

## Wyznaczanie współczynników dyfuzji chlorków w materiałach cementowych – Przegląd metod eksperymentalnych i modelowania: Część I – Metody dyfuzyjne

### Determination of Chloride Diffusion Coefficient in Cement-Based Materials – A Review of Experimental and Modeling Methods: Part I – Diffusion Methods

#### 1. Wprowadzenie

Korozja chlorkowa stalowego zbrojenia jest jednym z głównych czynników degradacji żelbetu, a w konsekwencji jest odpowiedzialna za znaczną część kosztów ponoszonych na renowację konstrukcji żelbetowych (1). Tak więc opór jaki stawia beton wnikającym i wędrującym w nim chlorkom jest kluczowym parametrem wpływającym na trwałość zbrojenia w betonie i tym samym trwałość całej konstrukcji żelbetowej. Ważna grupa technik laboratoryjnych koncentruje się na charakteryzowaniu betonu zanim zostanie on wykorzystany w rzeczywistych konstrukcjach. W szczególności, techniki te pozwalają wyznaczyć własności transportowe chlorków, które na poziomie makroskopowym można wyrazić pojedynczym parametrem – współczynnikiem dyfuzji. Może on być użyty do przewidywania szybkości procesu dyfuzji, a w konsekwencji do podejