfikacja chemicznej agresywności środowiska przy zewnętrznej korozji siarczanowej wg Polskiej Normy PN – EN206 – 1:2003

Charakterystyka chemiczna	XA1	XA2	XA3
Woda gruntowa			
SO_4^{2-} , mg/l	≥ 200 <i>i</i> ≤ 600	> 600 <i>i</i> ≤ 3000	> 3000 <i>i</i> ≤ 6000
Grunt			
SO_4^{2-} , mg/kg	≥ 2000 <i>i</i> ≤ 3000	> 3000 <i>i</i> ≤ 12000	> 12000 <i>i</i> ≤ 24000

gdzie:

- **XA1** – środowisko chemicznie mało agresywne,
- **XA2** – środowisko chemicznie średnio agresywne,
- **XA3** – środowisko chemicznie silnie agresywne.

Beton jest materiałem porowatym, a porowatość ma wpływ na prędkość dyfuzji siarczanów. Im wyższa porowatość betonu, tym szybsza dyfuzja i więcej ettringitu może powstać w określonym przedziale czasowym. Jednocześnie, aby ettringit zaczął wywierać ciśnienie na ścianki porów, musi najpierw wypełnić wolną przestrzeń tych porów. Proces inkubacji (swobodnej krystalizacji) ettringitu w bardziej porowatym betonie jest dłuższy. Z drugiej strony wiadomo, że w bardziej porowatym betonie prędkość dyfuzji jest większa i lokalnie ettringit szybciej będzie wypełniał pory powodując skrócenie czasu inkubacji. Trudno z góry przewidzieć, który z powyżej opisanych efektów będzie dominujący. Wyniki doświadczeń wskazują, że większa porowatość, prowadzi do szybszego zniszczenia betonu (Ouyang i in., 1988, Skalny i in., 2002). Natomiast model Tixier'a i Mobasher'a (2003) nie przewiduje tego efektu. Jest to spowodowane tym, że badacze ci uwzględniają tylko dłuższy czas inkubacji ettringitu z uwagi na większą porowatość, ale nie uwzględniają wpływu większej porowatości na wzrost współczynnika dyfuzji.

Porowatość kapilarna betonu silnie zależy od stosunku wodno-cementowego (w/c). Im wyższy jest wskaźnik w/c, tym większa jest porowatość betonu. Polska Norma PN–

EN206–1:2003 określa maksymalną wielkość w/c dla betonów zagrożonych agresywnym środowiskiem (Tabela 1.3).

Tabela 1.3. Maksymalna wielkość w/c w zależności od agresywności środowiska wg Polskiej Normy PN – EN206 – 1:2003

	XA1	XA2	XA3
Maksymalne w/c	0,55	0,50	0,45

Podstawowym składnikiem cementu, który wchodzi w reakcje z siarczanami w procesie korozji siarczanowej jest glinian trójwapniowy (C_3A). W cementach o zwiększonej odporności na korozję siarczanową ogranicza się zawartość tego składnika. Należy zwrócić tutaj uwagę na klasyfikację cementów portlandzkich wg amerykańskiej normy ASTM C150 (Tabela 1.4)

Tabela 1.4. Klasyfikacja cementów portlandzkich wg normy ASTM C150

Rodzaj cementu portlandzkiego	Typowy skład chemiczny	Właściwości i zastosowanie
Typ I	55% C_3S , 19% C_2S , 10% C_3A , 7% C_4AF , 2.8% MgO , 2.9% SO_3	Powszechnie wykorzystywany typ cementu. Nie można stosować w konstrukcjach narażonych na działanie soli i wód gruntowych. Brak odporności na korozję siarczanową.
Typ II	51% C_3S , 24% C_2S , 6% C_3A , 11% C_4AF , 2.9% MgO , 2.5% SO_3	Typ cementu średnio odporny na korozję siarczanową. Limitowana jest zawartość C_3A (do 8%) i suma $C_3A + C_3S$ (do 58%). Stosowany w konstrukcjach narażonych na chemicznie średnio agresywne środowisko.
Typ III	57% C_3S , 19% C_2S , 10% C_3A , 7% C_4AF , 3.0% MgO , 3.1% SO_3	Cement szybko wiążący, uzyskujący wytrzymałość po trzech dniach hydratacji równą wytrzymałości cementu typu I i II uzyskaną po 7 dniach. Cement ten uzyskuje wytrzymałość po 7 dniach hydratacji taką jak typ I i II po 28 dniach. Często jest wykorzystywany w naprawach konstrukcji.
Typ IV	28% C_3S , 49% C_2S , 4% C_3A , 12% C_4AF , 1.8% MgO , 1.9% SO_3	Cement o małym cieple hydratacji. Konsekwencją tego jest powolny wzrost wytrzymałości. Stosowany jest w budowie tam rzecznych. Cement ten jest najbardziej kosztowny. Nie występuje w sprzedaży, jest przygotowywany na zamówienie.
Typ V	38% C_3S , 43% C_2S , 4% C_3A , 9% C_4AF , 1.9% MgO , 1.8% SO_3	Ten rodzaj cementu jest wykorzystywany, gdy konieczna jest duża odporność na działanie korozji siarczanowej. Zawartość C_3A nie może przekraczać 5%. Może być również

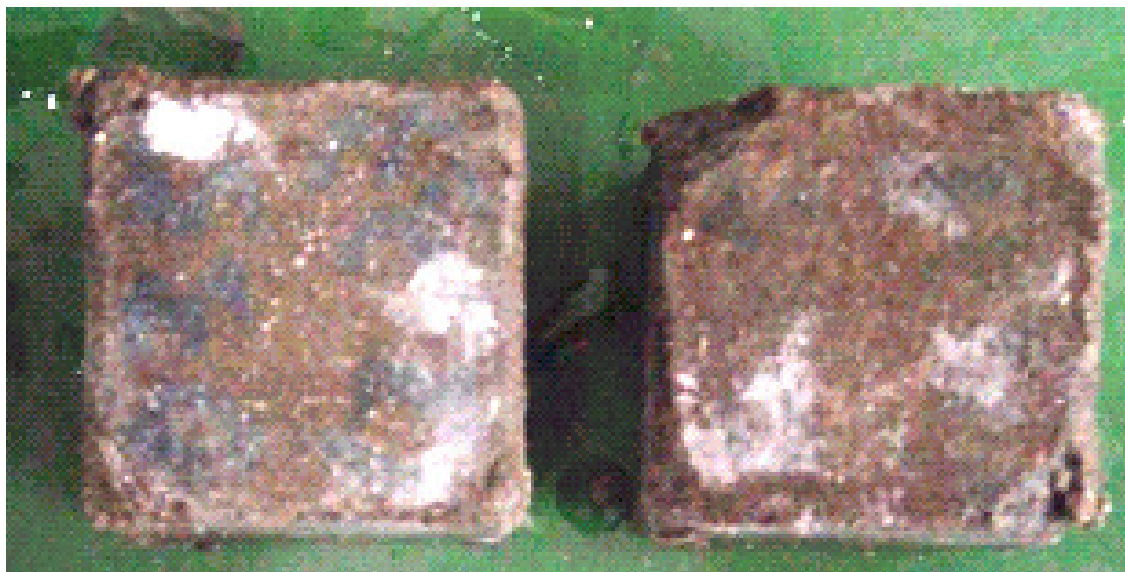
		wykorzystywany w konstrukcjach narażonych na działanie wody morskiej, pod warunkiem, że zawartości C_3A nie przekracza 2%. Dodatkowo limitowana jest zawartość ($C_4AF + 2C_3A$) – do 20%.
--	--	--

1.5. Makroskopowe skutki korozji siarczanowej

W skali mikro krystalizacja ettringitu powoduje nukleację i wzrost mikroszczelin w stwardniałej zaprawie cementowej. W bardziej zaawansowanym stadium ataku siarczanowego mikroszczeliny mogą łączyć się ze sobą tworząc makroszczeliny. Powstawanie mikroszczelin a później makroszczelin prowadzi do zmniejszenia wartości modułów sprężystych materiału. Spękany beton stawia mniejszy opór krystalizującemu ettringitowi i narasta makroskopowa ekspansja elementu konstrukcji. Rysunki 1.4 i 1.5 przedstawiają zniszczone próbki betonowe w wyniku korozji siarczanowej.



Rysunek 1.4. Zaawansowane zniszczenie próbki wykonanej z zaprawy cementowej o stosunku $w/c=0.45$ pod wpływem Na_2SO_4 o stężeniu 5%. Czas ekspozycji na działanie siarczanów – 510 dni (rysunek reprodukowany z pracy Lee, S.T.; Moon, H.Y.; Swamy, R.N. *Cement and Concrete Composites*, 27, 65-76, 2005 – za zgodą Wydawcy czasopisma).



Rysunek 1.5. Zaawansowane zniszczenie próbki wykonanej z zaprawy cementowej o stosunku $w/c=0.45$ pod wpływem $MgSO_4$ o stężeniu 5%. Czas ekspozycji na działanie siarczanów – 510 dni (rysunek reprodukowany z pracy Lee, S.T.; Moon, H.Y.; Swamy, R.N. *Cement and Concrete Composites*, 27, 65-76, 2005 – za zgodą Wydawcy czasopisma).

1.6. Modelowanie procesu korozji siarczanowej

W literaturze zajmującej się korozją siarczanową niewiele jest artykułów na temat modelowania tego złożonego zjawiska i ilościowego przewidywania jego skutków, ważnych dla trwałości konstrukcji. Jak wspomniano we Wstępie, w dostępnych pracach nie ma jak dotąd całościowego chemo-mikromechanicznego modelu procesu korozji, a zwłaszcza niewiele było prób modelowania mikropęknięcia i perkolacji w zaawansowanym stadium korozji. Jest pewna liczba publikacji, w których zaproponowano fenomenologiczny opis sprzężenia procesów dyfuzji, reakcji chemicznych i uszkodzenia (Tixier, Mobasher, 2003; Tixier, 2000; Saetta i in., 1994; Clifton, Pommersheim, 1994; Ping, Beaudoin, 1992; Winnicki, Pietruszczak, 2005; Gawin i in. 2003). Inne podejście można znaleźć w pracach Mironova i in. (2002), Gospodinov i in. (1997), Gospodinov i in. (1999), Marchand i in. (2002), Samson i in. (1999), gdzie przedstawiono rozbudowany model transportu jonów siarczanowych i reakcji formowania się ettringitu, ale nie podjęto próby matematycznego modelowania wpływu mikropęknięcia na właściwości i trwałość betonu. W niniejszym podrozdziale krótko omówione zostaną wybrane modele korozji siarczanowej, istotne dla modelu własnego będącego przedmiotem tej rozprawy.

Ping i Beaudoin (1992) przedstawiają bardzo dokładne wyprowadzenie wzoru na ciśnienie krystalizacji ettringitu powstającego w reakcji w roztworze. Wychodząc z równań termodynamiki chemicznej autorzy otrzymują równanie

$$p_c = p_s - p_s^0 = \frac{RT}{v_s} \ln \frac{K_{sp}}{K_{sp}^0}, \quad (1.5)$$

gdzie p_c to ciśnienie krystalizacji, R to uniwersalna stała gazowa, T oznacza temperaturę, v_s jest objętością molową produktu reakcji, K_{sp} i K_{sp}^0 to odpowiednio rozpuszczalność produktu reakcji pod ciśnieniem p_s i p_s^0 . Ciśnienia p_s i p_s^0 oznaczają odpowiednio ciśnienie aktualne i ciśnienie atmosferyczne.

Sposób wyznaczenia ekspansji próbki jest bardzo uproszczony. Odkształcenie osiowe jest opisane wzorem

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E}, \quad (1.6)$$

gdzie σ jest naprężeniem osiowym wywołanym przez krystalizujący ettringit, E to moduł Younga betonu. Naprężenie σ we wzorze (1.6) zdefiniowane jest jako

$$\sigma = \psi p_c, \quad (1.7)$$

gdzie ψ jest udziałem powierzchniowym pęczniejącego ettringitu w stosunku do powierzchni przekroju elementu betonowego. Autorzy przedstawiają również wykres zależności ekspansji próbki od czasu, ale nie porównują wyników teoretycznych z danymi eksperymentalnymi.

Tixier (2000) w rozprawie doktorskiej, a także Tixier i Mobasher (2003) przedstawiają dwuwymiarowy model procesu korozji siarczanowej, który przewiduje ilościowo ekspansję próbki betonowej zanurzonej w roztworze siarczanu sodu. Do wyznaczenia rozkładu dyfundujących siarczanów w przekroju próbki wykorzystują analityczne rozwiązanie II równania Ficka z członem reakcyjnym dla przypadku

jednowymiarowego. Aby znaleźć rozkład siarczanów w przekroju próbki, podobnie jak w zadaniach termosprężystości, stosują przybliżone rozwinięcie jednowymiarowego rozwiązania do przypadku dwuwymiarowego polegające na zastosowaniu superpozycji dwóch rozwiązań jednowymiarowych. Jednak, jak podają w swojej pracy, nie ma pewności, czy w przypadku dyfuzji jonów można takie rozwinięcie stosować. Odształcenie objętościowe powstającego ettringitu jest wyznaczone jako względny stosunek objętości molowych substratów i produktu reakcji, natomiast odształcenie makroskopowe próbki jest wyznaczone ze wzoru

$$\varepsilon_{(x,t)} = \frac{1}{3}(\varepsilon_{v(x,t)}^0 - f\phi), \quad (1.8)$$

gdzie: $\varepsilon_{(x,t)}$ to makroskopowe odształcenie próbki, $\varepsilon_{v(x,t)}^0$ jest odształceniem objętościowym ettringitu, ϕ to porowatość kapilarna betonu, a f jest współczynnikiem określającym część porowatości kapilarnej betonu, w której nie zachodzi reakcja powstawania ettringitu. Autorzy zakładają, że ettringit powstaje w reakcji w roztworze. Ciśnienie krystalizacji opisane jest wzorem podobnym do wyprowadzonego w pracy Ping i Beaudoin (1992)

$$p_c = \frac{RT}{v_s} \ln \frac{c}{c_0}, \quad (1.9)$$

gdzie R to uniwersalna stała gazowa, T - temperatura, v_s jest objętością molową produktu reakcji, c i c_0 to odpowiednio stężenie aktualne i równowagowe produktu reakcji. Stosunek c/c_0 we wzorze (1.9) jest w przybliżeniu równy stosunkowi K_{sp} / K_{sp}^0 we wzorze (1.5). Efektem końcowym modelu jest wyznaczenie osiowego, makroskopowego wydłużenia próbki betonowej i porównanie z danymi doświadczalnymi. Przedstawione w pracach Tixier (2000) oraz Tixier i Mobasher (2003) wykresy ekspansji próbki wyznaczone z prezentowanego modelu dobrze odzwierciedlają tendencje obserwowane eksperymentalnie, ale wartości liczbowe ekspansji wyznaczone z modelu teoretycznego znacznie odbiegają od danych doświadczalnych. Ponadto, założenie o powstawaniu ettringitu w reakcji w roztworze, w świetle najnowszych prac, wydaje się dyskusyjne.

Praca Clifton i Pommersheim (1994) w dużej części poświęcona jest wyznaczeniu odkształcenia objętościowego powstającego ettringitu w zależności od tego, jakie substancje biorą udział w reakcji. Autorzy przyjęli założenie, że ettringit powstaje w reakcji w roztworze, ale nie podają sposobu wyznaczenia makroskopowej ekspansji próbki, uzależniając jej wielkość tylko od porowatości kapilarnej betonu i podając wzory konieczne do określenia tej porowatości.

Inny aspekt korozji siarczanowej betonu bada grupa naukowców z Instytutu Mechaniki Bułgarskiej Akademii Nauk w Sofii. W pracach Gospodinov i in. (1997, 1999), Mironova i in. (2002) wyznaczono rozkład dyfundujących siarczanów rozwiązując II równanie Ficka z członem reakcyjnym dla reakcji chemicznej 1. rzędu. Autorzy wykorzystują doświadczalnie wyznaczone wartości współczynnika dyfuzji i stałej reakcji. Uwzględniają również wpływ na współczynnik dyfuzji osadzania się ettringitu na ściankach porów i zmniejszania się porowatości w pierwszej fazie procesu. W pracy Mironova i in. (2002) uwzględniono wpływ wypychania cieczy znajdującej się w porach kapilarnych przez dyfundujące siarczany. Przedstawione modele nie uwzględniają mikropęknięcia betonu wywołanego przez krystalizację ettringitu i jego wpływu na współczynnik dyfuzji. Autorzy ograniczają się do przedstawienia rozkładu siarczanów w próbce w zależności od czasu ekspozycji na działanie roztworu.

Podobny kierunek badań można zaobserwować w pracach Marchand i in. (2002) oraz Samson i in. (1999). Rozkład siarczanów w elemencie konstrukcji betonowej jest wyznaczony z rozwiązania równania Nernsta-Plancka:

$$\frac{\partial(\theta_s c_{is})}{\partial t} + \frac{\partial(\theta c_i)}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} + \theta \frac{D_i z_i F}{RT} c_i \frac{\partial \psi}{\partial x} + \theta D_i c_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x} - c_i v_x \right) = 0, \quad (1.10)$$

gdzie: θ_s jest zawartością ciała stałego w materiale, c_i jest stężeniem składnika i w stanie ciekłym, c_{is} jest stężeniem składnika i w stanie stałym, D_i jest współczynnikiem dyfuzji, z_i jest liczbą walencyjną, F jest stałą Faradaya, R to uniwersalna stała gazowa, T jest temperaturą cieczy, ψ jest potencjałem elektrycznym, γ_i to aktywność chemiczna, a v_x to prędkość cieczy. Osobne równanie transportu musi być napisane dla każdego rodzaju jonów obecnych w systemie, a otrzymany układ równań trzeba rozwiązać numerycznie. Z rozwiązania otrzymano rozkład stężenia dyfundujących siarczanów, a także stężenie powstałego ettringitu. Jednak powyższy model nie przewiduje wpływu

pękania na współczynniki dyfuzji i na stałe materiałowe. Z modelu możemy otrzymać tylko rozkład stężenia ettringitu, ale nie analizowano uszkodzenia wywołanego przez korozję.

Jak widać z przedstawionej charakterystyki, w literaturze przedmiotu brakuje kompleksowego modelu, który w kontekście korozji siarczanowej w sposób systematyczny analizowałby sprzężenia równań transportu masy (z członem reakcyjnym) z równaniami mikromechaniki (np. rozwiązanie Eshelby'ego dla inkluzji ettringitu z odkształceniem własnym), z równaniami mechaniki uszkodzenia (np. wzrost gęstości mikroszczelin w betonie powstających przy krystalizacji ettringitu i ich wpływ na stałe sprężyste betonu i współczynnik dyfuzji), i wreszcie przewidywałby czas do zniszczenia skorodowanego elementu konstrukcji poprzez podanie jego makroskopowego wydłużenia w funkcji czasu. Model zaproponowany w niniejszej rozprawie będzie próbą wypełnienia tej luki.

Rozdział 2

Cel i zakres pracy

Aktualnie szereg ośrodków naukowych na świecie prowadzi intensywne prace badawcze nad zbudowaniem modelu chemo-uszkodzenia betonu w warunkach korozji siarczanowej, np. Uniwersytet Stanu Arizona w Tempe (prof. Mobasher), Uniwersytet w Lille (prof. Shao), Uniwersytet w Bochum (prof. Meschke), Instytut Mechaniki BAN w Sofii (prof. Mironova), Uniwersytet w Padwie (prof. Schrefler). Wspomnieć należy również o rozległym niemieckim programie badawczym *Schwerpunktprogramm SPP 1122* (DFG) nt. zniszczenia betonu w wyniku działania agresywnego środowiska, obejmującym kilkanaście uniwersytetów i instytutów naukowych w Niemczech (2001-2006). W Polsce badaniem korozji siarczanowej oraz podobnymi typami chemo-uszkodzenia betonu zajmują się m. in. zespoły naukowe na Politechnice Świętokrzyskiej (prof. Piasta), Akademii Górniczo-Hutniczej (prof. Małolepszy), Politechnice Krakowskiej (dr Winnicki), Politechnice Łódzkiej (prof. Gawin) i in. W większości, wspomniane wyżej grupy badawcze zajmują się opisem transportu jonów siarczanowych z uwzględnieniem niszczących reakcji chemicznych bez próby matematycznego opisu mechanicznych skutków korozji siarczanowej, albo podejmują wysiłek całościowego opisu procesu korozji siarczanowej i uszkodzenia betonu stosując podejście fenomenologiczne.

Celem naukowym niniejszej pracy jest zbudowanie sprzężonego chemo-mikromechanicznego modelu uszkodzenia i ekspansji stwardniałego betonu w wyniku zewnętrznej korozji siarczanowej.

Rozdział 1 jest wprowadzeniem w zagadnienia korozji siarczanowej. Zawiera przegląd światowej literatury w odniesieniu do wyników doświadczeń, jak i istniejących modeli zjawiska zniszczenia w warunkach korozji siarczanowej.

W Rozdziale 3 w zwięzły sposób omówione zostały modele i pojęcia z zakresu mikromechaniki, zastosowane przez autora do budowania modelu matematycznego uszkodzenia wywołanego korozją siarczanową, takie jak: reprezentatywny element objętościowy, tensor Eshelby'ego, metoda ekwiwalentnej inkluzji i teoria perkolacji.

Pokazany został również opis matematyczny wpływu zwiększającej się liczby szczelin na właściwości transportowe materiału.

W Rozdziale 4 zaproponowany został matematyczny model chemo-uszkodzenia betonu pod wpływem korozji siarczanowej. W modelu tym założono powstawanie ettringitu w reakcji topochemicznej, w której wszystkie substraty reakcji znajdują się w stanie stałym, a reakcja zachodzi na powierzchni jednego z nich. Uwzględniono wpływ wzrastającej gęstości uszkodzeń na efektywne własności transportowe materiału, wyznaczony został zmienny w czasie rozkład dyfundujących siarczanów i promień szczelin typu „penny-shape” powstałych pod wpływem ciśnienia krystalizacji ettringitu. Wynikiem modelu jest symulacja zmiennej w czasie ekspansji próbki betonowej zanurzonej w roztworze siarczanów. Otrzymane wyniki teoretyczne porównano z wynikami doświadczalnymi.

Głównym celem Rozdziału 5 jest porównanie wielkości ekspansji betonu uzyskanych z modelu przy założeniu powstawania ettringitu w reakcji topochemicznej z wynikami modelu zakładającym powstawanie ettringitu w reakcji w roztworze. Wyprowadzono równania wyznaczające ciśnienie krystalizacji ettringitu w warunkach reakcji w roztworze, a podsumowaniem tego rozdziału jest wykres przedstawiający wyniki ekspansji uzyskane przy zastosowaniu obu modeli.

W Rozdziale 6 rozszerzono zbudowany model korozyjnego chemo-uszkodzenia betonu poprzez uwzględnienie wpływu obciążenia zewnętrznego. Elementami narażonymi na działanie siarczanów są np. filary mostów lub fundamenty budynków. Elementy te, oprócz naprężeń wewnętrznych wywołanych krystalizacją ettringitu, poddane są również naprężeniom ściskającym od obciążenia zewnętrznego, (np. ciężar własny konstrukcji). Przedstawiony w Rozdziale 6 model chemo-uszkodzenia betonu uwzględnia wpływ zewnętrznych naprężeń na ciśnienie krystalizacji na efektywne własności transportowe i ekspansję elementu konstrukcji betonowej.

W Rozdziale 7 przedstawiono podsumowanie wyników uzyskanych w pracy i nakreślono kierunki dalszych badań w zakresie modelowania chemo-uszkodzenia kompozytów betonowych.

Aneks zawiera napisane przez autora procedury numeryczne w języku FORTRAN zastosowane do rozwiązywania równań modelu wyprowadzonych w Rozdziałach 4, 5 i 6.

Rozdział 3

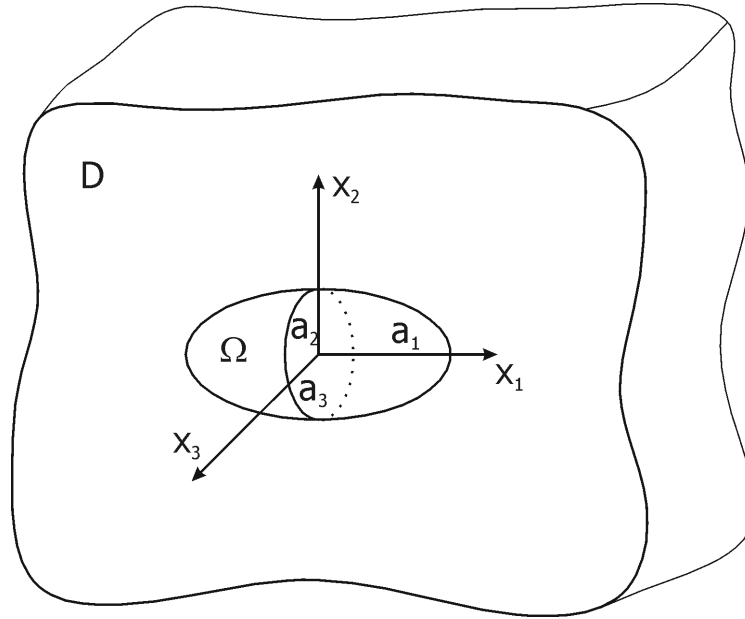
Metody mikromechaniki w opisie chemo-uszkodzenia betonu

Mikromechanika zajmuje się relacjami między stanem makroskopowym materiału, a jego mikrostrukturą. Zgodnie z tą definicją, zmiana makroskopowego stanu materiału jest ściśle związana ze zmianami jego mikrostruktury (Krajcinovic, 1996). W przypadku prezentowanych modeli uszkodzenia betonu, powstawanie mikroszczelin ma wpływ na makroskopowy współczynnik dyfuzji i na wielkość makroskopowych modułów sprężystości (moduł Younga i liczba Poissona). Krystalizacja ettringitu i jego pęcznienie w porach betonu powoduje makroskopową ekspansję elementu konstrukcji betonowej. Pęczniący kryształ ettringitu posiada pewne naprężenia i odkształcenia własne. Mikromechanika daje narzędzia do opisu wpływu naprężeń i odkształceń własnych niejednorodności na makroskopowe pole naprężeń osnowy.

Niniejszy rozdział definiuje pewne pojęcia z zakresu mikromechaniki, stosowane w tej pracy. Zaprezentowane są również metody mikromechaniczne przybliżonego wyznaczania efektywnych własności transportowych materiału sprężystego z mikroszczelinami.

3.1. Rozwiązanie Eshelby'ego

Jednym z najważniejszych teoretycznych rozwiązań w mikromechanice jest zaproponowane przez Eshelby'ego wyznaczenie naprężeń w materiale sprężystym, wywołanych przez odkształcenie własne (*eigenstrain*) w elipsoidalnej inkluzji. Inkluzja, wg nomenklatury Mury (1987), jest ograniczoną częścią materiału (Ω) o takich samych właściwościach materiałowych jak osnowa (D), ale z odkształceniem własnym (Rys. 3.1). Odkształcenie własne może być wywołane, np. wzrostem temperatury czy transformacją fazową w Ω . Z drugiej strony, elipsoidalną część materiału Ω o innych stałych materiałowych niż osnowa, Mura nazywa niejednorodnością.



Rysunek 3.1. Elipsoidalna inkluzja/niejednorodność (Ω) w osnowie (D).

Rozwiązanie Eshelby'ego wiąże ze sobą całkowite odkształcenie wewnątrz inkluzji (wywołane oddziaływaniem osnowy i odkształceniem własnym inkluzji) z odkształceniem własnym tej inkluzji. Najważniejszym wynikiem Eshelby'ego jest udowodnienie, że jeśli odkształcenia własne elipsoidalnej inkluzji są jednorodne, to pola całkowitych odkształceń i naprężeń wewnątrz inkluzji są też jednorodne:

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \varepsilon_{kl}^* = \text{const} \quad \text{wewnątrz } \Omega, \quad (3.1)$$

gdzie: ε_{ij} to odkształcenie wewnątrz inkluzji, ε_{kl}^* jest odkształceniem własnym, a S_{ijkl} to tensor Eshelby'ego. Wykorzystując równanie (3.1) naprężenia wewnątrz inkluzji można wyrazić następująco (Gross, Seelig, 2006)

$$\sigma_{ij} = C_{ijmn} (S_{mnkl} - I_{mnkl}) \varepsilon_{kl} = \text{const} \quad \text{wewnątrz } \Omega, \quad (3.2)$$

gdzie $I_{mnkl} = \frac{1}{2} (\delta_{mk} \delta_{nl} + \delta_{ml} \delta_{nk})$ jest jednostkowym tensorem czwartego rzędu.

Tensor Eshelby'ego w przypadku materiału izotropowego zależy tylko od liczby Poissona, stosunku długości i orientacji osi elipsoidalnej inkluzji względem układu odniesienia. W rzeczywistych materiałach często spotyka się sferyczne inkluzje lub niejednorodności ($a_1=a_2=a_3$). Dla takiego kształtu inkluzji/niejednorodności tensor Eshelby'ego ma następujące składowe (Mura, 1987):

$$\begin{aligned} S_{1111} = S_{2222} = S_{3333} &= \frac{7-5\nu}{15(1-\nu)} \\ S_{1122} = S_{2233} = S_{3311} = S_{1133} = S_{2211} = S_{3322} &= \frac{5\nu-1}{15(1-\nu)}, \\ S_{1212} = S_{2323} = S_{3131} &= \frac{4-5\nu}{15(1-\nu)} \end{aligned} \quad (3.3)$$

pozostałe składowe tensora są równe zero.

3.2. Metoda ekwiwalentnej inkluzji

W rzeczywistych materiałach rzadko występują inkluzje w sensie Mury. Dużo częściej mamy do czynienia z niejednorodnościami (np. kompozyt o osnowie ceramicznej ze sferycznymi wtrąceniami metalu, kryształy ettringitu wewnątrz stwardniałego betonu, itp.). W takim przypadku nie można bezpośrednio zastosować rozwiązania Eshelby'ego, lecz trzeba najpierw uwzględnić wpływ różnicy modułów sprężystych materiałów osnowy i niejednorodności. Taką możliwość daje metoda ekwiwalentnej inkluzji. Poniżej przedstawiono zastosowanie tej metody do wyznaczenia zaburzenia w polu naprężeń, które zostało wywołane przez niejednorodność z naprężeniem własnym (Mura, 1987). Materiał (D) zawierający niejednorodność (Ω) (Rys. 3.1) znajduje się pod obciążeniem $\sigma_{ij}^0 + \sigma_{ij}$, gdzie σ_{ij}^0 jest przyłożonym naprężeniem zewnętrznym, a σ_{ij} jest sumą zaburzeń w polu naprężeń wywołanych przez inkluzję o innych modułach sprężystych niż osnowa D, i naprężenia wywołanego przez odkształcenie własne (ε_{ij}^p) związane z niejednorodnością. Naprężenie całkowite $\sigma_{ij}^0 + \sigma_{ij}$ wywołuje odkształcenie całkowite ($u_{k,l}^0 + u_{k,l} - \varepsilon_{kl}^p$) składające się, odpowiednio, z odkształcenia ($u_{k,l}^0$) wywołanego przez naprężenie zewnętrzne, odkształcenia ($u_{k,l}$) wywołanego przez różne

moduły sprężyste osnowy i niejednorodności, a także odkształcenia własnego niejednorodności (ε_{kl}^p).

Oznaczając stałe sprężyste w niejednorodności (Ω) jako C_{ijkl}^* , a osnowy ($D-\Omega$) jako C_{ijkl} , prawo Hooke'a można zapisać następująco

$$\begin{aligned}\sigma_{ij}^0 + \sigma_{ij} &= C_{ijkl}^* (u_{k,l}^0 + u_{k,l} - \varepsilon_{kl}^p) & w \Omega \\ \sigma_{ij}^0 + \sigma_{ij} &= C_{ijkl} (u_{k,l}^0 + u_{k,l}) & w D - \Omega\end{aligned}\quad (3.4)$$

Ponadto, muszą być spełnione następujące warunki:

$$\begin{aligned}\sigma_{ij}^0 &= C_{ijkl} u_{k,l}^0 & w D \\ \sigma_{ij,j}^0 &= 0 & w D \\ \sigma_{ij}^0 n_j &= F_i & na |D| \\ \sigma_{ij,j} &= 0 & w D \\ \sigma_{ij} n_j &= 0 & na |D|\end{aligned}\quad (3.5)$$

Wzór (3.4) można zapisać w następującej postaci

$$\begin{aligned}\sigma_{ij}^0 + \sigma_{ij} &= C_{ijkl}^* (\varepsilon_{kl}^0 + \varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^p) & w \Omega \\ \sigma_{ij}^0 + \sigma_{ij} &= C_{ijkl} (\varepsilon_{kl}^0 + \varepsilon_{kl}) & w D - \Omega\end{aligned}\quad (3.6)$$

Istotą metody ekwiwalentnej inkluzji jest zastąpienie odkształcenia wywołanego przez różnicę w stałych sprężystych materiału inkluzji i osnowy, fikcyjnym odkształceniem ekwiwalentnym ε_{ij}^* . W takim przypadku prawo Hooke'a przyjmuje postać

$$\begin{aligned}\sigma_{ij}^0 + \sigma_{ij} &= C_{ijkl} (\varepsilon_{kl}^0 + \varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^p - \varepsilon_{kl}^*) & w \Omega \\ \sigma_{ij}^0 + \sigma_{ij} &= C_{ijkl} (\varepsilon_{kl}^0 + \varepsilon_{kl}) & w D - \Omega\end{aligned}\quad (3.7)$$

Porównując wzory (3.6) i (3.7), otrzymujemy

$$C_{ijkl}^* (\varepsilon_{kl}^0 + \varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^p) = C_{ijkl} (\varepsilon_{kl}^0 + \varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^p - \varepsilon_{kl}^*) \quad w \Omega, \quad (3.8)$$

a wykorzystując wzór (3.1)

$$\varepsilon_{kl} = S_{klmn} (\varepsilon_{mn}^p + \varepsilon_{mn}^*) = S_{klmn} \varepsilon_{mn}^{**}, \quad (3.9)$$

gdzie $\varepsilon_{mn}^{**} = \varepsilon_{mn}^p + \varepsilon_{mn}^*$.

Podstawienie (3.9) do (3.8), prowadzi do następującego równania

$$\sigma_{ij}^0 + \sigma_{ij} = C_{ijkl}^* (\varepsilon_{kl}^0 + S_{klmn} \varepsilon_{mn}^{**} - \varepsilon_{kl}^p) = C_{ijkl} (\varepsilon_{kl}^0 + S_{klmn} \varepsilon_{mn}^{**} - \varepsilon_{kl}^*), \quad (3.10)$$

które przy braku naprężeń zewnętrznych redukuje się do

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}^* (S_{klmn} \varepsilon_{mn}^{**} - \varepsilon_{kl}^p) = C_{ijkl} (S_{klmn} \varepsilon_{mn}^{**} - \varepsilon_{kl}^*). \quad (3.11)$$

W przypadku sferycznego kryształu ettringitu w sprężystej osnowie betonowej, przy braku obciążenia zewnętrznego tensor odkształcenia ekwiwalentnego będzie miał tylko składowe diagonalne, opisane następującym wzorem (Mura, 1987)

$$\varepsilon_{kk}^{**} = \frac{3(-K^* \varepsilon_{kk}^p)(1-\nu)}{(4\nu-2)K - (1+\nu)K^*}, \quad (3.12)$$

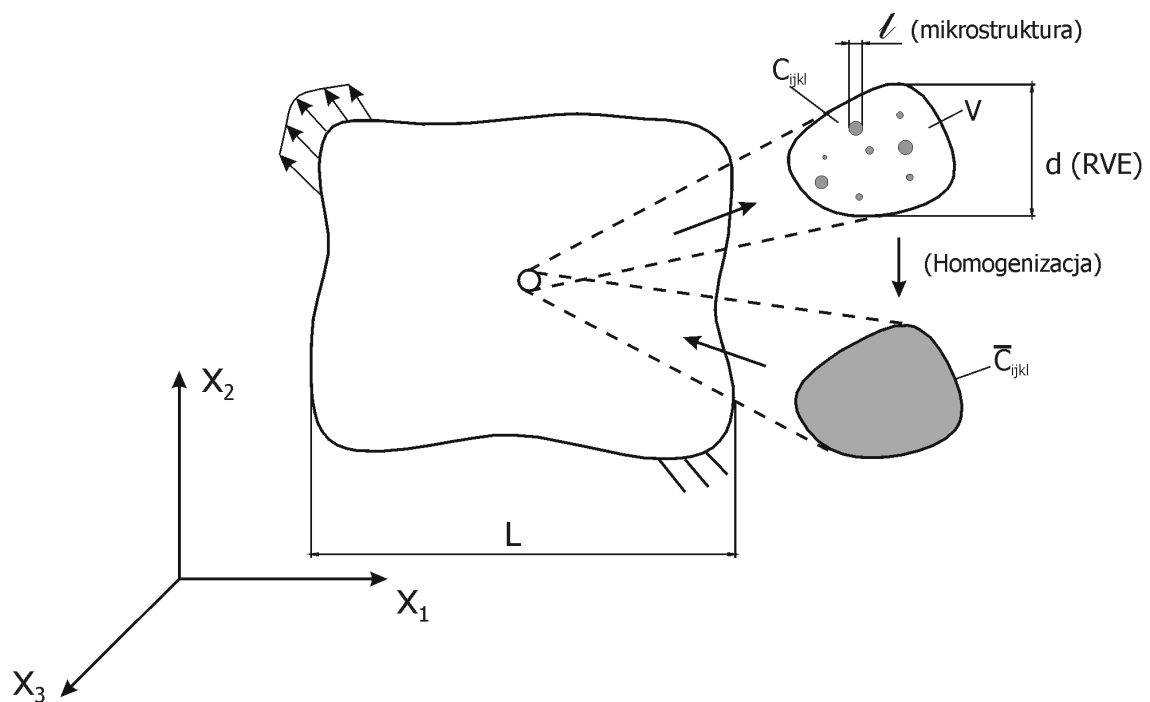
gdzie K^* i K to odpowiednio moduły objętościowe niejednorodności i osnowy, a ν to liczba Poissona osnowy. Pole naprężeń dla takiego przypadku przyjmuje postać

$$\sigma_{ij} = 2\mu(S_{ijmn}\epsilon_{mn}^{**} - \epsilon_{ij}^{**}) + \lambda\delta_{ij}(S_{kkmn}\epsilon_{mn}^{**} - \epsilon_{kk}^{**}), \quad (3.13)$$

gdzie S_{ijmn} to tensor Eshelby'ego, którego składowe opisane są wzorem (3.3).

3.3. Reprezentatywny element objętościowy

Zadaniem mikromechaniki jest powiązanie zmian mikrostruktury materiału z jego właściwościami makroskopowymi. Ważnym elementem modelu mikromechanicznego jest wyznaczenie minimalnej objętości (RVE), która będzie reprezentować mikroskopowe właściwości materiału, a jednocześnie w opisie makroskopowych występować w roli punktu materialnego.



Rysunek 3.2. Charakterystyczne skale wielkości (na podstawie Gross, Seelig, 2006).

Reprezentatywny element objętościowy (*Representative Volume Element, RVE*) jest to najmniejsza, statystycznie jednorodna, objętość reprezentująca właściwości całego materiału. Makroskopowe moduły sprężystości nie mogą zależeć ani od kształtu RVE, ani od jego wielkości. Inaczej mówiąc, w przypadku niejednorodnego rozkładu defektów, objętość RVE musi zawierać dostateczną ich liczbę, a ponadto rozmiar

charakterystyczny defektów l musi być dużo mniejszy niż rozmiar charakterystyczny RVE (Rys. 3.2). Jednocześnie RVE musi być dostatecznie mały, aby w makroskali można go traktować jako punkt materialny. Podsumowując, RVE musi spełniać następujący warunek (Gross, Seelig 2006):

$$l \ll d \ll L. \quad (3.14)$$

Ścisły warunek matematyczny jaki musi być spełniony aby wycinek materiału był reprezentatywny dla całej objętości podał Hill (1963). Warunek Hill'a można wyprowadzić w następujący sposób. W mechanice tensor efektywnych stałych sprężystych można zdefiniować jako współczynnik proporcjonalności między uśrednionym po objętości tensorem naprężenia i odkształcenia (Hill, 1963)

$$\langle \sigma_{ij} \rangle = C_{ijkl}^M \langle \epsilon_{kl} \rangle. \quad (3.15)$$

Efektywne stałe sprężyste można również zdefiniować jako współczynniki proporcjonalności między uśrednioną po objętości energią odkształcenia i uśrednionym po objętości odkształceniem

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2} C_{ijkl}^E \langle \epsilon_{ij} \rangle \langle \epsilon_{kl} \rangle = \frac{1}{2} \langle \sigma_{kl} \rangle \langle \epsilon_{kl} \rangle. \quad (3.16)$$

Lecz $\langle U \rangle$ z definicji to uśredniona po objętości lokalna energia odkształcenia, która może być zapisana następująco

$$\langle U \rangle \equiv \frac{1}{2} \langle \sigma_{ij} \epsilon_{ij} \rangle = \frac{1}{2} \langle \sigma_{ij} \rangle \langle \epsilon_{ij} \rangle + \frac{1}{2} \langle \sigma'_{ij} \rangle \langle \epsilon'_{ij} \rangle, \quad (3.17)$$

gdzie σ'_{ij} i ϵ'_{ij} oznaczają fluktuacje w pobliżu wartości średnich odpowiednio naprężenia i odkształcenia. Podstawiając wzory (3.15) i (3.16) do (3.17) otrzymujemy

$$(C_{ijkl}^E - C_{ijkl}^M) \langle \epsilon_{ij} \rangle \langle \epsilon_{kl} \rangle = \langle \sigma'_{ij} \rangle \langle \epsilon'_{ij} \rangle. \quad (3.18)$$

Równanie (3.18) pokazuje, że efektywne stałe materiałowe zdefiniowane w sposób mechaniczny i energetyczny są takie same, tylko wtedy, gdy fluktuacje uśrednionych naprężeń i odkształceń w materiale heterogenicznym znikają, tj.

$$\langle \sigma'_{ij} \rangle \langle \epsilon'_{ij} \rangle = 0. \quad (3.19)$$

Na podstawie (3.17) warunek ten można przestawić również w następującej postaci

$$\langle \sigma_{ij} \epsilon_{ij} \rangle = \langle \sigma_{ij} \rangle \langle \epsilon_{ij} \rangle. \quad (3.20)$$

Aby warunek Hill'a był spełniony, naprężenia zewnętrzne obciążające RVE nie mogą zależeć od mikrostruktury. Innymi słowy RVE powinien mieć taką wielkość, aby jego efektywne stałe sprężyste nie zależały od jednorodnych warunków brzegowych. Wiele rzeczywistych materiałów nie spełnia warunku Hill'a (np. niektóre kompozyty czy materiały ze szczelinami). Jednak dla materiałów z dużą liczbą mikroszczelin zdefiniowanie efektywnych własności materiałowych w sposób mechaniczny (3.15) lub w sposób energetyczny (3.16) pozwala na zastosowanie warunku Hill'a. W tych przypadkach materiał uszkodzony uważa się za jednorodny, a wpływ mikroszczelin jest uwzględniany przez parametr uszkodzenia (Aidun i in. 1999).

W praktycznych zastosowaniach wielkość charakterystyczna reprezentatywnego elementu objętościowego waha się w granicach $d \approx 0,1 \text{ mm}$ dla materiałów ceramicznych do $d \approx 100 \text{ mm}$ dla materiałów betonowych. Duża wartość d w tym ostatnim przypadku wynika z silnie niejednorodnej struktury betonu.

3.4. Efektywne stałe materiałowe

Typowy problem pojawiający się przy modelowaniu materiałów z mikroszczelinami to wyznaczenie modułów efektywnych. Jeżeli gęstość mikroszczelin jest niewielka, to można przyjąć, że nie oddziałują one ze sobą, i do wyznaczenia efektywnych stałych sprężystych materiału można zastosować jedną z metod przybliżonych, znanych pod nazwą (i) metod ośrodków efektywnych (*effective media methods*), np. metoda Taylora

(Taylor, 1938), metoda *self-consistent* (np. Nemat-Nasser, Hori, 1993), metoda różniczkowa (Hashin, 1964) oraz (ii) metod pól efektywnych (*effective field methods*), np. Mori-Tanaka (1973), Benveniste (1987). Metody te wykorzystują rozwiązanie problemu inkluzji Eshelby'ego (1957). Jeżeli natomiast gęstość uszkodzeń przekroczy pewien poziom krytyczny, nie można już zaniedbać ich wzajemnej interakcji i stosowanie metod ośrodków/pól efektywnych jest nieuprawnione.

W takim przypadku rozwiązania problemu interakcji wielu szczelin w ośrodku sprężystym można poszukiwać przy pomocy metod numerycznych, np. metody elementów brzegowych, która jest bardziej predestynowana do analizy problemów wielu szczelin niż metoda elementów skończonych. Można również zastosować modele fizyki statystycznej ośrodków nieuporządkowanych, np. teorii perkolacji. Należy przy tym pamiętać, że model perkolacyjny nie jest adekwatny, gdy nukleacja defektów przestaje być przypadkowa.

3.4.1. Metoda wewnętrznie zgodna

Metody ośrodków efektywnych (*effective medium methods*) są często wykorzystywane do oszacowania efektywnych modułów materiałów z defektami (Mura 1987; Nemat-Nasser, Hori, 1993; Basista, 2001). Najpopularniejszą z tej grupy jest metoda wewnętrznie zgodna (*self-consistent method*, SCM) i tę metodę wykorzystano w niniejszej pracy.

SCM jest oparta na założeniach, że:

- a) pole naprężeń wywołane przez każdą z inkluzji jest takie samo,
- b) pole naprężeń i odkształceń pojedynczej inkluzji słabo zależy od położenia pozostałych inkluzji.

Powyższe założenia ograniczają stosowanie SCM do przypadków małej gęstości uszkodzeń. Metoda wewnętrznie zgodna polega na zamianie problemu materiału z wieloma współdziałającymi szczelinami na problem jednej szczeliny w osnowie z fikcyjnego, jednorodnego materiału sprężystego o nieznanymi właściwościami efektywnymi. Te nieznanymi właściwościami efektywnymi wyznacza się w sposób iteracyjny (Sumarac, 1987).

Dla szczelin typu *penny-shape* o promieniu a , rozłożonych losowo oszacowania SCM modułu Younga i liczby Poissona są następujące (Budiansky, O'Connell, 1976):

$$\frac{\bar{E}}{E_0} = 1 - \frac{16(1-\bar{\nu}^2)(10-3\bar{\nu})}{45(2-\bar{\nu})} \omega, \quad (3.21)$$

$$\omega = \frac{45}{16} \frac{(\nu_0 - \bar{\nu})(2 - \bar{\nu})}{(1 - \bar{\nu}^2)[10\nu_0 - \bar{\nu}(1 + 3\nu_0)]}, \quad (3.22)$$

gdzie symbole z indeksem „0” odnoszą się do niespękanego materiału, symbole z nadkreśleniem odnoszą się do efektywnych modułów sprężystych, a ω jest parametrem uszkodzenia. Równanie (3.22) przedstawia oszacowanie $\bar{\nu}$ w formie uwikłanej.

Parametr gęstości uszkodzeń ω (Budiansky, O'Connell, 1976) zdefiniowany jest jako

$$\omega = \frac{N}{V} \langle a^3 \rangle, \quad (3.23)$$

gdzie N jest liczbą szczelin w objętości V , a promieniem szczeliny, a $\langle \cdot \rangle$ oznacza wartość uśrednioną po objętości wielkości znajdującej się wewnątrz nawiasów.

3.4.2. Zastosowanie teorii perkolacji w modelu korozji siarczanowej betonu

Wzory wyprowadzone w poprzednim podrozdziale mają zastosowanie tylko wtedy, gdy nie ma bezpośredniej interakcji między szczelinami. Ten warunek jest spełniony, przy małych lub umiarkowanych gęstościach szczelin. Przy większych wartościach parametru ω , pola naprężeń i odkształceń poszczególnych szczelin oddziałują między sobą, a mikroszczeliny mogą łączyć się w makroszczeliny. Oszacowanie za pomocą metody SCM nie daje w tym przypadku prawidłowych wyników. W niniejszej pracy posłużono się teorią perkolacji w celu wyznaczenia zmian właściwości efektywnych betonu w warunkach dużej gęstości uszkodzeń.

Teoria perkolacji jest jedną z metod fizyki statystycznej stosowanych w badaniach tzw. zjawisk krytycznych (*critical phenomena*), rozumianych jako jakościowe, radykalne zmiany zachowania się systemów. Do zjawisk krytycznych możemy zaliczyć np. przejście substancji chemicznej ze stanu *sol* do stanu *gel*, a w przypadku zjawisk zniszczenia – przejście od rozproszonych mikroszczelin w objętości materiału (*damage*) do zlokalizowanego makropęknięcia w wyniku koalescencji mikroszczelin (*fracture*). Teoria perkolacji pojawiła się w literaturze na początku lat 40 XX wieku w pracach, których przedmiotem było badanie powstawania makromolekuł z łańcuchów mikromolekuł. (Flory 1941, Sahimi 1994). Matematyczne sformułowanie teorii podane zostało w pracy Broadbent i Hammersley (1957), w której rozważano przepływ cząsteczek płynu przez ośrodek porowaty. Słowo „ciecz” użyte w tym sformułowaniu ma znaczenie ogólne: może to być płyn, strumień cząstek, strumień ciepła, prąd elektryczny. Podobnie "ośrodkiem" gdzie następuje przewodzenie może być ciało porowate lub ciało ze szczelinami, a także dowolna inna przestrzeń (Sahimi, 1994).

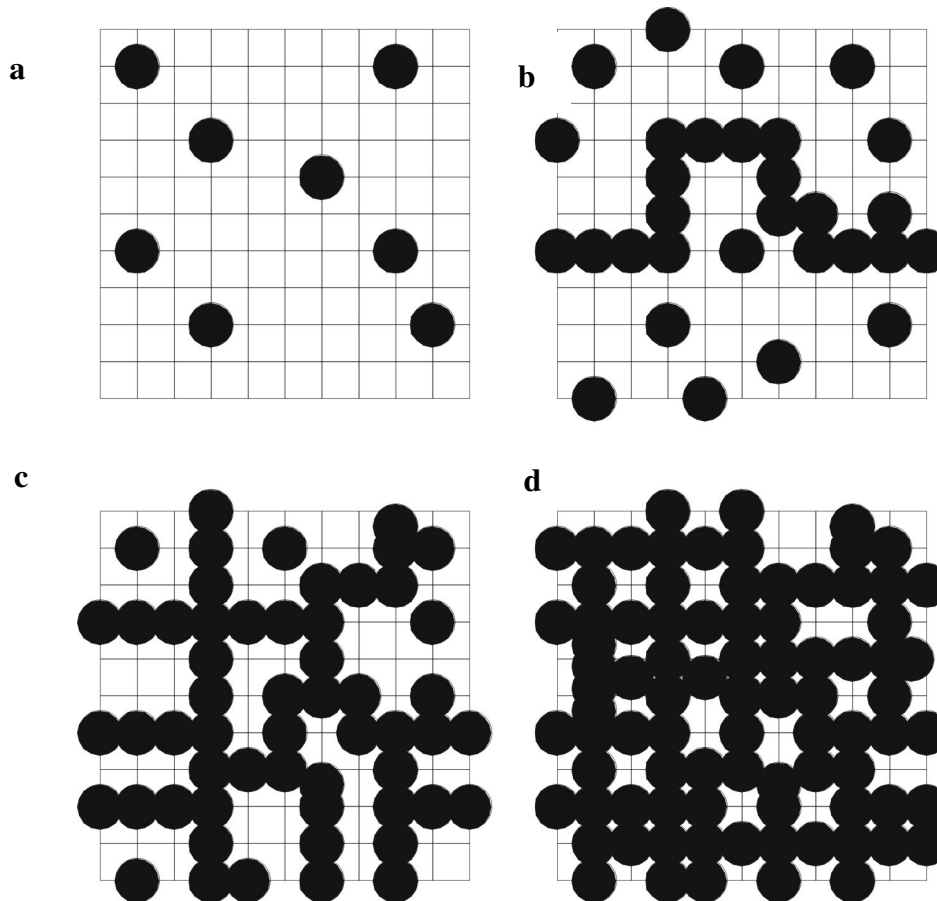
W teorii perkolacji i w innych statystycznych modelach stosowanych do opisu kruchego zniszczenia nie analizuje się lokalnych pól naprężenia wokół wierzchołków szczelin, ani nie wprowadza się parametru uszkodzenia jak w kontynualnej mechanice uszkodzeń (CDM), lecz zastępuje się rozważany ośrodek niejednorodny przez regularne lub losowe sieci składające się z węzłów (*site percolation*) lub włókien (*bond percolation*), na których zadaje się określony rodzaj nieuporządkowania (*disorder*).

Nieuporządkowanie w modelu perkolacyjnym jest typu bi-modalnego, co oznacza, że w danym elemencie sieci defekt pojawi się z prawdopodobieństwem p lub, przeciwnie, nie pojawi się z prawdopodobieństwem $(1 - p)$. Przy takim założeniu analizuje się proces postępującego zniszczenia sieci przy narastającym obciążeniu, co ma symulować rzeczywisty proces kruchego zniszczenia materiału.

Teoria perkolacji poszukuje odpowiedzi na następujące pytania badawcze: (i) Jaka jest krytyczna wartość p , przy której mikroszczeliny utworzą ciągły kanał (zwykle o skomplikowanej geometrii) łączący dwa przeciwległe brzegi sieci? (ii) Jak różne procesy i właściwości systemu (materiału) przebiegają/zachowują się w otoczeniu tego punktu krytycznego? (iii) Czy istnieją jakieś uniwersalne prawa opisujące te zachowania niezależnie od mikrostruktury (typu mikrodefektów i ich rozkładu)? Szczegółowe odpowiedzi na te pytania można znaleźć w monografiach: Zallen (1983), Stauffer (1985), Sahimi (1994), Krajcinovic (1996).

W celu zilustrowania modelu perkolacyjnego, który w niniejszej pracy został zastosowany do określenia efektywnych współczynników transportu i stałych sprężystych przy wartościach parametru ω , rozważmy model przepływu cieczy przez węzły regularnej sieci dwuwymiarowej (Rys. 3.3). Dla ustalenia uwagi przyjmijmy, że w węzłach sieci powstają w sposób losowy szczeliny typu *penny-shape* o promieniu a , które łącząc się tworzą kanały umożliwiające przepływ cieczy. Węzły sieci mogą przepuszczać ciecz z prawdopodobieństwem p , lub jej nie przepuszczać z prawdopodobieństwem $(1-p)$. Naturą zjawiska jest taka, że kanałów powstaje wiele, ale jeden z nich szybko staje się dominujący (*infinite cluster*), przyciągając coraz więcej mikroszczelin, by w końcu połączyć przeciwległe brzegi rozważanego systemu umożliwiając przepływ (perkolację) cieczy. Nastąpi to przy pewnej krytycznej wartości p_c zwanej progiem perkolacji (*percolation threshold*). Rozróżnia się dwa progi perkolacji

- próg perkolacji przewodzenia p_c (*conductivity percolation threshold*), przy którym mikroszczeliny łączą się tworząc pierwszy ciągły kanał umożliwiający przepływ cieczy (Rys. 3.3b)
- próg perkolacji sztywności p_{ec} (*rigidity percolation threshold*), przy którym ciągłych kanałów (makroszczelin) jest wiele, materiał jest tak spękany, że następuje zanik jego sztywności. Po przekroczeniu tego progu dyfuzja jest natychmiastowa (Rys. 3.3d).



Rysunek 3.3. Przepływ cieczy przez regularną sieć dwuwymiarową z uszkodzeniem w postaci szczelin *penny-shape* powstających w węzłach - stadia procesu perkolacji (*site percolation*).

- a) $\omega < \omega_c$ - uszkodzenie rozproszone; zmiana współczynnika dyfuzji i modułów sprężystych może być opisana przez parametr gęstości uszkodzeń ω i metody ośrodków efektywnych, np. SCM,
- b) $\omega = \omega_c$ - graniczna wartość gęstości uszkodzeń; tworzy się pierwszy kanał łączący przeciwległe brzegi elementu i następuje perkolacja cieczy,
- c) $\omega_c < \omega < \omega_{ec}$ - dominujący wpływ perkolacji na współczynnik dyfuzji,
- d) $\omega > \omega_{ec}$ - element jest tak zniszczony, że dyfuzja następuje natychmiast, a wartości modułów sztywności spadają do zera.

W mikromechanicznym modelowaniu procesów kruchego zniszczenia podstawowym parametrem kwantyfikującym rozwój uszkodzeń jest parametr gęstości mikroszczelin ω Budiansky'ego-O'Connell'a. Okazuje się, że parametr ten jest również stosowany w teorii perkolacji przy dużych gęstościach mikroszczelin (Basista, 2001). Obserwacja ta jest istotna, gdyż pozwala na ciągłość przejścia od opisu SCM do opisu

przy pomocy modelu perkolacyjnego. Krytyczne wartości parametrów uszkodzenia odpowiadające progom perkolacji przewodzenia i sztywności dla losowego (izotropowego) rozkładu szczelin typu *penny-shape* zostały wyznaczone z symulacji numerycznych (Charlaix, 1986) i wynoszą: $\omega_c \approx 0,182$ oraz $\omega_{ec} \approx 0,712$.

Rozdział 4

Sprężony model chemo-uszkodzenia betonu wywołanego korozją siarczanową

W tym Rozdziale wyprowadzone zostaną równania modelu mikromechanicznego opisującego stan i ewolucję uszkodzenia elementu konstrukcji betonowej pod wpływem zewnętrznej korozji siarczanowej. Model ten nie uwzględnia obciążenia zewnętrznego konstrukcji, uszkodzenie spowodowane jest tylko krystalizacją ettringitu wewnątrz nieobciążonego elementu. Krystalizacja ettringitu powoduje nukleację i propagację mikroszczelin. Dla celów modelowania założono, że mikroszczeliny są typu *penny-shape*. Rozwiązaniem równań modelu jest wyznaczenie zależności ekspansji elementu konstrukcji od czasu ekspozycji na działanie siarczanów. Wyniki otrzymane z modelu teoretycznego porównano z wynikami testów przeprowadzonych przez Ouyang'a i in. (1988) wg amerykańskiej normy ASTM 1012.

4.1. Dyfuzja jonów siarczanowych

W przypadku zewnętrznej korozji siarczanowej mamy do czynienia z dyfuzją jonów siarczanowych w głąb konstrukcji betonowej. Zmienny w czasie rozkład jonów siarczanowych w elemencie konstrukcji można opisać równaniem Fick'a z dodanym członem reakcyjnym $R(c)$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{eff} \nabla c) + R(c), \quad (4.1)$$

gdzie $c(x, t)$ jest aktualnym stężeniem jonów siarczanowych w danym punkcie przekroju elementu w chwili t , D_{eff} jest efektywnym współczynnikiem dyfuzji zależnym od uszkodzenia i początkowej porowatości betonu D_0

Początkową porowatość kapilarną betonu można opisać następującym wzorem (Pommersheim, 1994; Halamickova i in., 1995; Marchand i in., 2002)

$$\phi = 1 - \frac{1 + 1,31 \alpha}{1 + 3,2 w/c}, \quad (4.2)$$

gdzie α jest stopniem hydratacji betonu, a w/c jest stosunkiem wodno-cementowym. Natomiast współczynnik dyfuzji zależny od porowatości określony jest wzorem (Halamiczkova i in., 1995; Marchand i in., 2002)

$$\frac{D(\phi)}{D_0} = 0,001 + 0,07 \cdot \phi^2 + H(\phi - 0,18) \cdot 1,8 \cdot (\phi - 0,18)^2, \quad (4.3)$$

gdzie $D(\phi)$ jest współczynnikiem dyfuzji zależnym od porowatości kapilarnej ϕ , H jest funkcją Heaviside'a przyjmująca wartość 1 gdy $\phi \geq 0,18$, a wartość 0 dla pozostałych wartości ϕ , D_0 jest współczynnikiem dyfuzji jonów siarczanowych w wodzie.

Z uwagi na brak analitycznego rozwiązania równania (4.1) w celu znalezienia rozkładu dyfundujących siarczanów zastosowano Metodę Elementów Skończonych. Szczegóły rozwiązania numerycznego zostały przedstawione w Aneksie.

Człon reakcyjny $R(c)$ w równaniu (4.1) określa liczbę moli jonów siarczanowych, które zostały związane w reakcji z C_3A podczas dyfuzji. Aby sformułować równanie różniczkowe kinetyki reakcji powstawania ettringitu należy ustalić, który z możliwych mechanizmów chemicznych wymienionych w Rozdziale 1.2 zachodzi w analizowanym przypadku. Na podstawie studiów literaturowych przyjęto, że ettringit powstaje w dwustopniowej reakcji topochemicznej, której pośrednim produktem jest gips



Aby powstał jeden mol ettringitu (reakcja 4.4₂) potrzebne są trzy mole gipsu powstałego w reakcji (4.4₁). Na jeden mol gipsu potrzeba natomiast jeden mol siarczanów (reakcja 4.4₁). Z tego wynika, że do powstania jednego mola ettringitu potrzebne są trzy mole jonów SO_4 . Można to zapisać w następujący sposób

$$c^R = c_g = \frac{1}{3}c_e, \quad (4.5)$$

gdzie c^R to liczba moli siarczanu, która została związana w reakcji (4.4₁) w objętości jednostkowej (stężenie molowe), c_g jest liczbą moli gipsu powstałych w tej reakcji w jednostkowej objętości, c_e jest natomiast liczbą moli ettringitu, które powstały w reakcji (4.4₂) w jednostkowej objętości. Człon reakcyjny z równania (4.1) możemy więc zapisać następująco (Brdicka, 1970)

$$R = -\frac{dc^R}{dt} = 3\frac{dc_e}{dt}. \quad (4.6)$$

Podczas hydratacji cementu ettringit powstaje w czasie kilku minut, a procesem determinującym prędkość jego krystalizacji jest dyfuzja siarczanów przez powłokę ettringitu o narastającej grubości (Pommersheim, Chang, 1988). W przypadku zewnętrznej korozji siarczanowej scenariusz formowania się warstwy ettringitu jest bardziej skomplikowany. Nie wszystkie cząsteczki C₃A znajdują się od razu w kontakcie z jonami siarczanów, a ponadto siarczanów może być zbyt mało, aby cała cząsteczka C₃A przereagowała od razu, jak to ma miejsce podczas hydratacji cementu. W związku z tym, założono, że prędkość powstawania ettringitu zależy będzie od aktualnych stężeń substratów reakcji (Basista, 2001)

$$\frac{dc_{ett}}{dt} = kcc_a = kc(c_a^0 - c_e), \quad (4.7)$$

gdzie c to aktualne stężenie siarczanów w danym punkcie elementu, c_a to aktualne stężenie C₃A, c_a^0 to stężenie początkowe C₃A, c_e jest aktualnym stężeniem ettringitu, natomiast k jest stałą reakcji chemicznej (4.4). Po uwzględnieniu równania kinetyki reakcji (4.7), równanie dyfuzji (4.1) można zapisać w postaci

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{eff} \nabla c) - 3kc(c_a^0 - c_e). \quad (4.8)$$

W dalszych rozważaniach potrzebna będzie znajomość stężenia molowego siarczanów, które zostały związane w reakcji (4.4) od chwili początkowej t_0 do danej chwili t_k . Równanie (4.7) można przedstawić jako

$$-\frac{dc^R}{dt} = 3\frac{dc_e}{dt} = 3kc(c_a^0 - c_e). \quad (4.9)$$

Aby wyznaczyć stężenie c^R należy scałkować równanie kinetyki reakcji (4.9), tzn.

$$\int_{c_e^0}^{c_e} \frac{dc_e}{(c_a^0 - c_e)} = \int_{t_0}^{t_k} kc dt. \quad (4.10)$$

Przyjęto, że w chwili $t_0=0$ stężenie początkowe ettringitu wynosiło $c_e^0 = 0$. Dla takich warunków początkowych c_e obliczone z równania (4.10) wynosi

$$c_e = c_a^0 \left(1 - e^{-\int_0^{t_k} kc dt} \right). \quad (4.11)$$

Korzystając ze wzorów (4.6) i (4.7), otrzymujemy

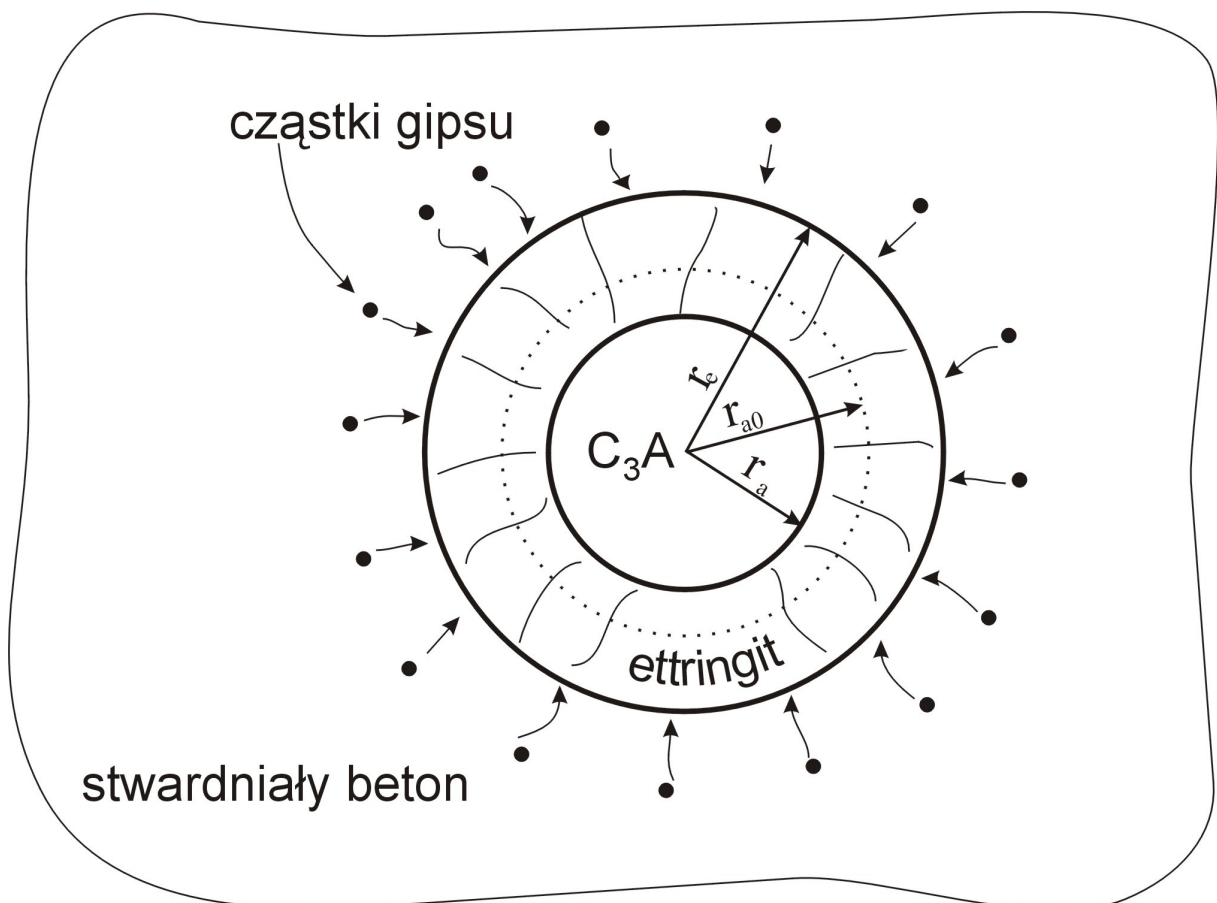
$$c^R = 3c_a^0 \left[1 - \exp \left(- \int_0^{t_k} kc dt \right) \right]. \quad (4.12)$$

Wyrażenie (4.12) pozwala określić stężenie siarczanów, które wzięły udział w reakcji formowania się ettringitu (4.4), w dowolnym przedziale czasowym.

4.2. Odkształcenia i naprężenia własne powstającego kryształu ettringitu

Reakcja powstawania ettringitu jest reakcją ekspansywną tzn. produkty tej reakcji mają objętość większą niż reagujące substraty. Zależnie od rodzaju substratów, ekspansja objętościowa powstałej cząsteczki ettringitu zawiera się w granicach od 30% do 800% (Clifton, Pommersheim, 1994; Skalny i in., 2002). Tak duży przyrost objętości powoduje, że ettringit podczas krystalizacji wywiera znaczne ciśnienie na otaczające go ścianki porów betonu.

Uproszczony model krystalizacji ettringitu zilustrowano graficznie na Rysunku 4.1, przy czym r_{a0} oznacza początkowy promień kulistego ziarna C_3A , r_a jest aktualnym promieniem ziarna C_3A , a r_e aktualnym promieniem zewnętrznym pierścienia ettringitu powstałego na powierzchni C_3A .



Rysunek. 4.1. Model krystalizacji ettringitu w korozji siarczanowej betonu.

Odkształcenie objętościowe wynikające z różnicy objętości produktów i substratów reakcji chemicznej można przedstawić następująco

$$\varepsilon^v = \frac{V_k - V_p}{V_p} = \frac{V_k}{V_p} - 1 = \frac{V_e + V_a}{V_a^0 + V_g} - 1, \quad (4.13)$$

gdzie V_k jest objętością końcową a V_p jest objętością początkową, V_e , V_a , V_g i V_a^0 to odpowiednio objętość aktualna ettringitu, objętość aktualna C_3A , objętość gipsu skonsumowanego w reakcji (4.4)₂, i objętość początkowa kryształu C_3A . Objętości te można przedstawić w funkcji odpowiednich stężeń, a mianowicie

$$\begin{aligned} V_e &= \frac{c_e v_e}{N_a} & V_a^0 &= \frac{c_a^0 v_a}{N_a}, \\ V_a &= \frac{c_a v_a}{N_a} & V_g &= \frac{c_g v_g}{N_a}, \end{aligned} \quad (4.14)$$

gdzie: c_e , c_a , c_a^0 i c_g to odpowiednio aktualne stężenia molowe ettringitu, C_3A , początkowe stężenie C_3A (po uwzględnieniu, że część C_3A została związana podczas hydratacji cementu) i stężenie molowe gipsu, który został skonsumowany w reakcji (4.4)₂; N_a jest liczbą cząsteczek C_3A o promieniu r_{a0} w 1m^3 objętości betonu. N_a zależy od zawartości początkowej C_3A w cemencie. Wielkość tę wyznaczamy ze wzoru

$$N_a = \frac{c_a^0 v_a}{4\pi r_{a0}^3}. \quad (4.15)$$

Podstawiając wzory (4.14) i (4.15) do (4.13) odkształcenie objętościowe przybiera postać

$$\varepsilon^v = \frac{\frac{c_e v_e}{N_a} + \frac{c_a v_a}{N_a}}{\frac{c_a^0 v_a}{N_a} + \frac{c_g v_g}{N_a}} - 1 = \frac{c_e v_e + c_a v_a}{c_a^0 v_a + c_g v_g} - 1. \quad (4.16)$$

Ziarno ettringitu ma silnie porowatą (igielkową) strukturę. Po uwzględnieniu tej porowatości wzór (4.16) można zapisać jako

$$\varepsilon^v = \frac{c_e \frac{v_e}{1-\phi_e} + c_a v_a}{c_a^0 v_a + c_g v_g} - 1, \quad (4.17)$$

gdzie ϕ_e to porowatość ettringitu; do obliczeń przyjęto $\phi_e = 0.18$ (Basista, 2001). Po przereagowaniu wszystkich substratów odkształcenie objętościowe (4.17) osiągnie maksymalną wartość $\varepsilon^v = 1,84$.

W literaturze odkształcenie objętościowe wyznacza się bez uwzględnienia objętości gipsu wchodzącego do reakcji (4.4)₂ (Biczok, 1972; Krajcinovic i in., 1992; Pommersheim, 1994; Basista, 2001; Węglewski, Basista, 2005). Przyjmuje się, że gips nie występuje w reakcji w postaci stałej, ale jest rozpuszczony w wodzie znajdującej się w porach betonu. W takiej sytuacji odkształcenie objętościowe wywołane krystalizacją ettringitu będzie opisane wzorem:

$$\varepsilon^v = \frac{c_e \frac{v_e}{1-\phi} + c_a v_a}{c_a^0 v_a} - 1. \quad (4.18)$$

Końcowa wartość odkształcenia objętościowego wyniesie wtedy 8,96.

W literaturze przedmiotu brak jest jednoznacznych informacji, pod jaką postacią gips reaguje z C₃A. W niniejszej pracy przyjęto, podobnie jak w kilku wcześniej wymienionych publikacjach, że gips reagujący z glinianem trójwapniowym jest rozpuszczony w wodzie, a więc jego objętość nie pojawia się we wzorze na odkształcenie objętościowe ettringitu (4.18), w którym występują jedynie substancje w postaci stałej (Pommersheim, 1994).

W opisie matematycznym procesu korozji siarczanowej należy również uwzględnić czas inkubacji kryształu ettringitu pęczniejącego w porach betonu. Ettringit będzie wywierał ciśnienie na otaczający go materiał dopiero po osiągnięciu dostatecznej objętości, większej niż objętość porów betonu. Aby uwzględnić wpływ procesu

inkubacji ettringitu na rzeczywistą wielkość odkształcenia objętościowego, zaproponowano prosty wzór

$$\varepsilon_p^r = \varepsilon^v - \alpha\phi, \quad (4.19)$$

gdzie α jest współczynnikiem korekcyjnym, a ϕ porowatością kapilarną betonu. Ettringit nie będzie wywierał ciśnienia na ścianki porów betonu dopóki kryształ nie osiągnie krytycznej objętości i nie wypełni porów, bez możliwości dalszego swobodnego wzrostu.

Kolejnym krokiem jest wyznaczenie pola odkształceń i naprężeń wywołanych objętościowym odkształceniem cząsteczki ettringitu. Zakładając sferyczny kształt inkluzji ettringitu tensor odkształcenia objętościowego można zapisać

$$\varepsilon_{ij}^r = \frac{1}{3} \varepsilon_p^r \delta_{ij}, \quad (4.20)$$

gdzie ε_p^r jest określone wzorami (4.19) i (4.18).

Aby wyznaczyć całkowite odkształcenie własne niejednorodności, czyli inkluzji ettringitu (przyp.: w nomenklaturze Mury (1987) „*niejednorodność jest inkluzją (wtrąceniem z odkształceniem własnym "eigenstrain") w sprężystej osnowie mającą inne moduły sprężyste niż osnowa*”) wykorzystano metodę ekwiwalentnej inkluzji i rozwiązanie Eshelby’ego. Całkowite odkształcenie własne wewnątrz niejednorodności jest sumą odkształcenia swobodnego ε_{ij}^r i odkształcenia ε_{ij}^* wynikającego z różnicy między modułami sprężystymi niejednorodności (inkluzji ettringitu) i osnowy (stwardniałego betonu) (Mura, 1987)

$$\varepsilon_{ij}^{**} = \varepsilon_{ij}^r + \varepsilon_{ij}^*. \quad (4.21)$$

W sytuacji braku naprężenia na brzegu rozpatrywanego obszaru, całkowite odkształcenie własne można przedstawić za pomocą następującego wyrażenia (Mura, 1987)

$$\varepsilon_{kk}^{**} = \frac{3(1-\nu)K_e}{(1+\nu)K_e - (4\nu-2)K} \varepsilon_{kk}^r = \frac{3(1-\nu)}{\frac{E}{E_e}(2-4\nu_e) + (1+\nu)} \varepsilon_{kk}^r, \quad (4.22)$$

gdzie K_e i K to odpowiednio moduły objętościowe, E_e i E moduły Younga, a ν_e i ν to liczby Poissona ettringitu i betonu. Należy zwrócić uwagę, że stałe sprężyste betonu (oznaczenia bez indeksów) są w istocie efektywnymi stałymi materiałowymi, gdyż należy uwzględnić obecność mikroszczelin wywołanych krystalizacją ettringitu. Ten aspekt będzie rozważany na dalszym etapie konstrukcji modelu teoretycznego.

Pole naprężeń w wyznaczono wykorzystując tensor Eshelby'ego S_{klmn} (Mura, 1987)

$$\sigma_{ij} = 2\mu(S_{ijmn}\varepsilon_{mn}^{**} - \varepsilon_{ij}^{**}) + \lambda\delta_{ij}(S_{kkmn}\varepsilon_{mn}^{**} - \varepsilon_{kk}^{**}), \quad (4.23)$$

Dla sferycznego kształtu kryształu ettringitu, składowe tensora Eshelby'ego można zapisać w postaci

$$\begin{aligned} S_{1111} = S_{2222} = S_{3333} &= \frac{7-5\nu}{15(1-\nu)} \\ S_{1122} = S_{2233} = S_{3311} = S_{1133} = S_{2211} = S_{3322} &= \frac{5\nu-1}{15(1-\nu)} \\ S_{1212} = S_{2323} = S_{3131} &= \frac{4-5\nu}{15(1-\nu)} \end{aligned} \quad (4.24)$$

Po podstawieniu (4.22) i (4.24) do (4.23) otrzymujemy wyrażenie określające pole naprężeń wewnątrz inkluzji ettringitu

$$\sigma_{kk} = \frac{2}{3} \frac{E}{(\nu-1)} \varepsilon_{kk}^{**}. \quad (4.25)$$

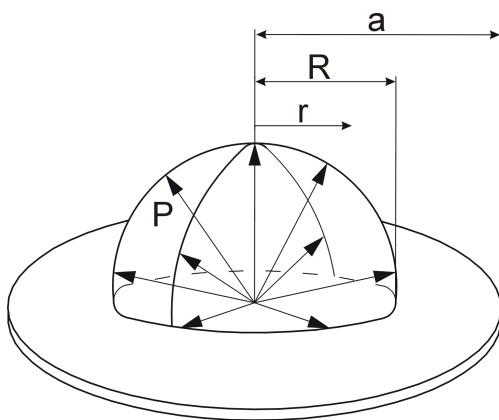
Uwzględniając zależności między E i K , ciśnienie hydrostatyczne wywierane przez pęczniejącą sferyczną inkluzję ettringitu na ścianki porów betonu będzie równe

$$p = \frac{2}{9} \frac{E}{(\nu - 1)} \epsilon_{kk}^{**} = \frac{2}{3} \frac{E}{\frac{E}{E_e}(4\nu_e - 2) - (1 + \nu)} \epsilon_{kk}^r. \quad (4.26)$$

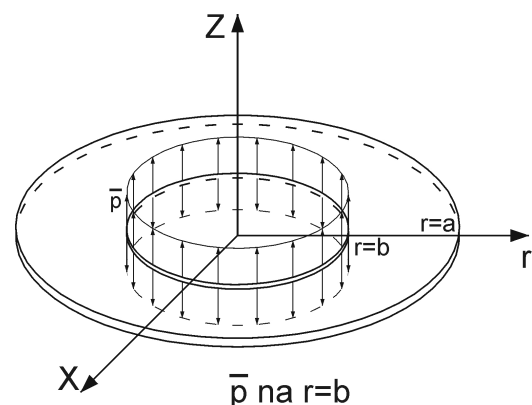
Wzór (4.26) nie uwzględnia zmian modułów sprężystych w czasie w zależności od ewolucji uszkodzenia osnowy betonowej wywołanego krystalizacją ettringitu. Wyprowadzenie zależności modułów sprężystych od stopnia chemo-uszkodzenia betonu podane zostanie w dalszej części pracy.

4.3. Mikropęknięcie wywołane krystalizacją ettringitu

Wzrastając, kryształy ettringitu wywierają ciśnienie na ścianki otaczających je porów. Może to powodować powstawanie i wzrost mikroszczelin w osnowie betonowej. Założono, że ciśnienie hydrostatyczne, jakie kryształ ettringitu wywiera na otaczający go beton może powodować powstawanie i wzrost mikroszczelin typu „penny-shape” (Rys. 4.2).



Rysunek 4.2. Szczelina typu „penny-shape” wywołana ciśnieniem krystalizacji ettringitu p .



Rysunek 4.3. Szczelina typu „penny-shape” z obciążeniem na obwodzie pierścienia (na podstawie Tada i in., 1987).

Aby wyznaczyć krytyczny warunek wzrostu szczeliny wykorzystano tablice współczynników intensywności naprężeń (Tada i in., 1987). Jednak taki przypadek jak na Rysunku 4.2 nie został tam rozwiązany. Rozwiązanie dla szczeliny z Rysunku 4.2 uzyskamy całkując znane rozwiązanie dla przypadku obciążenia pierścieniowego (Rys. 4.3), a mianowicie

$$K_I = \frac{2\bar{p}}{\sqrt{\pi a}} \frac{b}{\sqrt{a^2 - b^2}} \quad (K_{II} = K_{III} = 0). \quad (4.27)$$

Dla modelu przedstawionego na Rysunku 4.2 składowe ciśnienia krystalizacji działające równoległe do powierzchni szczeliny nie będą powodować jej wzrostu, wzrost szczeliny powodować będzie jedynie składowa prostopadła do powierzchni szczeliny. Innymi słowy, mamy do czynienia z szczeliną typu *Mode I* ($K_I > 0$, $K_{II} = K_{III} = 0$).

Składowa ciśnienia normalna do płaszczyzny szczeliny określona jest wzorem

$$p^n = \frac{2}{9} \frac{E}{(\nu - 1)} \epsilon_{kk}^{**}. \quad (4.28)$$

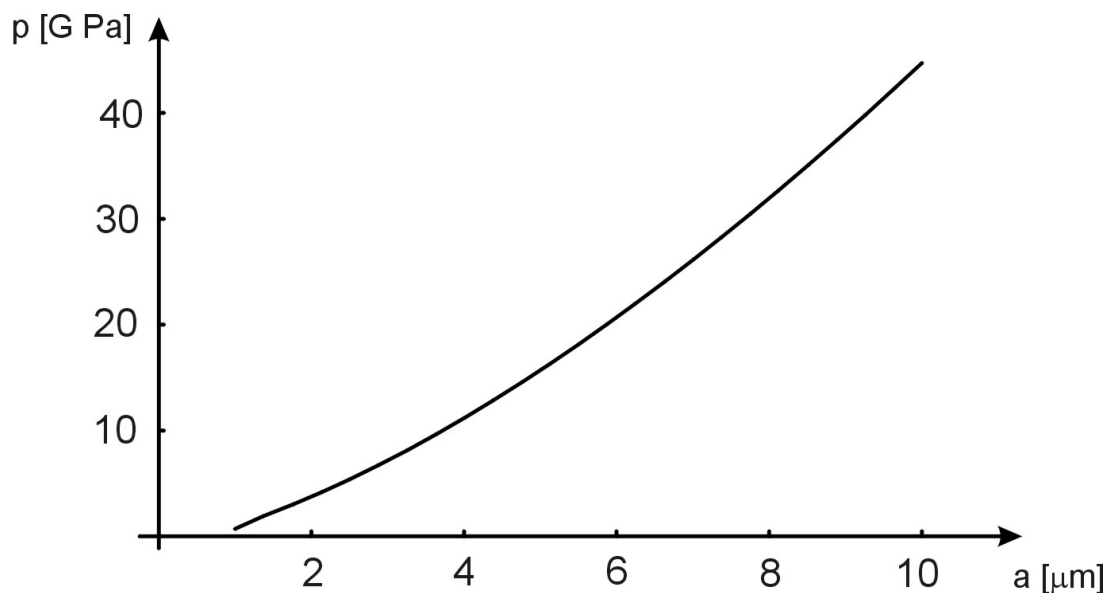
Podstawiając (4.28) do (4.27) i uwzględniając, że b (Rys. 4.3) jest równe r (Rys. 4.2) oraz całkując po okręgu o promieniu $0 < r < R$, poszukiwany współczynnik intensywności naprężeń wyraża się wzorem

$$K_I = \int_0^R \frac{2p^n}{\sqrt{\pi a}} \frac{r}{\sqrt{a^2 - r^2}} dr = \frac{2p^n}{\sqrt{\pi a}} \left(a - \sqrt{a^2 - r^2} \right). \quad (4.29)$$

Szczelina obciążona jak na Rysunku 4.3 jest szczeliną stabilną, gdyż spełniony jest warunek $dK_I/da < 0$, gdzie K_I jest dane przez (4.29). Warunek stabilności należy interpretować w ten sposób, że do przyrostu promienia szczeliny o da potrzebny jest przyrost ciśnienia o dp , a to oznacza stabilny wzrost szczeliny.

Znając aktualne ciśnienie p i zakładając warunek Griffith'a wzrostu szczeliny $K_I = K_{IC}$, gdzie K_{IC} jest odpornością betonu na pękanie, można wyznaczyć aktualny

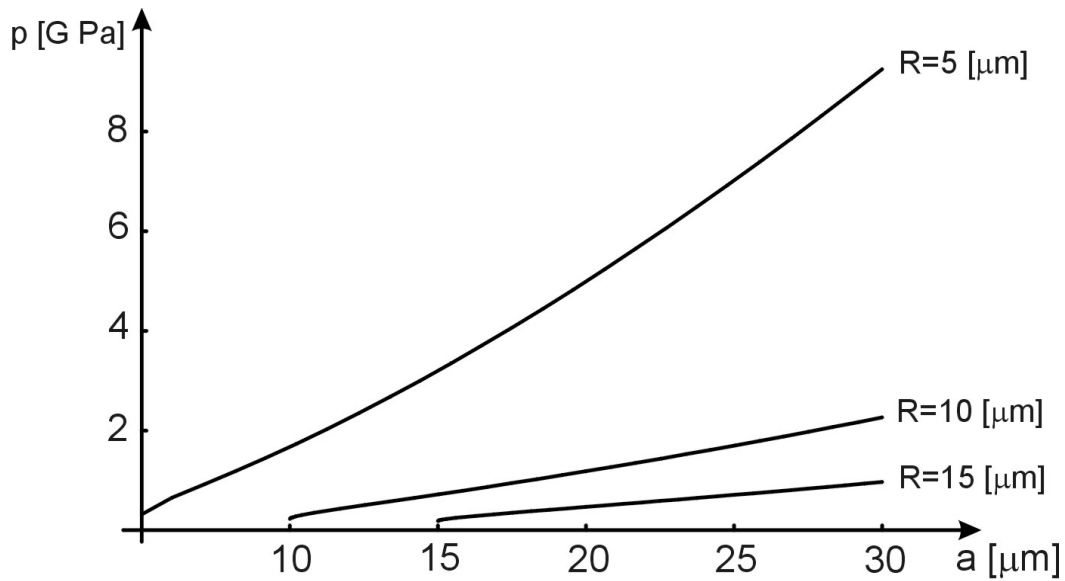
promień szczeliny wywołanej krystalizacją ettringitu. Przebieg ciśnienia krystalizacji w funkcji długości promienia szczeliny przedstawia poniższy wykres wykonany dla $K_{IC}=0,8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ i $R=1\mu\text{m}$.



Rysunek. 4.4. Krytyczny promień mikroszczeliny w zależności od ciśnienia wywieranego przez ettringit.

Ettringit powstaje w porach kapilarnych o promieniu rzędu $1\mu\text{m}$. Z powyższego wykresu wynika, że dla takich wielkości początkowego promienia szczeliny do wywołania wzrostu mikroszczeliny potrzebne są ciśnienia rzędu 1GPa. Są to bardzo duże ciśnienia, ale występują tylko lokalnie wokół inkluzji. Ciśnienie rzędu 40GPa spowoduje około dziesięciokrotny wzrost wielkości mikroszczeliny ($a = 10\mu\text{m}$).

W odniesieniu do początkowej wielkości cząsteczek glinianu trójwapieniowego C_3A nie ma w literaturze dokładnych danych. Na Rysunku 4.5 przedstawiono zmianę długości promienia szczeliny w funkcji wzrastającego ciśnienia krystalizacji dla różnych promieni początkowych ziarna C_3A , przy stałej wartości $K_{IC}=0,8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$.



Rysunek 4.5. Wpływ początkowej wielkości ziarna C_3A na wzrost mikroszczelin w funkcji ciśnienia wywieranego przez ettringit.

4.4. Efektywne właściwości skorodowanego betonu

W celu wyznaczenia efektywnych modułów sprężystych betonu z mikroszczelinami wywołanymi wzrostem kryształów ettringitu wykorzystano metodę wewnątrznie zgodną (*self-consistent method*, SCM). Jak wspomniano w podrozdziale 3.4, metoda ta daje poprawne wyniki w przypadku niewielkiego stopnia uszkodzenia materiału, gdy poszczególne szczeliny nie oddziałują na siebie.

Proces krystalizacji ettringitu w reakcji topochemicznej C_3A z migrującymi jonami SO_4^- zachodzi punktach przekroju elementu, w których znajdują się ziarna C_3A . Można zatem przyjąć, że przy braku obciążenia zewnętrznego orientacja mikroszczelin powstających w części przekroju zaatakowanej przez korozję siarczanową jest izotropowa. Dla izotropowego rozkładu mikroszczelin typu *penny-shape* w jednorodnej osnowie sprężystej, efektywny moduł objętościowy \bar{K} czy moduł Young'a \bar{E} wyznaczone metodą SCM określone są wzorami (np. Mura, 1987)

$$\frac{\bar{K}}{K} = 1 - \frac{16(1 - \bar{\nu}^2)}{9(1 - 2\bar{\nu})} \omega, \quad (4.30)$$

$$\frac{\bar{E}}{E} = 1 - \frac{16(1 - \bar{\nu}^2)(10 - 3\bar{\nu})}{45(2 - \bar{\nu})} \omega, \quad (4.31)$$

gdzie ω jest parametrem gęstości mikroszczelin Budiansky'ego O'Connell'a .

Analizując przebieg wykresów $\bar{E}(\omega)/E_0$ oraz $\bar{\nu}(\omega)/\nu_0$ Budiansky i O'Connell (1976) zauważyli, że linearyzacja wyrażenia (4.31) w postaci

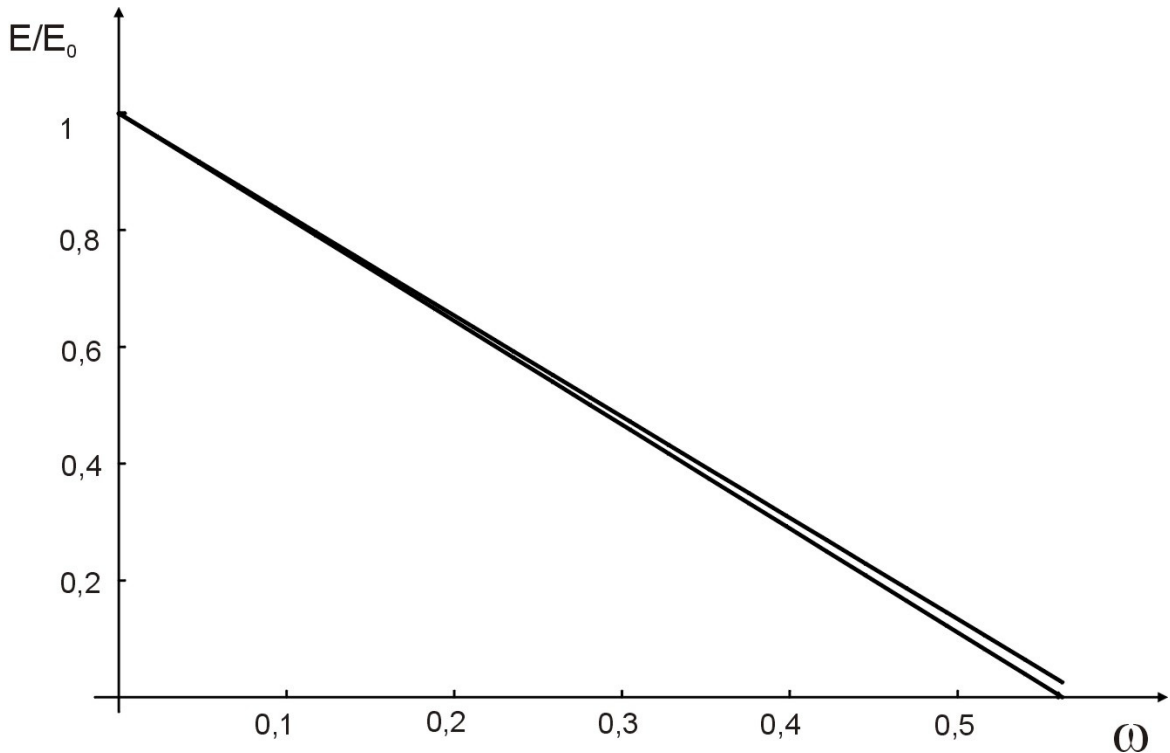
$$\frac{\bar{E}}{E_0} = 1 - \frac{16}{9} \omega, \quad (4.32)$$

daje bardzo dobre przybliżenia obliczeniowe (Rys. 4.6) i może być stosowana w praktycznych zastosowaniach metody SCM. Podobną linearyzację można przeprowadzić w odniesieniu do liczby Poisson'a

$$\frac{\bar{\nu}}{\nu_0} = 1 - \frac{16}{9} \omega, \quad (4.33)$$

przy założeniu, że wartości ν_0 nie przekraczają 0.2, co jest akceptowalnym założeniem dla betonu i innych kompozytów cementowych. Zauważmy, w konsekwencji przyjęcia uproszczeń (4.32) i (4.33) parametr ω zmienia się w granicach od 0 do 9/16, przy czym wartość 9/16 oznacza całkowite zniszczenie materiału.

Należy podkreślić, że wskutek przyjętych założeń SCM, liniowy przebieg zależności modułów efektywnych od parametru ω obowiązuje od początku procesu uszkodzenia ($\omega = 0$) do momentu zniszczenia ($\omega = 9/16$). W rzeczywistości materiał tak się nie zachowuje. Po przekroczeniu pewnego poziomu uszkodzenia (progu perkolacji) obserwuje się nieliniową zmianę modułu Young'a w zależności od parametru ω . Następuje przejście od rozproszonego uszkodzenia do lokalizacji mikroszczelin w dominującą makroszczelinę (*cluster*). Jak wspomniano w podrozdziale (3.4.2) w przypadku izotropowo rozłożonych mikroszczelin typu *penny-shape* przejście to utożsamia się z osiągnięciem progu perkolacji przewodzenia, któremu odpowiada wartość $\omega=0,182$ (Charlaix, 1986).



Rysunek. 4.6. Porównanie wyników ze wzorów (4.31) i (4.32).

Po uwzględnieniu zmian modułów sztywności od narastającego w czasie uszkodzenia korozyjnego wzór (4.26) opisujący ciśnienie wywierane przez pęczniejący ettringit na ścianki porów betonu przybiera następującą postać

$$p = \frac{2}{3} \frac{E_0 \left(1 - \frac{16}{9} \omega\right)}{\frac{E_0}{E_e} \left(1 - \frac{16}{9} \omega\right) (4\nu_e - 2) - (1 + \nu_0 \left(1 - \frac{16}{9} \omega\right))} \varepsilon_{kk}^r, \quad (4.34)$$

gdzie wielkości z indeksem „0” odnoszą się do nieuszkodzonej osnowy (beton przed wystąpieniem korozji siarczanowej), a wielkości z indeksem „e” odnoszą się do inkluzji (ettringitu).

W przypadku współczynnika dyfuzji dla ośrodka sprężystego z losowo rozłożonymi szczelinami *penny-shape*, zastosowanie SCM prowadzi do następującego prostego wyrażenia (Salganik, 1974):

$$D_{eff} = D_0 \left(1 + \frac{32}{9} \omega \right), \quad (4.35)$$

gdzie D_0 i D_{eff} to odpowiednio współczynnik dyfuzji w materiale bez uszkodzeń i efektywny współczynnik dyfuzji dla materiału z izotropowo rozłożonymi mikroszczelinami. Wzór (4.35) jest słuszny dla materiału ze szczelinami o stosunku otwarcia do promienia mniejszym od jedności ($c/a \gg 1$) i gdy współczynnik dyfuzji w osnowie bez mikroszczelin jest mniejszy niż współczynnik dyfuzji w medium wypełniającym szczeliny.

Podobnie jak w przypadku efektywnych modułów sprężystych, z teorii perkolacji wiemy, że rozwiązanie SCM (4.35) ma sens tylko do osiągnięcia progu perkolacji przewodzenia $\omega_c = 0,182$. Powyżej tego progu następuje łączenie się mikroszczelin powodując silnie nieliniowy wzrost współczynnika dyfuzji - równania SCM przestają obowiązywać.

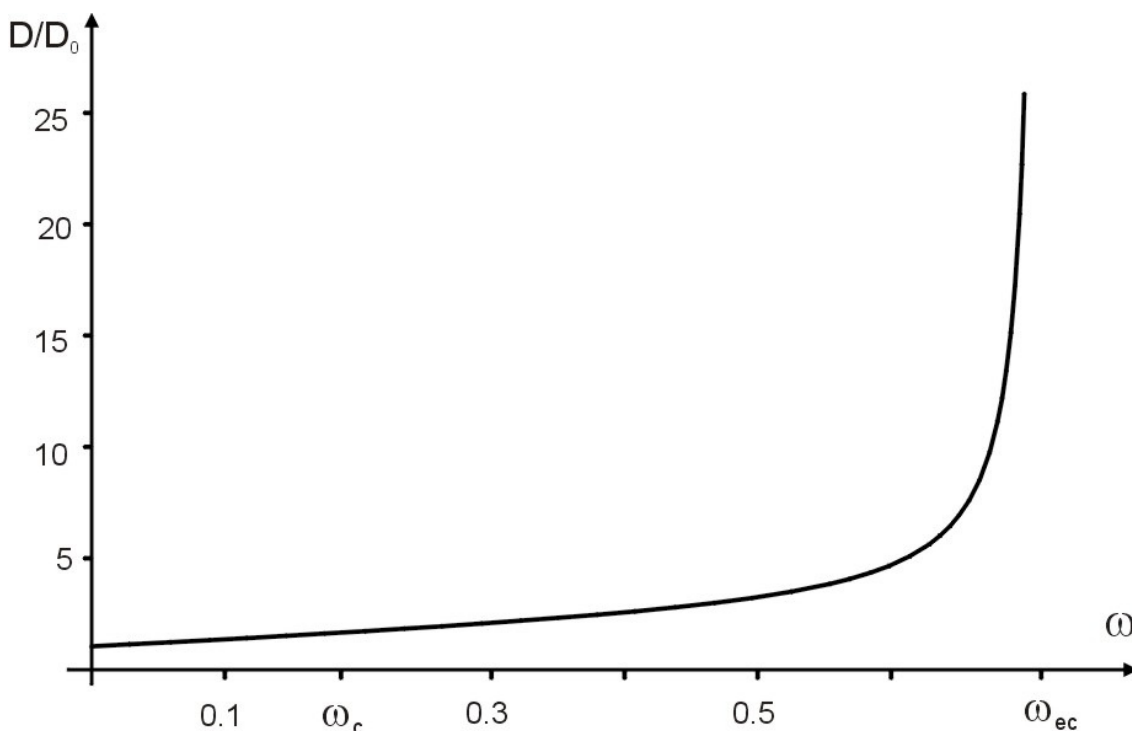
Zakładając, że transport jonów siarczanowych w procesie korozji betonu ma charakter addytywny, Krajcinovic i in. (1992) zaproponowali, aby zmiany współczynnika dyfuzji wywołane mikro- i makropękaniem związanym z krystalizacją ettringitu opisywać następującym wzorem

$$D = D_0 \left(1 + \frac{32}{9} \omega \right) + D_p, \quad (4.36)$$

gdzie D_p jest członem perkolacyjnym zdefiniowanym jako:

$$\begin{aligned} D_p &= 0 && \text{dla } \omega \leq \omega_c \\ D_p &= D_0 \frac{(\omega - \omega_c)^2}{\omega_{ec} - \omega} && \text{dla } \omega_c < \omega < \omega_{ec} \\ D_p &\rightarrow \infty && \text{dla } \omega \geq \omega_{ec}. \end{aligned} \quad (4.37)$$

W wyrażeniach (4.37) $\omega_{ec} = 0,712$ jest graniczną wartością parametru gęstości mikroszczelin w chwili osiągnięcia przez system tzw. progu perkolacji sztywności (por. Rys. 3.3). Gdy parametr uszkodzenia (gęstości mikroszczelin Budiansky'ego-O'Connell'a) ω zdąży do ω_{ec} , to efektywny współczynnik dyfuzji D_{eff} zdąży do nieskończoności. Zmiana współczynnika dyfuzji w zależności od ω jest przedstawiona na Rysunku 4.7.



Rysunek. 4.7. Zmiana efektywnego współczynnika dyfuzji w zależności od stopnia uszkodzenia materiału.

Szybki wzrost współczynnika dyfuzji przy wyższych wartościach parametru uszkodzenia spowodowany jest łączeniem się mikroszczelin i powstawaniem coraz większej liczby dużych pęknięć, w których dyfuzja siarczanów zachodzi bardzo szybko.

4.5. Makroskopowe odkształcenia i naprężenia

Najbardziej charakterystycznym objawem korozji siarczanowej, obok spękania próbki (por. fotografie na Rys. 1.4, 1.5), jest jej ekspansja (przyrost wymiarów). W przypadku testu odporności betonu na działanie siarczanów (ASTM 1012), który przeprowadza się

na próbkach nieobciążonych, wydłużenie próbki może być miarą degradacji materiału wywołanej korozją siarczanową.

W tym podrozdziale wyprowadzone zostaną równania konstytutywne opisujące makroskopowe odkształcenie próbki betonowej w warunkach korozji siarczanowej. Równania te są sprzężone z przedstawionymi w poprzednich rozdziałach równaniami nieustalonej dyfuzji jonów siarczanowych w głąb betonu, kinetyki powstawania ettringitu, powstawania i wzrostu mikroszczelin wywołanych krystalizacją ettringitu, oraz zmiany właściwości efektywnych materiału przy akumulacji uszkodzenia. Model odzwierciedla charakter procesu korozji siarczanowej. Nukleacja i wzrost liczby mikroszczelin wywołanych przez reakcję krystalizacji ettringitu powodują szybszą dyfuzję siarczanów w uszkodzonym materiale, a szybsza dyfuzja powoduje większą intensywność reakcji chemicznej i powstanie większej liczby kryształów ettringitu, co jest równoznaczne ze zwiększeniem się tempa przyrostu uszkodzenia, a to z kolei powoduje, iż większa ilość jonów siarczanowych dyfunduje w głąb betonu. Mamy zatem do czynienia z samonapędzającym się procesem, który może doprowadzić do całkowitego zniszczenia elementu konstrukcji betonowej. Objawem narastającego korozyjnego uszkodzenia elementu jest jego makroskopowa ekspansja. Wielkość tej ekspansji w zależności od czasu trwania korozji chcemy przewidzieć za pomocą równań zaprezentowanego modelu.

Równania opisujące problem korozji podczas nieustalonej dyfuzji jonów siarczanowych są podobne do równań opisujących problem termosprężystości z nieliniowym rozkładem temperatury w przekroju z tą różnicą, że nie rozważamy nieliniowego rozkładu temperatury, ale nieliniowy rozkład koncentracji (stężenia) siarczanów.

Rozważmy prostopadłościenny element z betonu lub zaprawy cementowej zanurzony w roztworze o stałym stężeniu jonów siarczanowych. Załóżmy, że przez ścianki przedstawionego elementu następuje dyfuzja jonów SO_4^- na skutek różnicy koncentracji na powierzchni i wewnątrz materiału. Z uwagi na dużo większy wymiar „z” niż wymiary „x” i „y” elementu założono, że mamy do czynienia z dyfuzją dwuwymiarową w płaszczyźnie x-y, a rozkład siarczanów w kierunku osi „z” jest stały. Dodatkowo w kierunkach „x” i „y” materiał ma niewielką grubość i nie stawia oporu przy ekspansji w tych kierunkach. Dlatego przedmiotem analizy będą tylko składowe naprężenia i odkształcenia w kierunku „z”.

Makroskopowe odkształcenie składa się z członu reprezentującego uśrednione odkształcenia własne inkluzji ettringitu oraz członu wynikającego z reakcji osnowy betonowej z uszkodzeniami na naprężenie wywołane krystalizacją ettringitu (Mura, 1987)

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{S}(\omega) : \boldsymbol{\sigma} + f^I \boldsymbol{\varepsilon}^{**}, \quad (4.38)$$

gdzie $\mathbf{S}(\omega)$ oznacza tensor efektywnych podatności materiału osnowy uwzględniający ewolucję uszkodzenia, $f^I = V^I / V$ jest udziałem objętościowym wszystkich inkluzji ettringitu w objętości V , $\boldsymbol{\varepsilon}^{**}$ to odkształcenie własne inkluzji ettringitu opisane wzorem (4.22), $\boldsymbol{\sigma}$ jest tensorem makroskopowego naprężenia.

W przypadku odkształcenia w kierunku osiowym x_3 , równanie (4.38) przyjmuje postać

$$\varepsilon_z = \frac{\sigma_z}{E} + f^I \varepsilon^{**}, \quad (4.39)$$

gdzie $\varepsilon^{**} = \frac{1}{3} \varepsilon_{kk}^{**}$.

Warunek zgodności dla takiego przypadku opisany jest następującym równaniem (Boley, Weiner, 1960)

$$\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} (\sigma_z + E f^I \varepsilon^{**}) = 0. \quad (4.40)$$

Po scałkowaniu (4.40) otrzymujemy

$$\sigma_z = a_1 y + a_2 - E f^I \varepsilon^{**}. \quad (4.41)$$

Uśrednione warunki równowagi sił i momentów na swobodnych powierzchniach próbki pozwalają na wyznaczenie stałych całkowania:

$$F = 0 \Rightarrow \int_{-w_0}^{w_0} \int_{-w_0}^{w_0} \sigma_z dx dy = 0 \quad (4.42)$$

$$\int_{-w_0}^{w_0} \int_{-w_0}^{w_0} (a_1 y + a_2 - E f' \varepsilon^{**}) dx dy = 0 \Rightarrow a_2 = \frac{1}{4w_0} \int_{-w_0}^{w_0} \int_{-w_0}^{w_0} E f' \varepsilon^{**} dx dy$$

$$M = 0 \Rightarrow \int_{-w_0}^{w_0} \int_{-w_0}^{w_0} \sigma_z x dx dy = 0 \quad (4.43)$$

$$\int_{-w_0}^{w_0} \int_{-w_0}^{w_0} (a_1 y + a_2 - E f' \varepsilon^{**}) x dx dy = 0 \Rightarrow a_1 = 0.$$

Podstawiając wzory (4.43), (4.42) i (4.41) do wzoru (4.40) otrzymujemy wyrażenie opisujące liniową ekspansję próbki

$$\varepsilon_z = \frac{1}{4Ew_0} \int_{-w_0}^{w_0} \int_{-w_0}^{w_0} E f' \varepsilon^{**} dx dy. \quad (4.44)$$

We wzorze tym moduł Young'a E , udział objętościowy f' i odkształcenie ε^{**} zależne są zarówno od położenia jak i od czasu. Można więc zapisać

$$\varepsilon_z = \frac{1}{4E_{(x,y,t)} w_0} \int_{-w_0}^{w_0} \int_{-w_0}^{w_0} E_{(x,y,t)} f'_{(x,y,t)} \varepsilon^{**}_{(x,y,t)} dx dy. \quad (4.45)$$

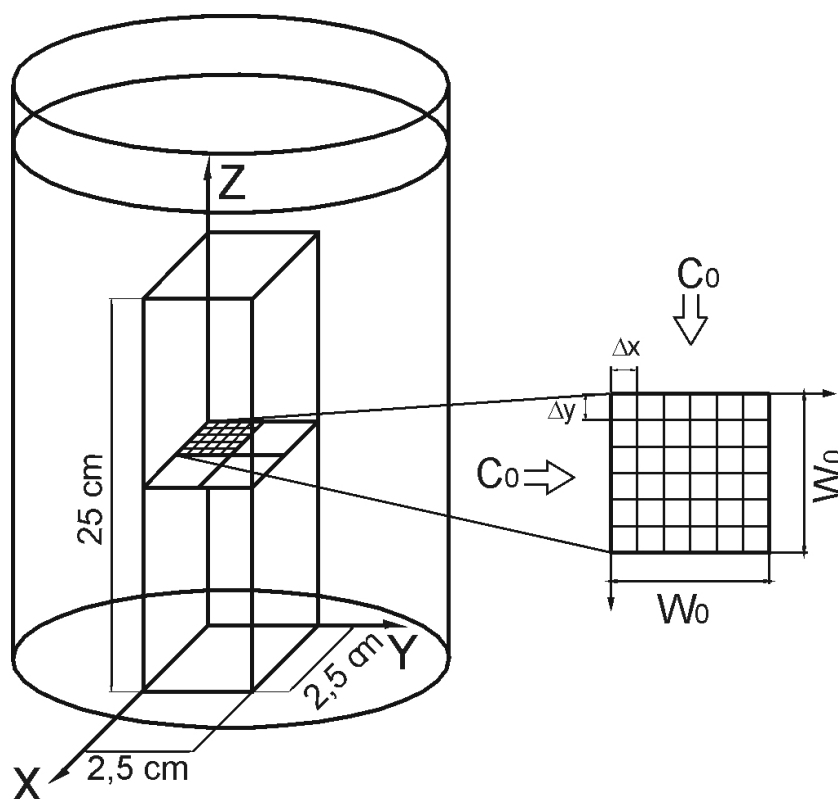
Równanie (4.45) ma zastosowanie dopóki warunki zgodności są spełnione, tzn. do chwili kiedy nie pojawi się makroskopowa szczelina. Pojawienie się makroszczeliny oznacza, że powyższy model wyznaczania ekspansji nie powinien być dalej stosowany. Przyjmujemy wówczas założenie upraszczające, że ekspansja próbki będzie zależna tylko od objętościowego przyrostu kryształów ettringitu i będzie wyrażać się wzorem

$$\varepsilon_z = f_{(x,y,t)}^I \varepsilon_{(x,y,t)}^{**} \quad (4.46)$$

Przejsie między jednym modelem a drugim będzie uzależnione od parametru uszkodzenia ω i tak dla $\omega \leq 0,182$ ma zastosowanie wzór (4.45) a dla $\omega > 0,182$ wzór (4.46).

4.6. Przykład obliczeniowy

Wyprowadzone równania zostaną zastosowane do wyznaczenia ekspansji próbki z zaprawy cementowej zanurzonej w roztworze siarczanu sodu o stałym stężeniu. Wyniki zostaną porównane z danymi literaturowymi, uzyskanymi z testów wg normy ASTM 1012. Próbka jest uprzednio nasączona wodą, a podczas testu nie jest poddana żadnym zewnętrznym obciążeniom (Rys. 4.9).



Rysunek 4.9. Próbka z zaprawy cementowej do testu ASTM 1012 przyspieszonego badania odporności na korozję siarczanową (pomiar ekspansji próbki).

Wyznaczenie zmiennego w czasie rozkładu stężenia siarczanów wewnątrz próbki wymaga rozwiązania II równania Ficka z członem reakcyjnym

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{t}} = \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \left(D_{eff} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{x}} \right) + \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \left(D_{eff} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{y}} \right) - 3kc(c_a^0 - c_e). \quad (4.47)$$

W równaniu (4.47) zastosowano następującą normalizację:

$$\tilde{x} = \frac{x}{w_0}; \quad \tilde{y} = \frac{y}{w_0}; \quad \tilde{c} = \frac{c}{c_0}; \quad \tilde{t} = \frac{t}{t_R}; \quad \tilde{D}_{eff} = \frac{D_{eff} t_R}{w_0^2}; \quad (4.48)$$

gdzie c_0 jest stałym stężeniem siarczanów na zewnątrz próbki, D_{eff} jest efektywnym współczynnikiem dyfuzji zależnym od stopnia uszkodzenia matrycy, c to aktualne stężenie dyfundujących siarczanów, c_a^0 to stężenie początkowe C_3A , c_e jest aktualnym stężeniem ettringitu, k jest stałą reakcji powstawania ettringitu, a t_R jest czasem odniesienia. W równaniu (4.47) człon reakcyjny nie będzie wyznaczany metodą elementów skończonych, ale odejmowany po każdej pętli obliczeń. Stąd równanie (4.47) redukuje się do

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{t}} = \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \left(D_{eff} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{x}} \right) + \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \left(D_{eff} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{y}} \right). \quad (4.49)$$

Przyjęto następujące warunki początkowe i symetryczne warunki brzegowe:

$$\begin{aligned} c(x, y, 0) &= 0 \\ c(0, 0, t) &= c(2w_0, 2w_0, t) = c_0 \end{aligned} \quad (4.50)$$

Warunki te odpowiadają testowi normowemu ASTM, polegającemu na zanurzeniu próbki betonowej w roztworze siarczanu sodu o stałym stężeniu i mierzeniu liniowego odkształcenia próbki w kierunku z (Rys. 4.9).

Przyjęto, że efektywny współczynnik dyfuzji nie zależy od aktualnego stężenia dyfundujących jonów siarczanu, zatem równanie (4.49) można zapisać jako

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{t}} = D_{eff} \left(\frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial \tilde{y}^2} \right). \quad (4.51)$$

Natomiast sformułowanie wariacyjne równania (4.51) ma postać (Kleiber, 1995)

$$\int_0^1 \int_0^1 \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{t}} v dx dy = D_{eff} \int_0^1 \int_0^1 \left(\frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial \tilde{y}^2} \right) v dx dy, \quad (4.52)$$

gdzie v jest przemieszczeniem wirtualnym.

Człony równania (4.52) można wyrazić w następujący sposób:

- a) ponieważ \tilde{c} zależy od czasu i od położenia, lewą stronę (4.52) można przedstawić jako

$$\int_0^1 \int_0^1 \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{t}} v dx dy = \frac{\partial \tilde{c}_{(t)}}{\partial \tilde{t}} \int_0^1 \int_0^1 \tilde{c}_{(x,y)} v dx dy, \quad (4.53)$$

- b) do prawej strony równania (4.52) możemy zastosować twierdzenie Greena-Gausa

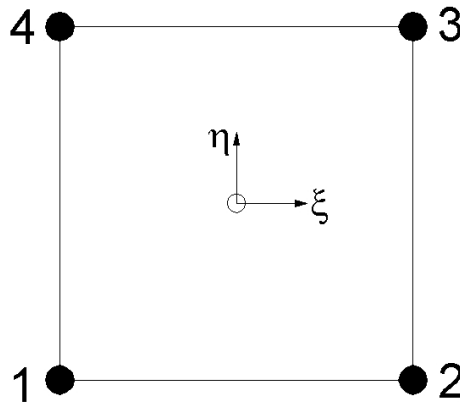
$$D_{eff} \int_0^1 \int_0^1 \left(\frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial \tilde{y}^2} \right) v dx dy = -D_{eff} \int_0^1 \int_0^1 \left(\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{x}} \frac{\partial v}{\partial \tilde{x}} + \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{y}} \frac{\partial v}{\partial \tilde{y}} \right) dx dy + D_{eff} \int_{\partial \Omega} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial n} v ds, \quad (4.54)$$

gdzie $\partial \Omega$ jest brzegiem obszaru całkowania. Ponieważ na brzegu stężenie jest stałe to drugi człon w równaniu (4.54) jest równy zero.

Równanie (4.52) przybiera ostatecznie postać

$$\frac{\partial \tilde{c}_{(t)}}{\partial \tilde{t}} \int_0^1 \int_0^1 \tilde{c}_{(x,y)} v dx dy = -D_{eff} \int_0^1 \int_0^1 \left(\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{x}} \frac{\partial v}{\partial \tilde{x}} + \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{y}} \frac{\partial v}{\partial \tilde{y}} \right) dx dy. \quad (4.55)$$

Do rozwiązania równania dyfuzji (4.55) zastosowano metodę elementów skończonych (np. Zienkiewicz 1977; Kleiber, 1995; 1989), przyjmując kwadratowe elementy czterowęzłowe.



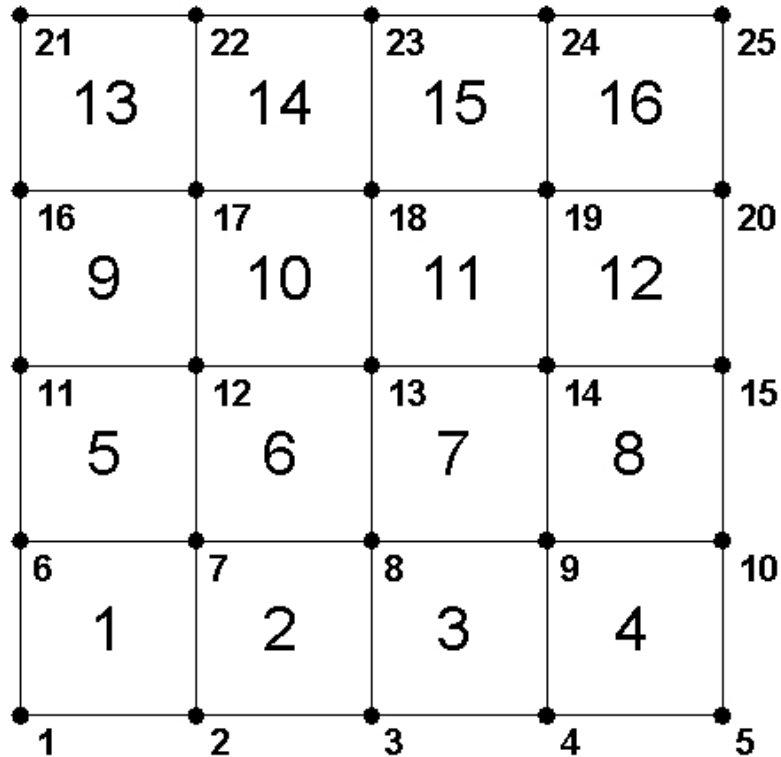
Rysunek 4.10. Element kwadratowy czterowęzłowy.

Funkcje kształtu dla takiego elementu i ich pochodne przedstawiają poniższe wzory

$$\begin{aligned} N_1 &= \frac{(1-\xi)(1-\eta)}{4} & N_2 &= \frac{(1+\xi)(1-\eta)}{4} \\ N_3 &= \frac{(1+\xi)(1+\eta)}{4} & N_4 &= \frac{(1-\xi)(1+\eta)}{4} \end{aligned} \quad (4.56)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_1}{\partial \eta} &= \frac{-(1-\eta)}{4} & \frac{\partial N_1}{\partial \xi} &= \frac{-(1-\xi)}{4} \\ \frac{\partial N_2}{\partial \eta} &= \frac{(1-\eta)}{4} & \frac{\partial N_2}{\partial \xi} &= \frac{-(1+\xi)}{4} \\ \frac{\partial N_3}{\partial \eta} &= \frac{(1+\eta)}{4} & \frac{\partial N_3}{\partial \xi} &= \frac{(1+\xi)}{4} \\ \frac{\partial N_4}{\partial \eta} &= \frac{-(1+\eta)}{4} & \frac{\partial N_4}{\partial \xi} &= \frac{(1-\xi)}{4} \end{aligned} \quad (4.57)$$

Natomiast dyskretyzacja obszaru próbki jest następująca



Rysunek 4.11. Dyskretyzacja przekroju próbki.

Na Rysunku 4.11 dla ilustracji przedstawiono podział na 16 elementów. Natomiast w obliczeniach podzielono obszar na $25^2 = 625$ elementów.

Macierze \mathbf{K} i \mathbf{A} dla poszczególnych elementów mają postać

$$\mathbf{K}_e = \frac{1}{3h_{xe}h_{ye}} \begin{bmatrix} h_{xe}^2 + h_{ye}^2 & h_{xe}^2/2 - h_{ye}^2 & -(h_{xe}^2 + h_{ye}^2)/2 & -h_{xe}^2 + h_{ye}^2/2 \\ h_{xe}^2/2 - h_{ye}^2 & h_{xe}^2 + h_{ye}^2 & -h_{xe}^2 + h_{ye}^2/2 & -(h_{xe}^2 + h_{ye}^2)/2 \\ -(h_{xe}^2 + h_{ye}^2)/2 & -h_{xe}^2 + h_{ye}^2/2 & h_{xe}^2 + h_{ye}^2 & h_{xe}^2/2 - h_{ye}^2 \\ -h_{xe}^2 + h_{ye}^2/2 & -(h_{xe}^2 + h_{ye}^2)/2 & h_{xe}^2/2 - h_{ye}^2 & h_{xe}^2 + h_{ye}^2 \end{bmatrix}, \quad (4.58)$$

$$\mathbf{A}_e = \frac{h_{xe}h_{ye}}{36} \begin{bmatrix} 4 & 2 & 1 & 2 \\ 2 & 4 & 2 & 1 \\ 1 & 2 & 4 & 2 \\ 2 & 1 & 2 & 4 \end{bmatrix}, \quad (4.59)$$

gdzie h_{xe} i h_{xy} to odwrotności liczby elementów odpowiednio w kierunkach x i y.

Macierze sztywności i przewodności budowane są wg następującego schematu:

Element	Węzeł lokalny nr 1	Węzeł lokalny nr 2	Węzeł lokalny nr 3	Węzeł lokalny nr 4
1	1	2	7	6
2	2	3	8	7
3	3	4	9	8
4	4	5	10	9
5	6	7	12	11
6	7	8	13	12
7	8	9	14	13
8	9	10	15	14
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

Po dyskretyzacji równanie (4.55) można przedstawić w postaci macierzowej z uwzględnieniem zastosowania schematu różnic skończonych do zmiennego w czasie stężenia siarczanów, mianowicie

$$\frac{c^{n+1} - c^n}{\Delta t} \mathbf{A} = -D_{eff} \mathbf{K} c^n, \quad (4.60)$$

gdzie c^{n+1} to szukany wektor aktualnego stężenia siarczanów w węzłach, c^n to wektor stężenia siarczanów w węzłach w poprzednim kroku czasowym, \mathbf{A} jest macierzą przewodności, a \mathbf{K} jest macierzą sztywności.

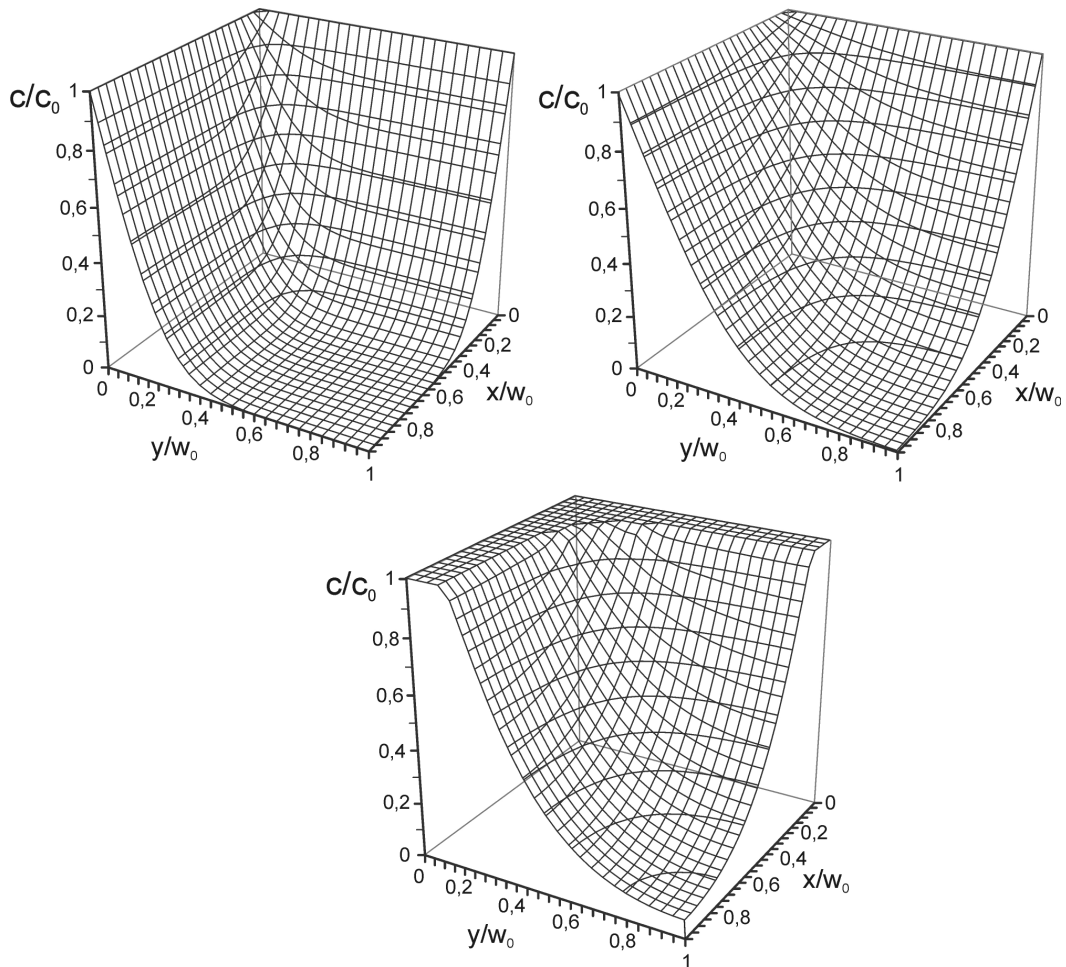
Poszukujemy rozwiązania postaci

$$c^{n+1} = \mathbf{A}^{-1} (c^n \mathbf{A} - \Delta t D_{eff} \mathbf{K} c^n). \quad (4.61)$$

Jak widać z powyższych rozważań, do wyznaczenia stężenia siarczanów wykorzystano nie tylko metodę elementów skończonych, ale również metodę różnic skończonych, która w prosty sposób pozwoliła na dyskretyzację problemu w czasie.

Do wyznaczenia macierzy odwrotnej \mathbf{A}^{-1} posłużono się pakietem LAPack. Ten zbiór programów pozwala na wykonywanie działań na macierzach i rozwiązywanie układów równań liniowych. W tym przypadku wykorzystano tylko podprogramy z pakietu służące do odwrócenia macierzy.

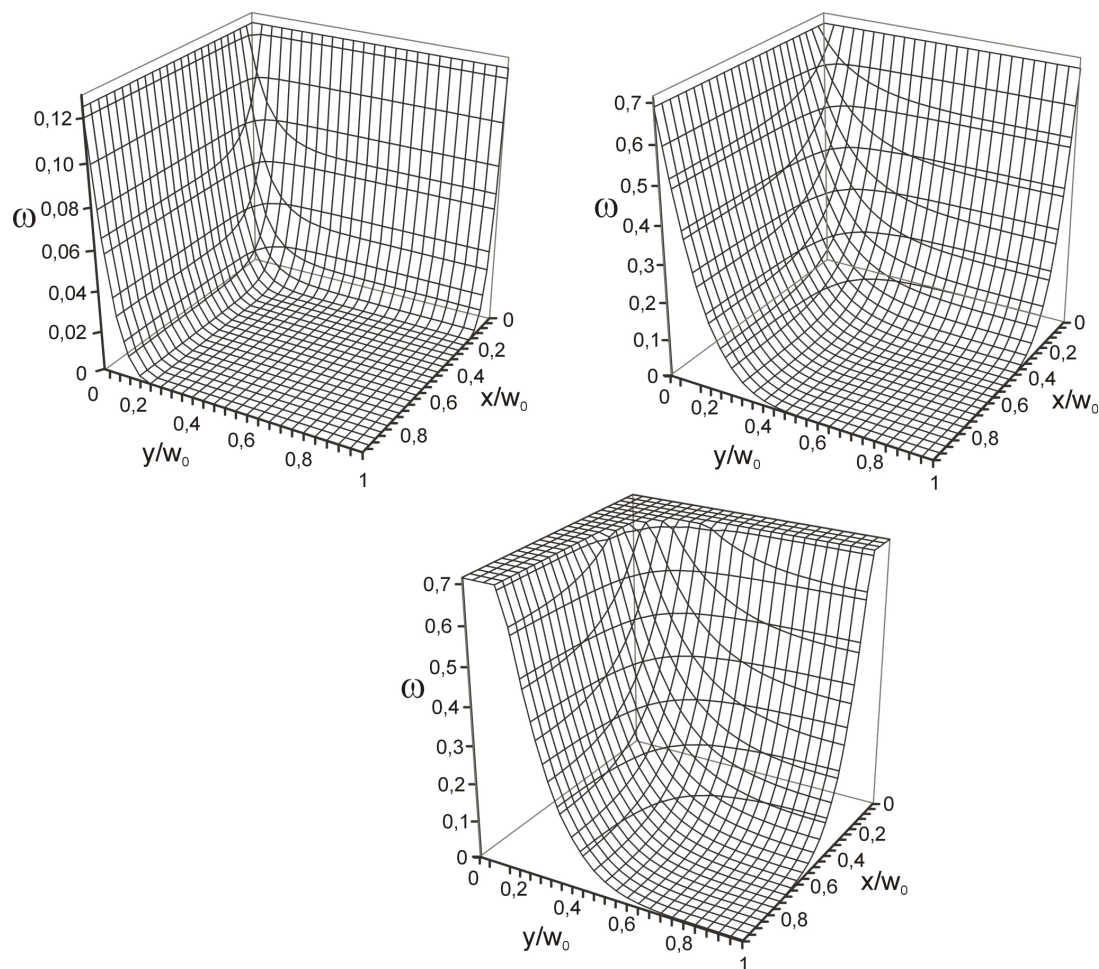
Źródłowy kod w języku Fortran, w którym zaimplementowano równania MES niniejszego modelu dołączony jest w Aneksie do rozprawy. Parametry materiałowe w obliczeniach zostały przyjęte na podstawie pracy Ouyang i in. (1988), a w przypadku braku danych w tej pracy - z innej, pokrewnej tematycznie literatury: $D^{\mu} = 0,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $\phi_e = 0,18$, $b = 0,5$, $c_0 = 352 \text{ mol/m}^3$, $r_{a0} = 1 \mu\text{m}$, $f_g = 6 \%$, $E_0 = 20 \text{ GPa}$, $E_e = E_0 / 6$, $\nu_0 = 0,3$, $\nu_e = 0,2$, $K_{Ic} = 0,8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, $k = 0,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol/s}$. Wyniki obliczeń numerycznych przedstawiono na Rysunkach 4.12, 4.13, 4.14 i 4.15.



Rysunek 4.12. Stężenie siarczanów w próbce po 100, 300 i 500 dniach.

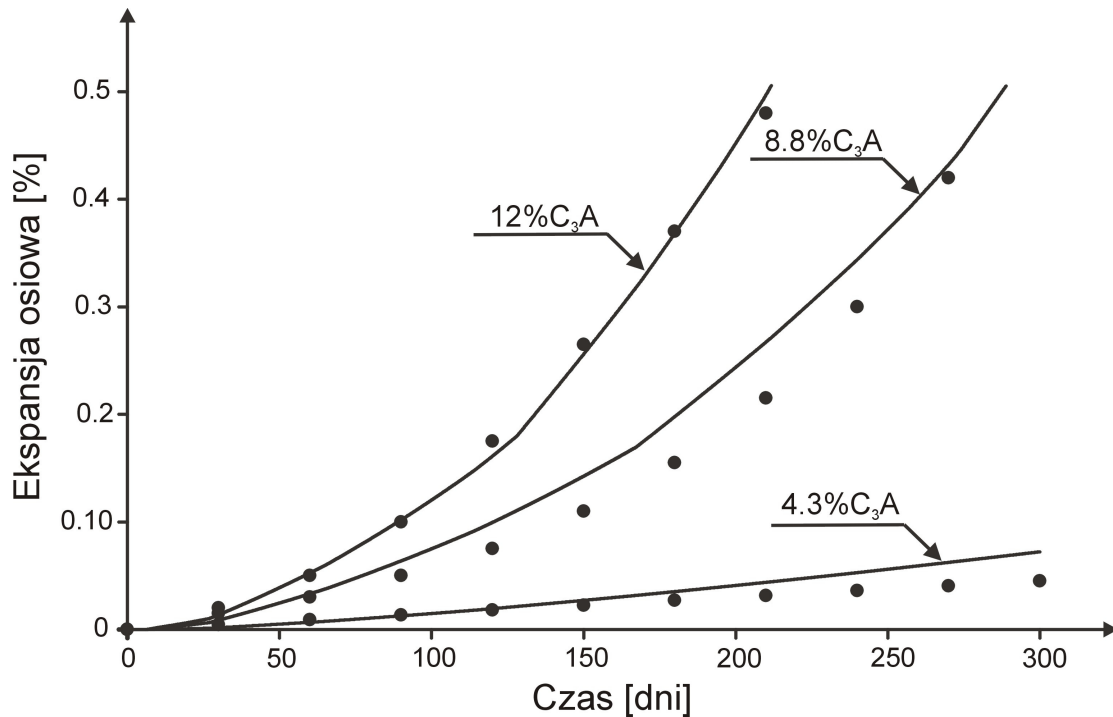
Na Rysunku 4.12 przedstawiono rozkład stężenia siarczanów w próbce po 100, 300 i 500 dniach ekspozycji na działanie siarczanów. Po 500 dniach w próbce nastąpiło już tak duże uszkodzenie, że dyfuzja w warstwie przy powierzchni następuje natychmiastowo. W tym obszarze stężenie ma stałą wartość równą stężeniu siarczanów w naczyniu.

Podobnie można przedstawić zmianę parametru gęstości uszkodzeń w próbce po 100, 300 i 500 dniach (Rys. 4.13). Po okresie 500 dni próby gęstość uszkodzeń w warstwie przypowierzchniowej osiąga poziom progu perkolacji sztywności. Ta część przekroju nie przenosi już wówczas naprężeń, a materiał wykazuje cechy bardzo zaawansowanego zniszczenia (por. Fotografie 1.4 i 1.5).



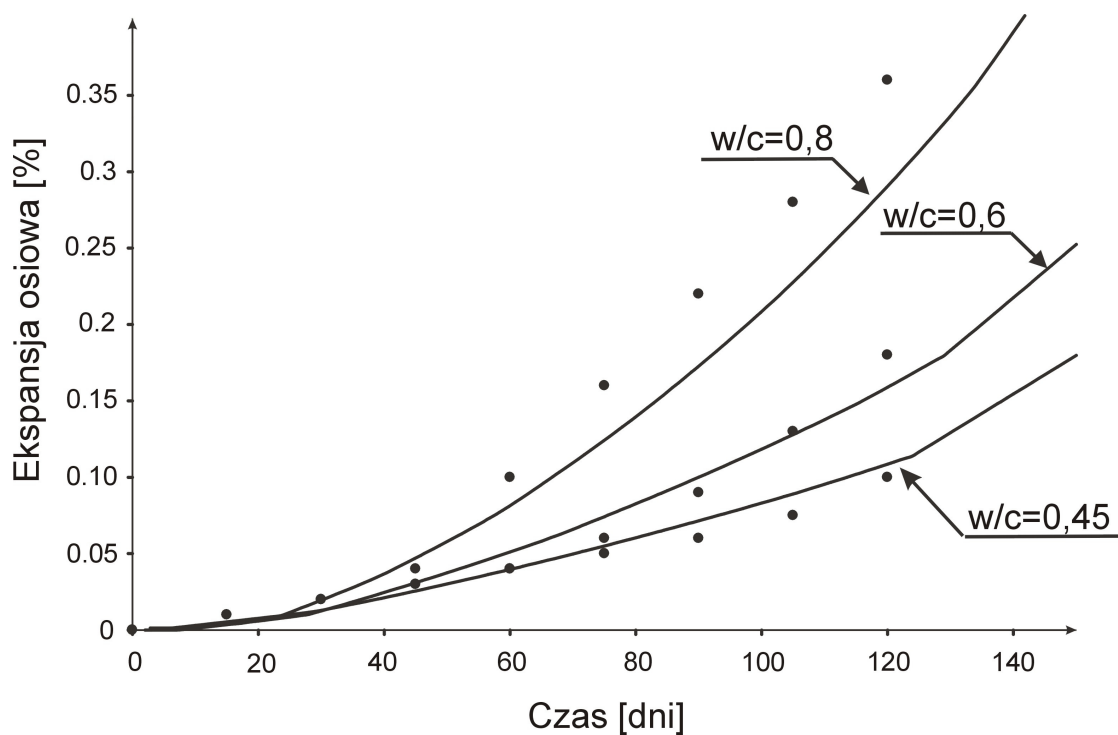
Rysunek. 4.13. Zmiana parametru gęstości uszkodzeń po 100, 300 i 500 dniach.

Oprócz wyznaczenia profilu koncentracji siarczanów w przekroju oraz zmian parametru uszkodzenia, głównym celem obliczeń było wyznaczenie osiowej ekspansji próbki. Należy podkreślić, że w przeprowadzonych obliczeniach numerycznych stała reakcji k jest parametrem dopasowania. W literaturze brak jest bowiem dokładnej wartości tego parametru, można znaleźć jedynie zakres, w jakim powinien się on zawierać. Według Tixier'a i Mobasher'a (2003) k przyjmuje wartości z przedziału $1 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol/s}$. W obliczeniach, sterując wielkością stałej reakcji k , wyznaczono najlepsze dopasowanie wyników ekspansji do danych doświadczalnych dla zawartości $C_3A=4.3\%$. Następnie, dla tak otrzymanej wartości k przeprowadzono obliczenia dla pozostałych zawartości C_3A i porównano z wynikami testów Ouyang'a (1988). Wyniki tej weryfikacji przedstawiono na Rysunku 4.14.



Rysunek. 4.14. Porównanie wyników ekspansji próbek z zaprawy cementowej otrzymanych z modelu (linie ciągłe) z wynikami testów wg ASTM (Ouyang i in., 1988).

Wyniki numeryczne dla zawartości $C_3A=7\%$ nie wykazały tak dobrej zgodności z wynikami testów, jak dla 8,8% i 12% C_3A .



Rysunek. 4.15. Zależność ekspansji próbki od stosunku wodno-cementowego w/c ; wyniki obliczeń - linie ciągłe, wyniki eksperymentu (Ouyang i in., 1988) - punkty.

Krzywe ekspansji wyznaczone z modelu dla różnych zawartości glinianu trójwapniowego w betonie, jak i różnych wartości stosunku wodno-cementowego są zbliżone do cytowanych wyników doświadczalnych. Taka zgodność wyników świadczy o poprawności modelu i może być podstawą do jego rozbudowy uwzględniającej zewnętrzne obciążenie konstrukcji betonowej lub formowanie się ettringitu w reakcji w roztworze.

Rozdział 5

Krystalizacja ettringitu w reakcji w roztworze

Jak wspomniano we wcześniejszych rozdziałach pracy, w najnowszej literaturze dotyczącej korozji siarczanowej w kompozytach cementowych przeważa teza, że ekspansywny ettringit musi powstawać w reakcji topochemicznej (Kalousek, Benton, 1970; Mather, 1973; Soroka, 1980; Ogawa, Roy, 1981; 1982; Cohen, 1983; Odler, Gasser, 1988; Brown, Taylor, 1999; Skalny i in., 2002). Część badaczy uważa jednak, że ekspansję może wywoływać ettringit powstający w reakcji w roztworze (Mehta, 1973; Mehta, Hu, 1978; Mehta, Wang, 1982; Ping, Beaudoin, 1992). W celu uwzględnienia wpływu rodzaju reakcji na wielkość ekspansji próbki betonowej, poniżej przedstawiono alternatywny model chemo-uszkodzenia betonu wywołanego korozją siarczanową, którego podstawą fizyczną jest mechanizm krystalizacji ettringitu w reakcji w roztworze. Przeprowadzono analizę wpływu ciśnienia krystalizacji generowanego w reakcji w roztworze na nukleację i wzrost mikroszczelin, podobnie jak to zostało wykonane dla reakcji topochemicznej. Wyniki ekspansji otrzymane z modelu "reakcji w roztworze" zostały porównane z wynikami eksperymentu (Oyung, 1988).

5.1. Ciśnienie krystalizacji ettringitu powstającego w reakcji w roztworze

W celu wyznaczenie ciśnienia, jakie wywiera krystalizujący ettringit w przypadku reakcji w roztworze, posłużono się równaniami termodynamiki chemicznej (Ping, Beaudoin, 1992; Scherer, 1999; 2004). Reakcję chemiczną, której wynikiem jest tworzenie się ciała stałego (w tym przypadku ettringitu) można ogólnie zapisać w następującej postaci



gdzie R_i jest i -tym substratem, v_i jest współczynnikiem stechiometrycznym i -tego substratu, S jest stałym produktem reakcji. Reakcja będzie zachodzić z lewej strony do

prawej, jeżeli różnica energii swobodnej Gibbs'a będzie ujemna ($\Delta G < 0$). Warunek ten można zapisać jako

$$A = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i - \mu_s > 0, \quad (5.2)$$

gdzie A jest powinowactwem chemicznym, μ_i i μ_s to odpowiednio potencjał chemiczny substratów i produktu reakcji w postaci ciała stałego.

W stałej temperaturze i w przy stałym ciśnieniu potencjał chemiczny jest funkcją stężenia; im większe stężenie substratu lub produktu tym jest większy jego potencjał chemiczny. Reakcja będzie w równowadze (nie będzie zwiększała się objętość produktu), gdy spełnione będzie równanie

$$A = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i - \mu_s = 0 \Rightarrow \mu_s = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i. \quad (5.3)$$

Natomiast reakcja będzie przebiegać dalej, jeżeli zwiększy się potencjał chemiczny substratów poprzez zwiększenie się ich stężenia. Wzrost stężenia może nastąpić poprzez dostarczenie substratów z zewnętrznego źródła, np. poprzez dyfuzję siarczanów w głąb stwardniałego betonu.

W przypadku wzrostu stężenia substratów zachowanie równowagi jest możliwe jedynie w przypadku wzrostu potencjału chemicznego produktu, co można wyrazić następującym równaniem

$$d\mu_s = \sum_{i=1}^N \nu_i d\mu_i. \quad (5.4)$$

W ogólności, potencjał chemiczny ciała stałego jest funkcją temperatury i ciśnienia

$$\mu_s = \mu_s(T, p), \quad (5.5)$$

gdzie T jest temperaturą absolutną, a p ciśnieniem. Równanie (5.4) po podstawieniu (5.5) przyjmuje postać

$$d\mu_s = \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial p} \right)_T dp = -\bar{s}_s dT + \bar{v}_s dp, \quad (5.6)$$

gdzie \bar{s}_s jest entropią molową, a \bar{v}_s objętością molową produktu reakcji.

Potencjał chemiczny substratów można w ogólnej postaci (Chemia Fizyczna, 1980) zapisać jako

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p_i) + RT \ln a_i, \quad (5.7)$$

gdzie μ_i^0 jest potencjałem chemicznym i -tego substratu w stanie odniesienia, R jest uniwersalną stałą gazową, natomiast a jest aktywnością i -tego substratu. Po zróżniczkowaniu wzór (5.7) przybiera postać

$$d\mu_i = d\mu_i^0(T, p_i) + (R \ln a_i) dT + RT d \ln a_i. \quad (5.8)$$

Podstawiając wzory (5.8) i (5.6) do (5.4) otrzymujemy

$$\bar{v}_s dp = \sum_{i=1}^N \nu_i d\mu_i^0(T, p_i) + (\bar{s}_s + R \sum_{i=1}^N \nu_i d \ln a_i) dT + RT \sum_{i=1}^N \nu_i d \ln a_i. \quad (5.9)$$

W normalnych warunkach eksploatacji beton pracuje pod ciśnieniem atmosferycznym i w stałej temperaturze. Uwzględniając powyższe, równanie (5.9) można zapisać jako

$$dp = \frac{RT}{v_s} \sum_{i=1}^N v_i d \ln a_i . \quad (5.10)$$

Równanie to wskazuje, że zmiana aktywności substratów reakcji powoduje zmianę ciśnienia, jakie produkt reakcji (ettringit) wywiera na otaczające go ściany porów betonu. Całkując wyrażenie (5.10) otrzymujemy

$$\int_{p_0}^p dp = \frac{RT}{v_s} \sum_{i=1}^N v_i \int_{a_i^0}^{a_i} d \ln a_i \Rightarrow$$

$$p - p_0 = \frac{RT}{v_s} \sum_{i=1}^N v_i \ln \left(\frac{a_i}{a_i^0} \right) = \frac{RT}{v_s} \ln \prod_{i=1}^N \left(\frac{a_i}{a_i^0} \right)^{v_i} = \frac{RT}{v_s} \ln \frac{K_{sp}}{K_{sp}^0} , \quad (5.11)$$

gdzie K_{sp}^0 i K_{sp} to odpowiednio rozpuszczalności produktu pod ciśnieniem p_0 i p .

Przyjmując, że p_0 jest równe ciśnieniu atmosferycznemu p_a i zakładając $p_c = p - p_a$ wzór (5.11) można aproksymować jako (Scherer, 1999)

$$p_c = \frac{RT}{v_s} \ln \frac{c_e}{c_{e0}} , \quad (5.12)$$

gdzie c_e i c_{e0} to odpowiednio stężenie aktualne i równowagowe produktu reakcji. Aktualne stężenie ettringitu jest zależne od ilości jonów siarczanowych, które przereagowały z C_3A i jest wyznaczone z rozwiązania równania nieustalanej dyfuzji opisanego w Rozdziale 4 pracy.

Wyprowadzenie wzoru opisującego ciśnienie krystalizującego ettringitu (wzór 5.12) opiera się na założeniu, że reakcja jest w stanie chwilowej równowagi. Jest to poprawne założenie podczas powstawania ettringitu przy hydratacji cementu, gdy nie ma ograniczeń w dostarczaniu substratów. Podczas korozji siarczanowej reakcja przebiega powoli z uwagi na ograniczoną ilość dostarczanych siarczanów. W takim przypadku założenie o równowadze reakcji może nie być spełnione.

Z tego powodu można zaproponować inny sposób wyznaczenia wielkości ciśnienia krystalizacji ettringitu (Hofman, 2007). Wyznaczenie ciśnienia krystalizacji w tym przypadku opiera się na dwóch równaniach

$$\begin{cases} \prod_{i=1}^N a_i^{v_i}(\xi) = K(p) \\ F(p, V, T, \xi) = 0 \end{cases} \quad (5.13)$$

W równaniu pierwszym a_i ponownie oznacza aktywność i -tego substratu, v_i jest współczynnikiem stechiometrycznym, K oznacza rozpuszczalność produktu reakcji, ξ jest współczynnikiem postępu reakcji określającym stopień przereagowania substratów. Drugie równanie jest równaniem stanu układu. Aby wyznaczyć ciśnienie krystalizacji należy rozwiązać układ równań ze względu na p i ξ .

Najprostsze równanie stanu można zapisać w postaci

$$m = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (5.14)$$

gdzie m jest współczynnikiem ściśliwości, V jest objętością. Przy założeniu, że ściśliwość nie jest funkcją ciśnienia ($m \neq f(p)$), po scałkowaniu równania (5.14), otrzymujemy

$$p = p_0 + \frac{1}{m} \ln \frac{V(\xi)}{V_0}. \quad (5.15)$$

Oprócz prostego całkowania zastosowano tutaj szereg założeń: reakcja zachodzi pod ciśnieniem atmosferycznym (p_0), towarzyszy jej wzrost objętości produktu ($V(\xi)$). Aby zachować izochoryczność procesu należy zmniejszyć objętość do V_0 poprzez wzrost ciśnienia.

Ponieważ $V_0 = \sum_{i=1}^N n_i^0 V_i^0$ i $n_i = n_i^0 + \xi v_i$, więc zmienną w czasie objętość

można przedstawić w postaci

$$V(\xi) = \sum_{i=1}^N (n_i^0 + \xi v_i) V_i^0 = \sum_{i=1}^N n_i^0 V_i^0 + \xi \sum_{i=1}^N v_i V_i^0. \quad (5.16)$$

Objętość $V(\xi)$ można następnie zapisać jako

$$V(\xi) = V_0 + \xi \Delta V_0. \quad (5.17)$$

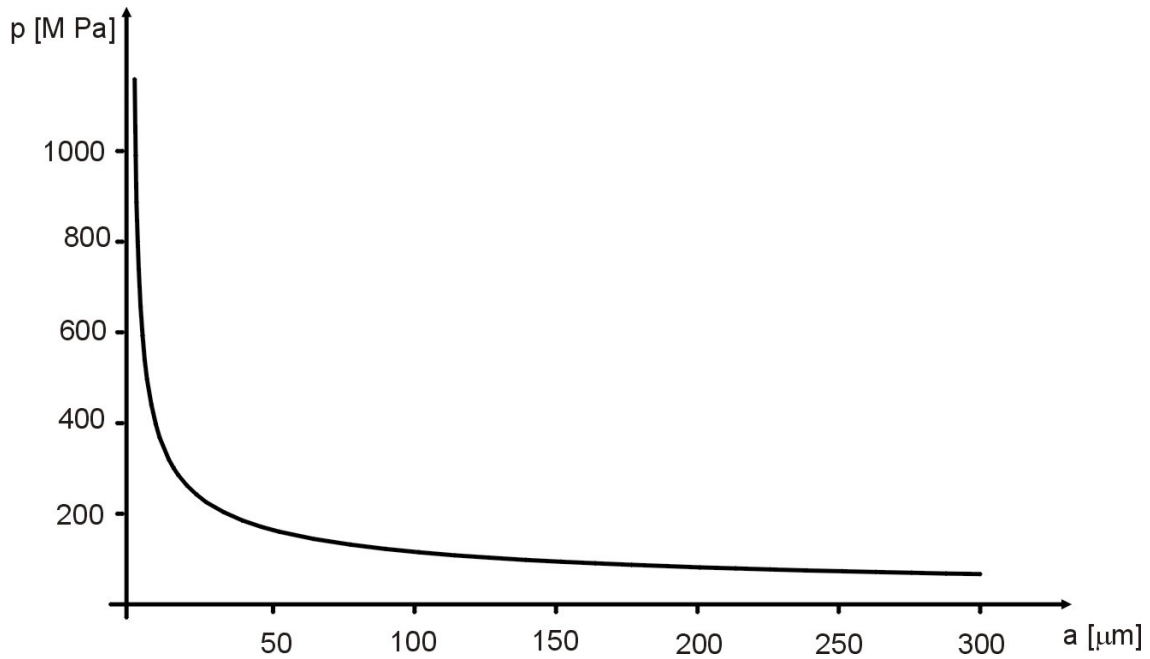
Podstawiając wzór (5.17) do (5.15) ciśnienie krystalizacji ettringitu w reakcji w roztworze przyjmuje postać

$$p = p_0 + \frac{1}{m} \ln \left(1 + \xi \frac{\Delta V_0}{V_0} \right). \quad (5.18)$$

Taki sposób wyznaczenia ciśnienia krystalizacji ettringitu nie wymaga przyjęcia założeń o zachowaniu stanu równowagi. Jednak brak danych odnośnie wielkości współczynnika ściśliwości, który w tym przypadku jest uśrednioną wielkością po całym układzie (roztwór i ettringit), uniemożliwia zastosowanie tego opisu w dalszych rozważaniach. W dalszej części pracy przyjęto ciśnienie krystalizacji opisane wzorem (5.12).

Wartości ciśnienia krystalizacji ettringitu wyznaczone ze wzoru (5.12) są rzędu 50 MPa, co oznacza, że wzrastać będą tylko mikroszczeliny o promieniach większych niż 300 μm (Rys. 5.1). Natomiast, jak wiadomo z obserwacji, ettringit krystalizuje w porach kapilarnych, których promienie są rzędu kilku mikronów.

W takim przypadku krystalizujący ettringit nie będzie wywoływał mikropęknięcia osnowy betonowej, a zatem nie będzie wzrostu współczynnika dyfuzji ani osłabienia modułów sprężystych materiału.



Rysunek 5.1. Ciśnienie krytyczne powodujące wzrost mikroszczeliny.

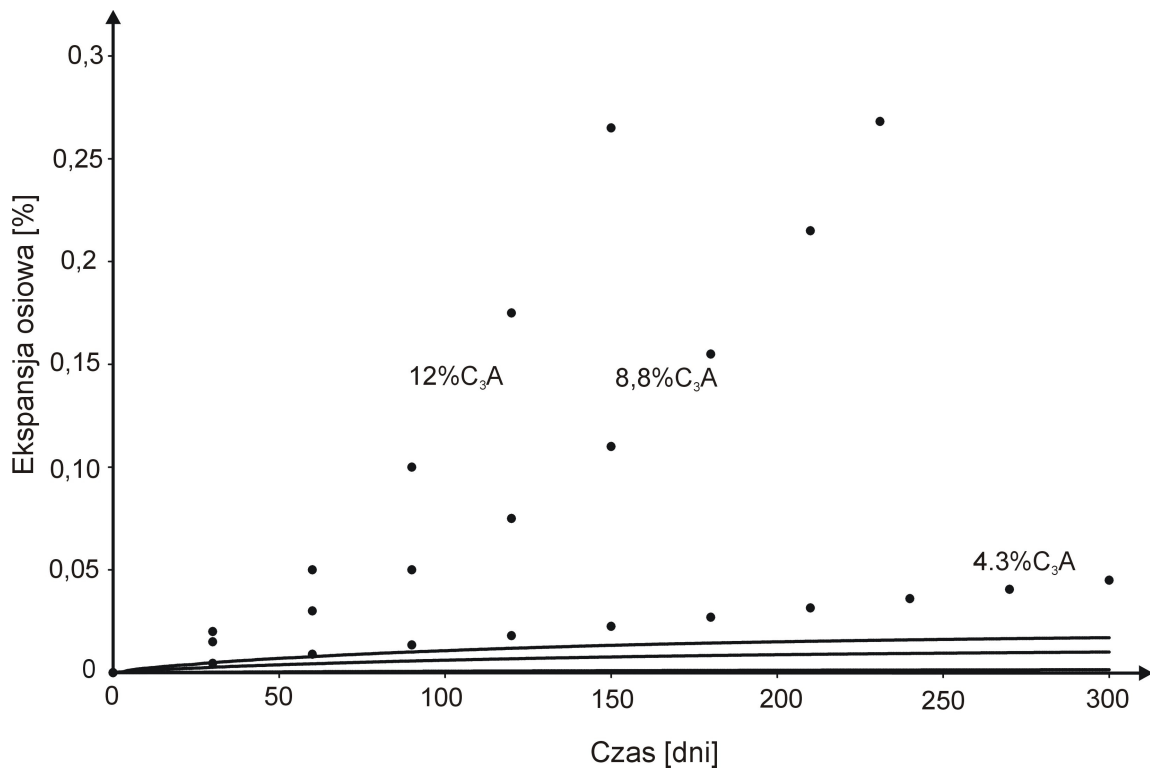
5.2. Makroskopowa ekspansja próbki

Podobnie jak w przypadku reakcji topochemicznej, makroskopowa ekspansja elementu wskutek krystalizacji ettringitu jest opisana wzorami (4.45) i (4.46), które przytaczamy ponownie dla ułatwienia:

$$\varepsilon_z = \frac{1}{4E_{(x,y,t)}w_0} \int_{-w_0}^{w_0} \int_{-w_0}^{w_0} E_{(x,y,t)} f^I_{(x,y,t)} \varepsilon_{(x,y,t)}^{**} dx dy \quad \omega \leq 0,182 \quad (5.19)$$

$$\varepsilon_z = f^I_{(x,y,t)} \varepsilon_{(x,y,t)}^{**} \quad \omega > 0,182$$

W celu weryfikacji modelu, wyniki porównano ponownie z danymi eksperymentalnymi (Ouyang i in., 1988). Przyjęto takie same wartości stałych materiałowych, jak poprzednio (por. podrozdział 4.6), a stężenie równowagowe ettringitu $c_e^0 = 30 \text{ mol/m}^3$.



Rysunek 5.2. Ekspansja osiowa próbki w zależności od czasu ekspozycji na działanie siarczanów (powstawanie ettringitu w reakcji w roztworze). Punkty oznaczają dane doświadczalne (Ouyang i in., 1988), krzywe - wyniki modelu odpowiednio dla zawartości C₃A 4,3%, 8,8% i 12%.

Z powyższych wykresów wynika, że ekspansja wyznaczona z modelu zakładającego powstawanie ettringitu w reakcji w roztworze nie odpowiada rzeczywistości. Kształt krzywych ekspansji na Rysunku 5.2 różni się jakościowo od kształtu krzywych doświadczalnych w pracy Ouyang i in. (1988). Co więcej, porównanie wyników ekspansji w modelu "topochemicznym" i modelu "reakcji w roztworze" (Rys. 5.2 i Rys. 4.14) wydaje się potwierdzać tezę, że ekspansywny ettringit powstaje istotnie w reakcji topochemicznej. Wniosek ten może mieć znaczenie w toczącej się od dawna dyskusji naukowej na temat mechanizmu chemicznego ekspansji betonu w warunkach zewnętrznej korozji siarczanowej (por. podrozdział 1.3).

Rozdział 6

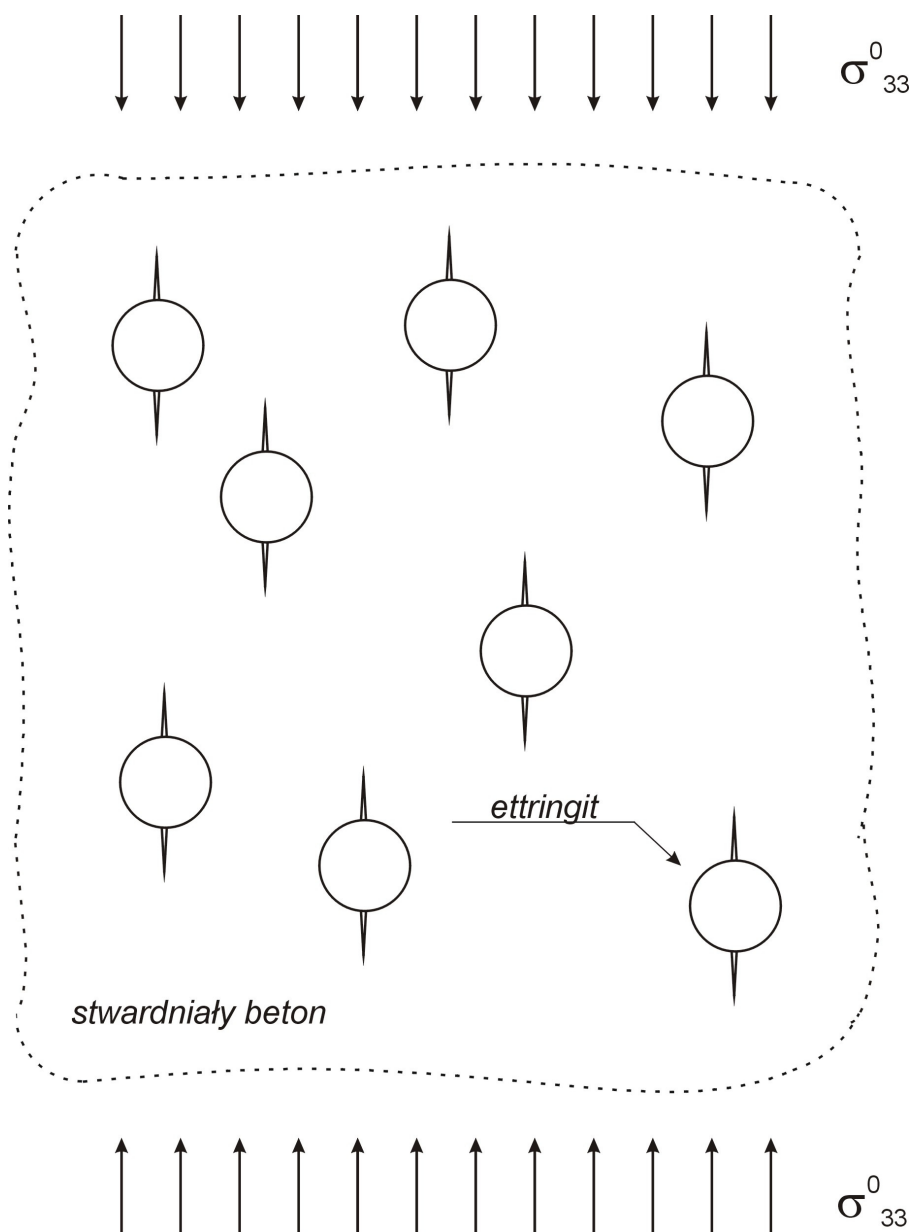
Korozja siarczanowa w obciążonym elemencie konstrukcji betonowej.

Podczas ataku siarczanowego rzeczywista konstrukcja obciążona jest nie tylko naprężeniami wynikającymi z krystalizacji ettringitu, ale także naprężeniami wynikającymi z przenoszonych przez nią obciążeń (Piasta, 2000). Elementami konstrukcji betonowych narażonymi na korozję siarczanową są, np. ściana lub stopa fundamentu, filar mostu, pas startowy lotniska, itp. Siarczany znajdujące się w wodzie gruntowej mogą dyfundować w głąb takiego elementu i przy określonych warunkach powodować powstawanie ettringitu, którego niszczące skutki zostały opisane matematycznie w poprzednich rozdziałach. Naprężenia wynikające z zewnętrznych obciążeń konstrukcji należy również uwzględnić w modelu korozji.

W tym rozdziale zaproponowany model zewnętrznej korozji siarczanowej betonu uzupełniony zostanie o efekt działania makroskopowych naprężeń ściskających wywołanych obciążeniem zewnętrznym. Analizę ograniczymy do zbadania wpływu zewnętrznego obciążenia na ciśnienie krystalizacji ettringitu i jego odkształcenia własne (przy założeniu, że ettringit powstaje w reakcji topochemicznej). W takim przypadku zewnętrzne naprężenia ściskające będą powodować, iż z wielu mikroszczelin powstających losowo w miejscach krystalizacji ettringitu tylko szczeliny ułożone równoległe lub prawie równoległe do kierunku działania obciążenia zewnętrznego będą dominować w obrazie uszkodzenia elementu. Takie ułożenie mikroszczelin będzie miało inny wpływ na moduły sprężyste betonu, współczynnik dyfuzji, a w konsekwencji na ekspansję elementu konstrukcji, niż izotropowe ułożenie szczelin przyjęte w modelu nieuwzględniającym obciążenia zewnętrznego konstrukcji. Ogólna postać równania dyfuzji z członem reakcyjnym (4.8) pozostanie niezmienną, ale inne będą wzory opisujące zależność modułów sprężystych, jak i współczynnika dyfuzji od parametru gęstości uszkodzeń ω .

6.1. Odkształcenia i naprężenia własne powstającego ettringitu w obecności naprężeń zewnętrznych.

Jeżeli ettringit krystalizuje w osnowie betonu w obecności zewnętrznego pola naprężeń ściskających, to obraz rozwoju mikroszczelin korozyjnych będzie w uproszczeniu taki, jak zilustrowano na Rysunku 6.1.



Rysunek 6.1. Schemat ewolucji chemo-uszkodzenia betonu w obecności zewnętrznego obciążenia ściskającego.

W takim przypadku ogólny wzór na odkształcenie własne niejednorodności (inkluzji ettringitu) jest następujący (Mura, 1987)

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij}^{**} = & 15\{\varepsilon_{ij}^0(\mu^* - \mu) - \varepsilon_{ij}^v \mu^*\}(1 - \nu) / \{(5\nu - 7)\mu - (8 - 10\nu)\mu^*\} + \\ & + \delta_{ij}\{(K^* - K)\varepsilon_{ij}^0 - K^* \varepsilon_{ij}^v\}(1 - \nu) / \{(4\nu - 2)K - (1 + \nu)K^*\}, \end{aligned} \quad (6.1)$$

gdzie K^* i μ^* to moduły sprężyste niejednorodności, K i μ to moduły (efektywne) osnowy (z uwzględnieniem chemo-uszkodzenia); ε_{ij}^0 jest odkształceniem wywołanym przez zewnętrzne naprężenie. Dla obciążenia jednoosiowego w kierunku x_3 zachodzą następujące zależności

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11}^0 = \varepsilon_{22}^0 = & -\sigma_{33} / 6\mu \\ \varepsilon_{33}^0 = & -\sigma_{33} / 3\mu \\ \varepsilon_{kk}^0 = & \sigma_{33} / 3K. \end{aligned} \quad (6.2)$$

Zatem odkształcenie własne krystalizującego ettringitu w kierunkach x_1 , x_2 i x_3 przyjmuje postać

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11}^{**} = \varepsilon_{22}^{**} = & \frac{15\left\{-\frac{\sigma_{33}^0}{6\mu}(\mu^* - \mu) - \varepsilon_{ij}^v \mu^*\right\}(1 - \nu)}{(5\nu - 7)\mu - (8 - 10\nu)\mu^*} + \\ & + \left\{(K^* - K)\frac{\sigma_{33}^0}{K} - K^* \varepsilon_{kk}^v\right\} \frac{(1 - \nu)}{(4\nu - 2)K - (1 + \nu)K^*} \end{aligned} \quad (6.3)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{33}^{**} = & \frac{15\left\{\frac{\sigma_{33}^0}{3\mu}(\mu^* - \mu) - \varepsilon_{ij}^v \mu^*\right\}(1 - \nu)}{(5\nu - 7)\mu - (8 - 10\nu)\mu^*} + \\ & + \left\{(K^* - K)\frac{\sigma_{33}^0}{K} - K^* \varepsilon_{kk}^v\right\} \frac{(1 - \nu)}{(4\nu - 2)K - (1 + \nu)K^*}. \end{aligned} \quad (6.4)$$

Składowe tensora naprężeń własnych wewnątrz sferycznej niejednorodności przy uwzględnieniu pola naprężeń zewnętrznych, określone są wzorami (Mura, 1987)

$$\begin{aligned} \sigma_{11} = & 2\mu(\varepsilon_{11}^0 + S_{1111}\varepsilon_{11}^{**} + S_{1122}\varepsilon_{22}^{**} + S_{1133}\varepsilon_{33}^{**} - \varepsilon_{11}^{**}) + \\ & + \lambda \left(\begin{array}{l} \varepsilon_{11}^0 + \varepsilon_{22}^0 + \varepsilon_{33}^0 + S_{1111}\varepsilon_{11}^{**} + S_{1122}\varepsilon_{22}^{**} + S_{1133}\varepsilon_{33}^{**} \\ + S_{2211}\varepsilon_{11}^{**} + S_{2222}\varepsilon_{22}^{**} + S_{2233}\varepsilon_{33}^{**} \\ + S_{3311}\varepsilon_{11}^{**} + S_{3322}\varepsilon_{22}^{**} + S_{3333}\varepsilon_{33}^{**} - \varepsilon_{11}^{**} - \varepsilon_{22}^{**} - \varepsilon_{33}^{**} \end{array} \right), \end{aligned} \quad (6.5)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{22} = & 2\mu(\varepsilon_{22}^0 + S_{2211}\varepsilon_{11}^{**} + S_{2222}\varepsilon_{22}^{**} + S_{2233}\varepsilon_{33}^{**} - \varepsilon_{22}^{**}) + \\ & + \lambda \left(\begin{array}{l} \varepsilon_{11}^0 + \varepsilon_{22}^0 + \varepsilon_{33}^0 + S_{1111}\varepsilon_{11}^{**} + S_{1122}\varepsilon_{22}^{**} + S_{1133}\varepsilon_{33}^{**} \\ + S_{2211}\varepsilon_{11}^{**} + S_{2222}\varepsilon_{22}^{**} + S_{2233}\varepsilon_{33}^{**} \\ + S_{3311}\varepsilon_{11}^{**} + S_{3322}\varepsilon_{22}^{**} + S_{3333}\varepsilon_{33}^{**} - \varepsilon_{11}^{**} - \varepsilon_{22}^{**} - \varepsilon_{33}^{**} \end{array} \right), \end{aligned} \quad (6.6)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{33} + \sigma_{33}^0 = & 2\mu(\varepsilon_{33}^0 + S_{3311}\varepsilon_{11}^{**} + S_{3322}\varepsilon_{22}^{**} + S_{3333}\varepsilon_{33}^{**} - \varepsilon_{33}^{**}) + \\ & + \lambda \left(\begin{array}{l} \varepsilon_{11}^0 + \varepsilon_{22}^0 + \varepsilon_{33}^0 + S_{1111}\varepsilon_{11}^{**} + S_{1122}\varepsilon_{22}^{**} + S_{1133}\varepsilon_{33}^{**} \\ + S_{2211}\varepsilon_{11}^{**} + S_{2222}\varepsilon_{22}^{**} + S_{2233}\varepsilon_{33}^{**} \\ + S_{3311}\varepsilon_{11}^{**} + S_{3322}\varepsilon_{22}^{**} + S_{3333}\varepsilon_{33}^{**} - \varepsilon_{11}^{**} - \varepsilon_{22}^{**} - \varepsilon_{33}^{**} \end{array} \right), \end{aligned} \quad (6.7)$$

gdzie:

$$\begin{aligned} S_{1111} = S_{2222} = S_{3333} &= \frac{7-5\nu}{15(1-\nu)} \\ S_{1122} = S_{2233} = S_{3311} = S_{1133} = S_{2211} = S_{3322} &= \frac{5\nu-1}{15(1-\nu)} \end{aligned} \quad (6.8)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11}^0 = \varepsilon_{22}^0 &= \frac{-\nu\sigma_{33}^0}{E} \\ \varepsilon_{33}^0 &= \frac{\sigma_{33}^0}{E}. \end{aligned} \quad (6.9)$$

We wzorach (6.5)-(6.8) S_{ijkl} są składowymi tensora Eshelby'ego. Należy pamiętać, że σ_{33}^0 jest naprężeniem ściskającym i konwencji znaków mechaniki kontinuum ma znak ujemny. Z symetrii problemu wynika, że $\sigma_{11} = \sigma_{22}$. Naprężenia te będą miały większą wartość niż naprężenia w kierunku „3”.

6.2. Uszkodzenie wywołane krystalizacją ettringitu – efektywne stałe materiałowe

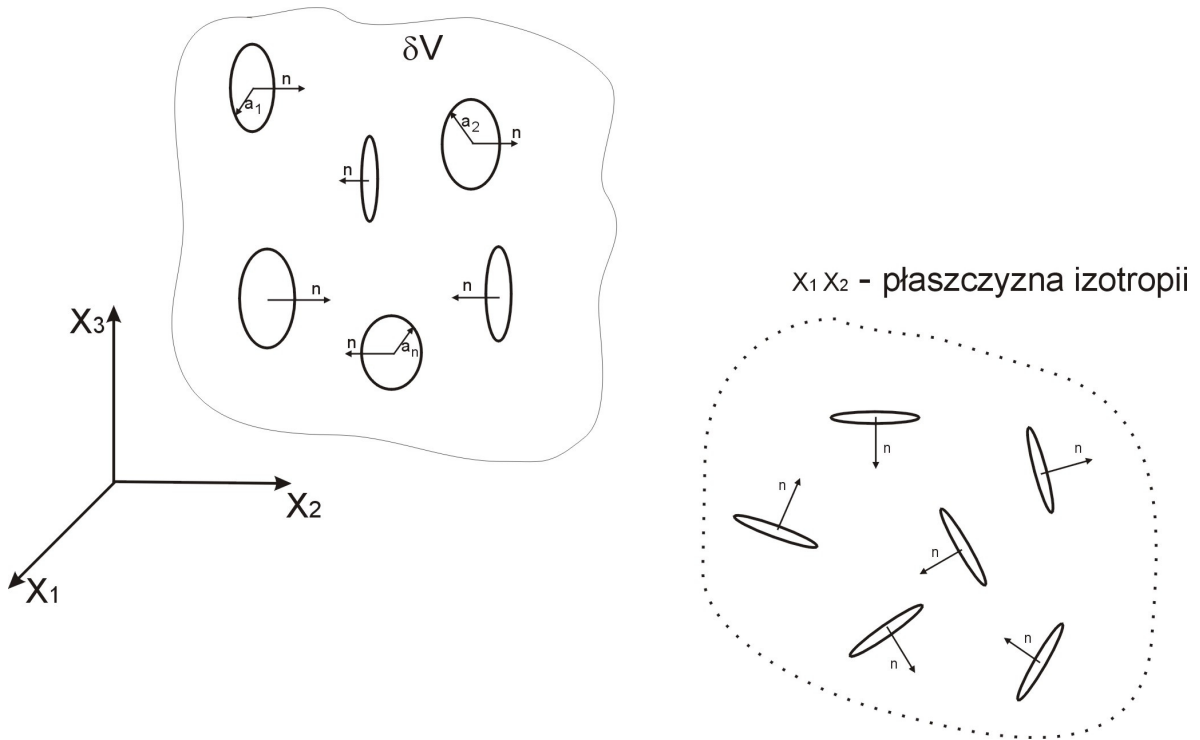
W przypadku braku zewnętrznego obciążenia założono, że pęczniejący ettringit wywołuje powstawanie i wzrost mikroszczelin, których normalne do powierzchni były skierowane dowolnie względem przyjętego układu współrzędnych. W przypadku zewnętrznego obciążenia w kierunku x_{33} , naprężenia własne ettringitu będą największe w kierunkach prostopadłych, czyli x_1 i x_2 . Jak wspomniano wcześniej, w modelu założono, że kierunek powstawania i propagacji mikroszczelin korozyjnych będzie równoległy do kierunku działającego naprężenia zewnętrznego σ_{33}^0 , reprezentującego obciążenie osiowe konstrukcji.

Mikroszczeliny wywołane ciśnieniem krystalizacji ettringitu będą propagować się radialnie w głąb osnowy betonowej pod wpływem naprężeń własnych σ_{22} uwzględniających działanie zewnętrznego naprężenia ściskającego σ_{33}^0 . Współczynnik intensywności naprężeń przyjmie w tej sytuacji postać

$$K_I = \frac{2\sigma_{22}}{\sqrt{\pi a}} \left(a - \sqrt{a^2 - r^2} \right). \quad (6.10)$$

Zaniedbując bezpośrednią interakcję mikroszczelin, aktualne promienie mikroszczelin a_i wyznaczamy z warunku Griffitha, a ich liczbę N_a , zależną od zaawansowania procesu dyfuzji jonów i postępu reakcji topochemicznej, z równania (4.15). Znając N_a i a wyznaczamy parametr gęstości mikroszczelin ω .

W omawianym przypadku wszystkie normalne do powierzchni szczelin leżą w płaszczyznach równoległych do płaszczyzny wyznaczonej przez osie x_1 i x_2 , a zatem mamy do czynienia z materiałem transwersalnie izotropowym (Rys. 6.2).



Rysunek 6.2. Transwersalna izotropia materiału sprężystego z mikroszczelinami typu penny-shape pod działaniem naprężenia ściskającego w kierunku 3.

Aby wyznaczyć wielkość odkształcenia osiowego próbki wg normy ASTM poddanej działaniu roztworu siarczanowego o stałej koncentracji oraz stałemu naprężeniu σ_{33}^0 , należy w modelu uwzględnić zmianę modułu Young'a w kierunku pomiaru odkształcenia (x_3) i zmianę liczby Poisson'a w kierunkach prostopadłych (x_1 , x_2). Tensor modułów sprężystych dla materiału o izotropii transwersalnej ma następującą postać (Hoening, 1979)

$$\bar{M} = \frac{1}{E} \begin{pmatrix} \frac{1}{H} & -\nu & -\nu & & & \\ -\nu & \frac{1}{H} & -\nu & & & \\ -\nu & -\nu & 1 & & & \\ & & & \frac{2(1+\nu)}{\Gamma} & 0 & 0 \\ & & & 0 & \frac{2(1+\nu)}{\Gamma} & 0 \\ & & & 0 & 0 & \frac{2(1+\nu)}{\Gamma^*} \end{pmatrix}, \quad (6.11)$$

gdzie: $\Gamma = \bar{G} / G$, $\Gamma^* = G^* / G$, $H = \bar{E} / E$, nadkreślenia oznaczają wielkości efektywne.

Dla mikroszczelin typu penny-shape efektywny moduł Young'a i liczba Poisson'a w kierunkach x_1 i x_2 zmieniają się w zależności od gęstości uszkodzeń zgodnie z następującymi wzorami (Chau i Wong, 1997)

$$\frac{\bar{E}_{11}}{E_{11}} = \frac{\bar{E}_{22}}{E_{22}} = \frac{1}{1 + \frac{2(1-\nu^2)(8-3\nu)}{3(2-\nu)}} \quad (6.12)$$

$$\bar{\nu} = \nu \left(1 + \frac{2(1-\nu)}{3(2-\nu)} \omega \right).$$

Moduł Young'a w kierunku x_3 dla materiału o transwersalnej izotropii nie zmienia się wraz ze wzrostem gęstości uszkodzeń.

W przypadku dyfuzji w materiale o transwersalnej izotropii obciążonym zewnętrznym obciążeniem ściskającym współczynnik dyfuzji zmienia się we wszystkich kierunkach. Salganik (1974) uzależnił zmianę współczynnika dyfuzji od maksymalnego rozwarcia szczelin. Rozróżnia on dwa przypadki:

- a) gdy szczeliny są mało rozwarte i współczynnik dyfuzji osnowy jest większy niż współczynnik dyfuzji inkluzji lub substancji wypełniającej szczelinę,
- b) gdy rozwarcie szczelin jest duże i współczynnik dyfuzji osnowy jest mniejszy niż współczynnik dyfuzji inkluzji lub substancji wypełniającej szczelinę.

W przypadku dyfuzji jonów siarczanu w spękanej osnowie betonowej zastosowanie ma przypadek b), gdyż współczynnik dyfuzji siarczanów w osnowie jest mniejszy niż w wodzie wypełniającej mikroszczeliny. Aby rozwarcie szczelin było „duże” musi być spełniony następujący warunek

$$\frac{D_0}{D_0^\mu} - \beta_0 < 0, \quad (6.13)$$

gdzie D_0 jest współczynnikiem dyfuzji osnowy betonowej, D_0^μ jest współczynnikiem dyfuzji w wodzie wypełniającej szczeliny, a β_0 jest stosunkiem rozwarcia szczeliny w jej środku do wielkości promienia szczeliny ($\beta_0 = \frac{COD}{a}$).

Jeżeli spełniony jest warunek (6.13), to współczynnik dyfuzji zmienia się wg następujących wzorów

$$\begin{aligned} D_{11} = D_{22} &= D_0 \left[1 + \frac{8}{9} (3h + h^3) \omega \right] \\ D_{33} &= D_0 \left[1 + \frac{16}{9} (3h - h^3) \omega \right], \end{aligned} \quad (6.14)$$

gdzie

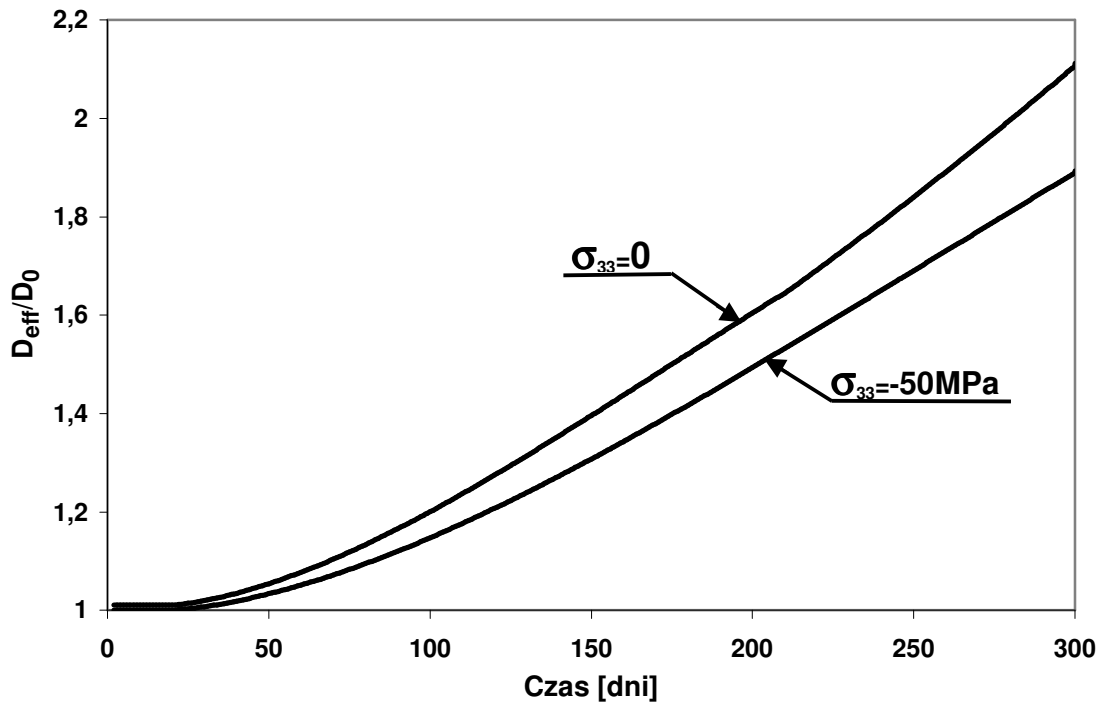
$$h \approx \sqrt{\frac{(\beta_0 - D_0 / D_0^\mu) \pi E_0}{4(1 - \nu_0^2)(-\sigma_{33}^0)}}. \quad (6.15)$$

Współczynnik h określa wpływ wzrostu otwarcia szczeliny pod wpływem naprężenia ściskającego σ_{33}^0 na efektywny współczynnik dyfuzji. Rozwarcie szczeliny typu „penny-shape” w jej środku można obliczyć ze wzoru (Fett, 1982)

$$COD = 4 \frac{\sigma_{22}}{\pi E_{22}} (1 - \nu^2) a \left(1 - \sqrt{1 - \frac{r_{a0}^2}{a^2}} \right), \quad (6.16)$$

gdzie σ_{22} jest naprężeniem wewnątrz inkluzji ettringitu opisanym wzorem (6.6), a jest promieniem szczeliny, r_{a0} jest promieniem na jakim przyłożone jest naprężenie σ_{22} .

Rysunek 6.3 przedstawia zmianę efektywnego współczynnika dyfuzji wyznaczoną za pomocą wzorów (6.14, 6.15, 6.16) w porównaniu do zmiany współczynnika dyfuzji podczas korozji siarczanowej w nieobciążonym elemencie ($\sigma_{33} = 0$).



Rysunek 6.3. Efektywny współczynnik dyfuzji w kierunku przepływu siarczanów w elemencie poddanym korozji siarczanowej pod działaniem zewnętrznego obciążenia ściskającego.

Wzory (6.14-6.16) mają zastosowanie jedynie w przypadku małej gęstości uszkodzeń. Jednak w przypadku występowania ściskającego obciążenia zewnętrznego gęstość uszkodzeń nie przekracza progu perkolacji przewodzenia dla czasu korozji < 300 dni. Jeżeli czas ekspozycji na działanie siarczanów byłby dłuższy konieczne jest zastosowanie metod uwzględniających łączenie się mikroszczelin i jego wpływu na efektywne własności materiału (np. zastosowanie teorii perkolacji – por. Rozdział 4).

6.3. Makroskopowa ekspansja próbki

Wyrażenie określające makroskopową ekspansję próbki różni się od wzoru (4.45) tylko członem wynikającym z wpływu obciążenia zewnętrznego, mianowicie

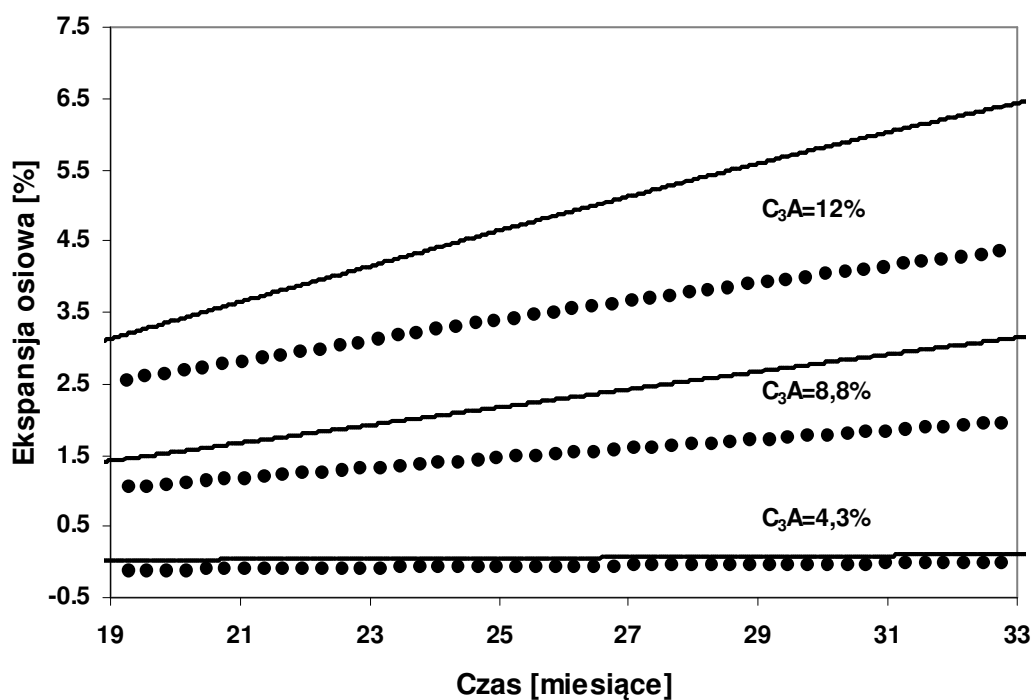
$$\varepsilon_z = \frac{\sigma_{33}^0}{E_{(x,y,t)}} + \frac{1}{4E_{(x,y,t)}w_0} \int_{-w_0}^{w_0} \int_{-w_0}^{w_0} E_{(x,y,t)} f^l_{(x,y,t)} \varepsilon^{**}_{(x,y,t)} dx dy, \quad (6.17)$$

gdzie σ_{33}^0 jest naprężeniem zewnętrznym.

Aby skorzystać ze wzorów Salganika (1974) opisujących zmianę współczynnika dyfuzji musi zostać spełniony warunek (6.13). Uwzględniając to, obliczenia w modelu zostały wykonane w następujący sposób:

1. do czasu gdy $\frac{D_0}{D_0^\mu} - \beta_0 > 0$ nie jest uwzględniane obciążenie zewnętrzne. W każdym kroku czasowym liczone jest rozwarcie szczeliny wywołane przez pęczniący ettringit i aktualny promień szczeliny.
2. gdy $\frac{D_0}{D_0^\mu} - \beta_0 < 0$ następuje przyłożenie obciążenia zewnętrznego a efektywny współczynnik dyfuzji jest liczony ze wzoru (6.14).

Na poniższym wykresie przedstawiono zmianę długości próbki betonowej wskutek korozji siarczanowej przy jednoczesnym obciążeniu próbki jednoosiowym naprężeniem ściskającym $\sigma_{33}^0 = -50\text{MPa}$. Stężenie siarczanu było stałe i wynosiło jak w doświadczeniu Ouyanga (1988) $c_0 = 352\text{ mol/m}^3$.



Rysunek 6.4. Ekspansja próbki z zaprawy cementowej o różnej zawartości glinianu trójwapniowego pod obciążeniem zewnętrznym $\sigma_{33}^0 = -50\text{MPa}$ (punkty) i bez obciążenia zewnętrznego $\sigma_{33}^0 = 0$ (linia ciągła).

Jak należało się spodziewać, przyłożenie zewnętrznego obciążenia ściskającego do elementu konstrukcji betonowej, który pozostaje pod wpływem korozji siarczanowej powoduje zmniejszenie ekspansji osiowej. Szczeliny prostopadłe do działającego obciążenia ściskającego zostają zamknięte, a propagują jedynie szczeliny w kierunku równoległym do działającego obciążenia. Propagacja tylko szczelin równoległych do obciążenia powoduje wolniejszy wzrost odkształcenia osiowego niż w przypadku korozji siarczanowej w elemencie nieobciążonym. Jest to spowodowane brakiem wpływu szczelin równoległych na moduł Young'a w kierunku „3”, a także mniejszym wpływem tak zorientowanych szczelin na współczynnik dyfuzji.

Rozdział 7

Podsumowanie i kierunki dalszych badań

Niniejsza rozprawa podsumowuje wyniki badań autora w zakresie mikromechanicznego modelowania zniszczenia betonu pod wpływem zewnętrznej korozji siarczanowej. Zaproponowano interdyscyplinarny model chemo-mikromechaniczny opisujący uszkodzenie i ekspansję betonu, w którym równania transportu jonów siarczanowych, kinetyki reakcji powstawania ettringitu, ewolucji uszkodzenia pod wpływem krystalizacji ettringitu i jego wpływu na stałe materiałowe stanowią sprzężony układ równań rozwiązany numerycznie przy pomocy własnego kodu numerycznego MES. Wyniki otrzymane z numerycznego rozwiązania równań modelu zostały porównane z wynikami doświadczalnymi. Uzyskano dobrą zgodność modelu z doświadczeniem zarówno dla zmiennej zawartości glinianu trójwapieniowego jak i dla zmiennego stosunku wodno-cementowego.

Ponieważ w najnowszej literaturze tematu nadal nie ma wyraźnego stwierdzenia w jakiej reakcji musi powstawać ettringit aby jego krystalizacja wywoływała uszkodzenie betonu, w pracy zbudowano również model zakładający krystalizację ettringitu w reakcji w roztworze. W tym przypadku ciśnienie krystalizacji jest kilka rzędów wielkości mniejsze niż podczas krystalizacji ettringitu w reakcji topochemicznej. Tak małe ciśnienie nie powoduje propagacji mikroszczelin, a więc również nie wpływa na własności transportowe badanego materiału i nie powoduje makroskopowej ekspansji próbki. Porównując wyniki modelu z wynikami testów stwierdzono jakościowe i ilościowe różnice w odniesieniu do wielkości ekspansji jak i kształtu krzywych obrazujących wzrost ekspansji próbki w czasie.

Kolejnym oryginalnym elementem pracy jest model zewnętrznej korozji siarczanowej w warunkach zewnętrznego obciążenia konstrukcji. Przedstawiony model uwzględnia łączny wpływ obciążenia i korozji na własności transportowe betonu, ciśnienie krystalizacji ettringitu i ewolucję mikroszczelin w stwardniałej masie betonowej.

Z uwagi na złożoność równań zbudowanych modeli chemo-uszkodzenia, trudno było skorzystać z istniejących programów komercyjnych MES i dlatego zbudowano

własny program numeryczny w języku Fortran do rozwiązania wyprowadzonych równań.

Tematyka niniejszej pracy wpisuje się w nurt aktualnie prowadzonych na świecie badań nad zjawiskiem korozji siarczanowej. Większość prac publikowanych w literaturze reprezentuje podejście fenomenologiczne do modelowania tego zjawiska, bądź też przedstawia tylko wyniki doświadczeń. Podejście mikromechaniczne do modelowania zewnętrznej korozji siarczanowej daje pełen obraz zjawiska: od reakcji zachodzących między składnikami betonu i siarczanami w mikroskali po wpływ tych mikroskopowych zjawisk na makroskopowe właściwości materiału, jego efektywne moduły transportowe i stopień zniszczenia opisany przez parametr gęstości uszkodzeń Budiansky'ego-O'Connell'a i makroskopową ekspansję badanego elementu konstrukcji betonowej.

Należy jednak zaznaczyć, że praca nie wyczerpuje wszystkich aspektów modelowania omawianych procesów. Zjawisko korozji siarczanowej jest bardzo złożone i można pokusić się o uwzględnienie dodatkowych efektów pominiętych w tej pracy, takich jak zmniejszanie się współczynnika dyfuzji w początkowym stadium korozji wywołane zamykaniem porów betonu przez krystalizujący ettringit czy też uwzględnienie osłabienia elementu konstrukcji w wyniku tworzenia się niecementowego związku M-S-H podczas korozji z udziałem siarczanu magnezu o stężeniu powyżej 0,75%. W literaturze nie ma również jasno określonego wpływu gipsu, formującego się podczas korozji siarczanowej na makroskopową ekspansję betonu (Tian, Cohen, 2000).

Warto również podkreślić, że podobną do zaproponowanej w tej pracy metodologię można zastosować do modelowania zniszczenia kompozytów cementowych wywołanych działaniem innych substancji chemicznych szkodliwych dla trwałości konstrukcji, np. zasad, kwasów, chloru, itp.

Wykaz literatury cytowanej w tekście

- Aidun, J., B., Lo, D., C., S., Trucano, T., G., Fye, R., M. (1999). Representative Volume Size: A Comparison of Statistical Continuum Mechanics and Statistical Physics, *Sandia National Laboratories Report*, SAND99-1176.
- ASTM C150: *Standard Specification for Portland Cement*.
- ASTM C490: *Standard Practice for Use of Apparatus for the Determination of Length Change of Hardened Cement Paste, Mortar, and Concrete*.
- ASTM C1012: *Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution*.
- Basista, M. (2001). *Micromechanical and Lattice Modeling of Brittle Damage*, Praca habilitacyjna, IPPT PAN, Warszawa.
- Basista, M., Węglewski, W. (2004). Micromechanical modeling of microcracked brittle solids, in: *Modelling Coupled Phenomena in Saturated Porous Materials*, J. Kubik, I. Murdoch, M. Kaczmarek (eds.), 7-76.
- Basista, M., Węglewski, W. (2005). Micromechanics of damage of cement-based materials exposed to sulfate corrosion, *Proceedings of Conference on Mechanics of Materials*, Baton Rouge, Louisiana, USA.
- Basista, M., Węglewski, W. (2008). Chemically-assisted damage of concrete: a model of expansion under external sulfate attack, *International Journal of Damage Mechanics*, (w druku).
- Benveniste, Y. (1987). A new approach to the application of Mori–Tanaka's theory in composite materials, *Mech. Mater.* **6**, 147–157.
- Biczok, I. (1972). *Concrete Corrosion Concrete Protection*, Akademiai Kiado, Budapest.
- Boley, B.A., Weiner, J.H. (1960). *Theory of Thermal Stresses*, John Wiley & Sons, USA.
- Brdicka, R. (1970). *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, Warszawa.
- Broadbent, S.R., Hammersley, J.M. (1957). Percolation processes. I. Crystals and mazes. *Proceedings Cambridge Philosophical Society*, **53**, 629-641.
- Brown, P.W., Taylor, H.F.W. (1999). The role of ettringite in external sulfate attack, In: Marchand J., Skalny, J., (eds), *Materials Science of Concrete Special Volume: Sulfate Attack Mechanisms*, The American Ceramic Society, Westerville, OH, 73-98.
- Brown P., Hooton R.D. (2002). Ettringite and thaumasite formation in laboratory concretes prepared using sulfate-resisting cements. *Cement and Concrete Composites*, **24**, 361-370.

- Budiansky, B., O'Connell, R.J. (1976). Elastic moduli of cracked solid, *International Journal of Solids and Structures*, **12**, 81-97.
- Charlaix, E. (1986). Percolation thresholds of a random array of discs: A numerical simulation, *J. Phys. A*, **19**, L533-L536.
- Chau, K.T., Wong, R.R.C. (1997). Effective moduli of microcracked rocks: theories and experiments, *International Journal of Damage Mechanics*, **6**, 259-277.
- Chemia fizyczna*. (1980) Praca zbiorowa, PWN, Warszawa.
- Cohen, M.D. (1983a). Theories of expansion in sulfoaluminate-type expansive cements: Schools of thought, *Cement and Concrete Research*, **13**, 809-818.
- Cohen, M.D. (1983b). Modelling of expansive cement, *Cement and Concrete Research*, **13**, 519-528.
- Cohen, M.D., Mather, B. (1991). Sulfate attack on concrete – research needs, *ACI Materials Journal*, **88**, 62-69.
- Eshelby, J.D. (1957). The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems, *Proceedings of the Royal Society of London* **A241**, 376–396
- Feet, T. (1982). Crack Opening Displacement of a Penny-Shaped Crack in an Infinite Body Loaded by Internal Pressure Over a Circular Area, *International Journal of Fracture*, **20**, 135-138.
- Flory, P.J. (1941). Molecular size distribution in three dimensional polymers. I. Gelation. *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 3083-3090.
- Gawin D., Pesavento F., Schrefler B.A., (2003). Modelling of thermo-chemical and mechanical damage of concrete at high temperature, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, **192**, 1731-1771.
- Gospodinov, P., Kazandjiev, R., Mironova, M. (1997). The Effect of Sulfate Ion Diffusion on the Structure of Cement Stone, *Cement and Concrete Composites*, **18**, 401-407.
- Gospodinov, P.N., Kazandjiev, R.F., Partalin, T.A., Mironova, M.K. (1999). Diffusion of sulfate ions into cement stone regarding simultaneous chemical reactions and resulting effects, *Cement and Concrete Research*, **29**, 1591-1596.
- Grattan-Bellew, P.E. (1996). Microstructural investigation of deteriorated Portland cement concretes, *Constructions and Building Materials*, **10**: 3-16.
- Gross, D., Seelig, T. (2006). *Fracture Mechanics with an Introduction to Micromechanics*, Springer, Berlin.
- Halamickova, P., Detwiler, R.J., Bentz, D.P., Garboczi, E.J. (1995). Water permeability and chloride ion diffusion in portland cement mortars: relationship to sand content and critical pore diameter, *Cement and Concrete Research*, **25**, 790-802.
- Hashin, Z. (1964). Theory of mechanical behavior of heterogeneous media, *Appl. Mech. Rev.*, **17**, 1-9.

- Hill, R. (1963). Elastic properties of reinforced solids: some theoretical principles, *J. Mech. Phys. Solids*, **15**, 357-372.
- Hoening, A. (1979). Elastic moduli of a non-randomly cracked body, *International Journal of Solids and Structures*, **15**, 137-154.
- Hofman T. (2007). Konsultacje i korespondencja.
- Kalousek, G.W., Benton, E.J. (1970). Mechanism of sea water attack on cement pastes. *American Concrete Institute Journal*, **67**, 187-192.
- Kleiber, M., (red.), (1995), *Komputerowe metody mechaniki ciał stałych*, PWN, Warszawa.
- Kleiber, M., (1989), *Wprowadzenie do metody elementów skończonych*, PWN, Warszawa-Poznań.
- Krajcinovic, D., Basista, M., Mallick, K., Sumarac, D. (1992). Chemo-micromechanics of brittle solids, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **40**, 965-990.
- Krajcinovic, D. (1996). *Damage Mechanics*, Elsevier, Amsterdam.
- Lee H., Cody R.D., Cody A.M., Spry P.G. (2005). The formation and role of ettringite in Iowa highway concrete deterioration, *Cement and Concrete Research*, **35**, 332-343.
- Lee, S.T., Moon, H.Y., Swamy, R.N. (2005). Sulfate attack and role of silica fume in resisting strength loss, *Cement and Concrete Composites*, **27**, 65-76.
- Marchand, J., Samson, E., Malrais, Y., Beaudoin, J.J. (2002). Theoretical analysis of the effect of weak sodium sulfate solutions on the durability of concrete, *Cement and Concrete Composites*, **24**, 317-329.
- Mather, B. (1973). A discussion of the paper "Mechanisms of expansion associated with ettringite formation" by P.K. Mehta. *Cement and Concrete Research*, **3**, 651-652.
- Mehta, P.K. (1983). Mechanism of sulfate attack on Portland cement concrete – another look, *Cement and Concrete Research*, **13**, 401-406.
- Mehta, P.K. (1973). Mechanism of expansion associated with ettringite formation, *Cement and Concrete Research*, **3**, 1-6.
- Mehta, P.K. (2000). Sulfate attack on concrete: Separating the myth from reality. *Concrete International*, **22**, 57-61.
- Mehta, P.K., Hu, F. (1978). Further evidence for expansion of ettringite by water absorption, *Journal of the American Ceramic Society*, **61**, 179-181.
- Mehta, P.K., Monteiro, P.J.M. (1993). *Concrete: Structure, Properties and Materials*, McGraw-Hill, New York.
- Mehta, P.K. and Wang, S. (1982). Expansion of ettringite by water absorption, *Cement and Concrete Research*, **12**, 121-122.
- Mironova, M.K., Gospodinov, P.N., Kazandijew, R.F. (2002). The effect of liquid push out of the material capillaries under sulfate ion diffusion in cement composites, *Cement and Concrete Research*, **32**, 9-15.

- Mori, T., Tanaka, K. (1973) Average stress in matrix and average energy of materials with misfitting inclusions, *Act. Metall.*, **21**, 571-574.
- Mura, T. (1987). *Micromechanics of Defects in Solids*, Martinus Nijhoff Publ., The Hague, The Netherlands.
- Nemat-Nasser, S., Hori, M. (1993). *Micromechanics: Overall Properties of Heterogeneous Materials*, Elsevier, Amsterdam.
- Neville, A.M. (2000). *Właściwości betonu*, Polski Cement, Kraków
- Odler, I., Gasser, M. (1988). Mechanism of sulfate expansion in hydrated Portland cement, *Journal of the American Ceramic Society*, **71**, 1015-1020.
- Ogawa, K., Roy, D.M. (1981) $C_4A_3\bar{S}$ hydration, ettringite formation and its expansion mechanism I, *Cement and Concrete Research*, **11**, 741-750.
- Ogawa, K., Roy, D.M. (1982). $C_4A_3\bar{S}$ hydration, ettringite formation and its expansion mechanism II. *Cement and Concrete Research*, **12**, 101-109.
- Ouyang, C., Nanni, A. and Chang, W.F. (1988). Internal and external sources of sulphate ions in portland cement mortar: two types of chemical attack, *Cement and Concrete Research*, **18**, 699-709. Ping i Beaudoin 1992.
- Piasta, W., G. (2000). *Korozja siarczanowa betonu pod obciążeniem długotrwałym*, Praca habilitacyjna, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce.
- Ping, X., Beaudoin, J.J. (1992). Mechanism of sulphate expansion, Part I and II, *Cement and Concrete Research*, **22**: 631-640 i 845-854.
- Polska Norma PN – EN206 – 1:2003: *Beton Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność*.
- Pommersheim, J., Chang, J. (1988). Kinetics of hydration of tricalcium aluminate in the presence of gypsum, *Cement and Concrete Research*, **18**, 911-922.
- Pommersheim, J., Clifton, J.R. (1994). Sulfate attack of cementitious materials: volumetric relations and expansion, NISTIR 5390, *National Institute of Standards and Technology*, Gaithersburg, MD, 1-19.
- Saetta, A., Schrefler, B., Vitaliani, R. (1993). The carbonation of concrete and the mechanisms of moisture, heat and carbon dioxide flow through porous materials, *Cement and Concrete Research*, **23**, 761-772.
- Sahimi, M. (1994). *Applications of Percolation Theory*, Taylor & Francis, London
- Salganik, R.L. (1974). Transport processes in bodies with a large number of cracks, *Mechanics of Solids. (Inzhenerno-Fizicheskii Zhurnal)*, **27**, 1069-1075.
- Samson, E., Marchand, J. and Beaudoin, J.J. (2000). Modeling the influence of chemical reactions on the mechanisms of ionic transport in porous materials. An overview, *Cement and Concrete Research*, **30**, 1895-1902.
- Scherer, G.W. (1999). Crystallization in pores, *Cement and Concrete Research*, **29**, 1347-1358.

- Scherer, G.W. (2004). Stress from crystallization of salt, *Cement and Concrete Research*, **34**, 1613-1624.
- Skalny, J., Marchand, J. and Odler, I. (2002). *Sulfate Attack on Concrete*, Spon Press, London.
- Soroka, I. (1980). *Portland Cement Paste and Concrete*. Chemical, New York.
- Stauffer, D. (1985). Introduction to Percolation Theory, Taylor & Francis, London, UK.
- Sumarac, D. (1987). Self-consistent model for the brittle response of solids, *PhD Dissertation*, University of Illinois, Chicago.
- Tada, H., Paris, P.C., Irwin, G.R. (2000). *The Stress Analysis of Cracks Handbook*, ASME, New York.
- Taylor, G.I. (1938). Plastic strain in metals, *J. Inst. Metals*, **62**, 307-324.
- Tian, B., Cohen, M.D. (2000). Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion?, *Cement and Concrete Research*, **30**, 117-123.
- Tixier, R. (2000). Microstructural development and sulfate attack modeling in blended cement-based materials. *PhD Dissertation*, Arizona State University, Tempe, AZ.
- Tixier, R. and Mobasher, B. (2003). Modeling of damage in cement-based materials subjected to external sulfate attack I, II, *ASCE Journal of Materials in Civil Engineering*, **15**, 305-322.
- Węglewski W., Basista, M. (2005). Damage of concrete in chemically aggressive environment: a micromechanical model, *Proceedings of 11th International Conference on Fracture*, Turyn.
- Węglewski W., Basista, M. (2006). Micromechanical model of damage in cement-based materials exposed to aggressive environment, *Proceedings of 6th European Solid Mechanics Conference*, Budapeszt.
- Węglewski W., Basista, M. (2006). Micromechanical model of sulfate induced damage in concrete-like materials, *Volume of Abstracts of 35th Solid Mechanics Conference*, Kraków.
- Winnicki A., Pietruszczak S. (2005). Alkali-silica reaction in reinforced concrete, *5th International Conference AMCM 2005*, Gliwice-Ustroń.
- Zallen, R. (1983). *The Physics of Amorphous Solids*, J. Wiley & Sons, New York, NY
- Zienkiewicz, O.C., Taylor, R.L. (2000). *The Finite Element Method: Volume 1: The basis, Volume 2: Solids mechanics*, Butterworth Heinemann, Oxford.


```

real(KIND=8),dimension (ND) ::
CI,CR,CR1,CR2,CR3,CRmax,CX,CXX,CE,CA,CA1,deltaCR,C0a,C0,EPS,EPS1,EPS2,EPS3,Na
real(KIND=8),dimension (ND) ::
Pext,Pext1,Pext2,Beta,Beta1,Beta2,Eeff,PodCal,EpsP,EpsP1,EpsP2,EpsP3,EpsPPP,
PodCal1
real(KIND=8),dimension (ND) :: Omega,omega1,Omega2,Omega3,OmgC,OmgEC,Deff,Dp,VF,Acr,
Acr1,SIGMA,Sigma1,SIGMA2,SIGMA3,SIGMA4,X1,X2,Epsxx,Sigma11
real(KIND=8),dimension (w) :: EEE,EE1,E9,E10,E13,E14

```

!Parametry dla programu LAPack

```

INTEGER      LDA, LDB, LDWORK, M, N
PARAMETER    (M = ND)
PARAMETER    (N = ND)
PARAMETER    (LDA = M)
PARAMETER    (LDB = LDA)
PARAMETER    (LDWORK = N)
DOUBLE PRECISION A(LDA,N), WORK(LDWORK)
INTEGER      ICOL, INFO, IROW, IPIVOT(N)

```

```
parameter (nw=nd)
```

```
parameter (w1=w)
```

```
parameter (b1=b)
```

!Definicje stałych materiałowych

```

write(*,*) 'Podaj czas (w dniach)'
read(*,*) z
if(z.eq.0)then
stop
end if
Wx=12.5E-3
Wy=12.5E-3
dT=3600.*24.
DeltaT=.01d0
CN=352
wspK=0.75E-10
wsk=wspk*dT*CN
PI=3.14159265
MASACem=412.E3

```

MC3A=270.2
fC3A=0.12
fGIPS=0.06
MGIPS=172.1
PRO=0.3
PRE=0.2
E0=20.E9
Ee=E0/5.
VC3A=88.8E-6
Vett=725.1E-6
Vcaoh=33.2E-6
Vgips=74.1E-6
Ra0=1.E-6
Ke=Ee/(3.*(1.-2.*PRE))
KCrit=0.75E6
SigmaUT=7.e6

!Budowanie macierzy K i A

Hx=1./b
Hy=1./b
Hk=Hx*Hy/3.
Ha=Hx*Hy/36.
A1=4.d0*Ha
A2=2.d0*Ha
A3=1.d0*Ha
A4=2.d0*Ha
K1=Hk*((1./Hx**2.)+(1./Hy**2.))
K2=Hk*(1./(2*(Hy**2.))-(1./(Hx**2.)))
K3=Hk*(-((1./(2.*Hx**2.))+(1./(2.*Hy**2.))))
K4=Hk*((1./(2.*(Hx**2.))-(1./(Hy**2.))))
R=Z/Deltat

!Wyznaczenie początkowej porowatości betonu

```
wTOc=0.45
```

```
alfa=0.9
```

```
por=1.-((1.+1.31*alfa)/(1.+3.2*wTOc))
```

```
if(por.lt.0)then
```

```
por=0.d0
```

```
end if
```

```
!Wyznaczenie poczatkowego wspolczynnika dyfuzji
```

```
D01=0.05E-9
```

```
if(por.gt.0.18)then
```

```
D0=D01*((0.001+0.07*por**2)+1.8*(por-0.18)*(por-0.18)**2)
```

```
else
```

```
D0=D01*(0.001+0.07*por**2)
```

```
end if
```

```
D=(D0*dT)/(Wx*Wy)
```

```
!Odwołanie do podprogramu budujacego macierz K i A
```

```
call BudMac (nw,w1,b1,A,K,A1,A2,A3,A4,K1,K2,K3,K4)
```

```
AA=A
```

```
!Odwołanie do podprogramu, ktory narzuca warunki brzegowe
```

```
call WarBrzeg
```

```
do i=1,Nd
```

```
UOld(i)=0.d0
```

```
end do
```

```
do i=1,w
```

```
UOld(i)=1.d0
```

```
end do
```

```
do i=1,b
```

```
UOld(i*w+1)=1.d0
```

```
end do
```

```
AB=A
```

```
Do i=1,ND,1
```

```
CI(i)=0.d0
```

```
C0a(i)=(MASACem/MC3A)*(fC3A-fGIPS*(MC3A/(3*MGIPS)))
```

```
C0(i)=CN
```

```
CE(i)=0.d0
```

```
CR(i)=0.d0
```

```
Omega(i)=0.d0
```

```
OmgC(i)=0.182
```

```
OmgEC(i)=0.712
```

```
EpsP(i)=0.d0
```

```
Na(i)=(3.*C0a(i)*VC3A)/(4.*PI*Ra0**3.)
```

```
Rp(i)=Ra0
```

```
End Do
```

```
!Odwołanie do LAPack – procedury odwracającej macierz A
```

```
CALL DGETRF (M, N, A, LDA, IPIVOT, INFO)
```

```
    IF (INFO .EQ. 0) THEN
```

```
        CALL DGETRI (N, A, LDA, IPIVOT, WORK, LDWORK, INFO)
```

```
        IF (INFO .EQ. 0) THEN
```

```
            ELSE
```

```
                PRINT 1030, INFO
```

```
                    END IF
```

```
            ELSE
```

```
                PRINT 1040, INFO
```

```
            END IF
```

```
1000 FORMAT (1X, 'A:')
```

```
1010 FORMAT (5(3X, F4.1))
```

```
1020 FORMAT (/3X, 'A **(-1):')
```

```
1030 FORMAT (1X, 'Inverse failed with INFO = ', I6)
```

```
1040 FORMAT (1X, 'Factorization failed with INFO = ', I6)
```

```
!-----
```

```
!Petla zadanego czasu trwania proby
```

```
Czas : do c=1,R,1
```

```
CR3=CR1
```

```
CR1=CR
```

EpsP3=EpsP1

EpsP1=EpsP

Sigma11=Sigma1

Ca1=Ca

!Obliczenie gęstości uszkodzeń

Do i=1,nd

Omega(i)=((CRmaX(i)*CN*VC3A)/(4.*PI*Ra0**3.))*(Acr(i)**3.)

if(omega(i).GE.0.7)then

omega(i)=0.7

end if

end do

!Obliczenie efektywnego współczynnika dyfuzji w zależności od gęstości uszkodzeń

Do i=1,ND,1

If(Omega(i).LE.OmgC(i))Then

Deff(i)=D*(1.+32./9.*Omega(i))

End If

If(Omega(i).GT.OmgC(i).and.Omega(i).lt.0.7)Then

Dp(i)=(D*(Omega(i)-OmgC(i))**2.)/(OmgEC(i)-Omega(i))

Deff(i)=(D*(1.+32./9.*Omega(i)))+Dp(i)

End If

if(Omega(i).ge.0.7)then

Deff(i)=D*(1.+32./9.*Omega(i))+Dp(i)

end if

End Do

CC=matmul(AA,Uold)

KK=matmul(K,Uold)

KC=matmul(AA,UOld)

!Wyznaczenie aktualnego stężenia siarczanów

do i=1,nd

UNew(i)=CC(i)-Deff(i)*KK(i)*deltaT

end do

!Odjęcie członu reakcyjnego

```
do i=w+2,2*w
  do j=1,w+1
    Unew(i)=UNew(i)-AA(i,j)
  end do
end do

do i=w+2,2*w
  Unew(i)=UNew(i)-AA(i,2*w+1)
end do

do i=2*w+2,nd,w
  do j=w+1,nd,w
    UNew(i)=UNew(i)-AA(i,j)
  end do
```

end do

```
do i=1,Nd
```

```
  UU(i)=UNew(i)
```

```
end do
```

```
do i=1,w
```

```
  UU(i)=1.d0
```

```
end do
```

```
do i=1,b
```

```
  UU(i*w+1)=1.d0
```

```
end do
```

```
UNew=matmul(A,UU)
```

!Uwzględnienie warunku zniszczenia próbki przy przekroczeniu krytycznej wartości gestosci

```
do i=1,nd
```

```
  if(UNew(i).LT.0)then
```

```
    UNew(i)=0.d0
```

```
  end if
```

```
  if(Omega(i).GE.0.7)then
```

```
    UNew(i)=1.
```

```
  end if
```

```
end do
```

```
Omega2=Omega
```

```

do i=1,nd
  if(omega(i).gt.OmgC(i))then
    Omega(i)=OmgC(i)
  end if
end do
do i=1,w
  do j=1,w
    MAC(i,j)=UNew((i-1)*w+j)
  end do
end do
!Wyznaczenie stezenia siarczanow zuzytych na tworzenie sie ettringitu
do i=1,ND,1
  CI(i)=CI(i)+(0.5*(UNew(i)+UOld(i))*deltaT)
  CR(i)=(3.*C0a(i)*(1.-exp(-wsk*CI(i)))/C0(i)
  CE(i)=CR(i)/3.
  CA(i)=C0a(i)/CN-CE(i)
  CRmax(i)=3.*C0a(i)/C0(i)
end do
do i=1,nd
  deltaCR(i)=(CR(i)-CR1(i))*CN
end do
Veett=Vett/(1.-0.18)
!Odształcenie objetosciowe ettringitu
X1(i)=(CE(i)*CN*Veett+CA(i)*CN*VC3A)
X2(i)=(C0A(i)*VC3A)
EpsP(i)=X1(i)/X2(i)-1.
do i=1,nd
  EpsP(i)=EpsP(i)-(por*wspl)
  if(EpsP(i).lt.0)then
    EpsP(i)=0
  end if
end do

```

!Aktualny promień ettringitu

do i=1,nd

$Re(i) = (CE(i) * CN * Veett + CA(i) * CN * VC3A) / C0A(i) / VC3A$

end do

!Aktualne ciśnienie krystalizacji ettringitu

do i=1,nd

$Beta1(i) = 3 * (1 - PRO * (1 - 16./9 * Omega(i)))$

$Beta2(i) = (2 * (E0/Ee) * (1 - 16./9 * Omega(i)) * (1 - 2 * PRE)) + (1 + PRO * (1 - 16./9 * Omega(i)))$

$Beta(i) = Beta1(i) / Beta2(i)$

$Pext1(i) = 2 * (E0 * (1 - 16./9 * Omega(i)))$

$Pext2(i) = 3 * (PRO * (1 - 16./9 * Omega(i)) - 1.)$

$Pext(i) = Abs(Beta(i) * EpsP(i) * (Pext1(i) / Pext2(i)))$

end do

!Efektywny modul Younga

do i=1,ND,1

$Eeff(i) = E0 * (1 - 16./9 * Omega(i))$

end do

!Wyznaczenie makroskopowej ekspansji próbki

do i=1,ND,1

$PodCal(i) = Eeff(i) * Beta(i) * CRmaX(i) * EpsP(i)$

end do

Call Simps

do i=1,ND,1

$PodCal1(i) = Sigma1(i)$

end do

Call Simps3

Do i=1,ND,1

if(Omega(i).ge.OmgC(i))then

$CR1(i) = CR3(i)$

$EpsP1(i) = EpsP3(i)$


```
end if
```

```
End Do
```

```
Do i=1,ND,1
```

```
CR2(i)=CR(i)-CR1(i)
```

```
EpsP2(i)=EpsP(i)-EpsP1(i)
```

```
End Do
```

```
Eps3=Eps1
```

```
do i=1,ND,1
```

```
EPS2(i)=CRmaX(i)*CN*EpsP2(i)*VC3A/3.
```

```
end do
```

```
do i=1,nd
```

```
if(Omega(i).ge.OmgC(i))Then
```

```
Eps1(i)=Eps3(i)
```

```
else
```

```
EPS1(i)=(VC3A*CN)*E/(Eeff(i)*3.)
```

```
end if
```

```
end do
```

```
Do i=1,ND,1
```

```
if(Omega(i).ge.OmgC(i))
```

```
EPS(i)=Eps1(i)+Eps2(i)
```

```
else
```

```
EPS(i)=EPS1(i)
```

```
end if
```

```
End Do
```

```
call Simps1
```

```
do i=1,nd
```

```
Eps(i)=E1
```

```
end do
```

```
Acr1=Acr
```

Call Bis

Do i=1,ND

UOld(i)=UNew(i)

CCCC(i)=C0A(i)/CN

End Do

P=c/(Z/deltaT)*100

if(mod(c,100).eq.0)then

write(*,*) P, '%'

end if

!Zapis wyników

if(mod(c,100).eq.0)then

write(1,*) c/100

write(1,'(11(f10.7, 1x))') Acr(:)*1E6

write(2,*) c/100

write(2,'(11(f10.7, 1x))') UNew(:)

write(3,*) c/100

write(3,'(11(f10.5, 1x))') Omega(:)

write(4,*) c/100

write(4,'(11(f10.1, 1x))') SIGMA1(:)*1E-6

end if

if(mod(c,10).EQ.0)then

write(8,52) E1

end if

if(mod(c,100).EQ.0)then

write(7,52) E1

52 format(1pe14.4)

53 format(1pe115.4)

end if

End do czas

End Program Stale_obciazenie

Wyznaczanie promienia mikroszczeliny

W celu wyznaczenia aktualnego promienia szczeliny a należy rozwiązać równanie

$$K_I = \frac{2p^n}{\sqrt{\pi a}} \left(a - \sqrt{a^2 - r^2} \right) \quad (\text{A.1})$$

Do tego celu wykorzystano metodę bisekcji. Można ją zastosować gdy:

1. funkcja $f(x)$ jest ciągła w przedziale domkniętym $[a;b]$
2. funkcja przyjmuje różne znaki na końcach przedziału: $f(a)f(b) < 0$

Przebieg algorytmu jest następujący:

1. Należy sprawdzić, czy pierwiastkiem równania jest punkt $x = \frac{a+b}{2}$
2. Jeżeli tak jest, algorytm kończy się. W przeciwnym razie x_1 dzieli przedział $[a,b]$ na dwa mniejsze przedziały $[a,x_1]$ i $[x_1,b]$.
3. Następnie wybierany jest ten przedział, dla którego spełnione jest drugie założenie, tzn. albo $f(x_1)f(a) < 0$ albo $f(x_1)f(b) < 0$. Cały proces powtarzany jest dla wybranego przedziału.

Algorytm kończy się albo w punkcie 2, albo jest przerywany, gdy przedział będzie dostatecznie wąski.

Poniżej przedstawiony jest program wyliczający aktualny promień szczeliny z błędem mniejszym niż $1 \cdot 10^{-10}$.

Subroutine Bis

Real (kind=8) :: X2,X0

Real (kind=8), Dimension (ND) :: X1,FX1,FX2,FX0

Err=1.e-10

Do i=1,nd

X1(i)=Rp(i)

X2=1.E-3

Do While(Abs(X2-X1(i)).gt.Err)

X0=(X1(i)+X2)/2.

FX1(i)=KCrit-(2*Pext(i)/((PI*X1(i))**(1./2.)))*(X1(i)-(X1(i)**2.-Rp(i)**2.))**(1./2.))

FX2(i)=KCrit-(2*Pext(i)/((PI*X2)**(1./2.)))*(X2-(X2**2.-Rp(i)**2.))**(1./2.))

FX0(i)=KCrit-(2*Pext(i)/((PI*X0)**(1./2.)))*(X0-(X0**2.-Rp(i)**2.))**(1./2.))

```
If(FX1(i)*FX2(i).gt.0)Then
Write(*,*) 'ERROR ERROR ERROR ERROR ERROR ERROR'
Stop
Acr(i)=Rp(i)
End if
If(FX2(i)*FX0(i).le.0)Then
X1=X0
else
X2=X0
End if
End do
Acr(i)=X0
End do

End Subroutine Bis
```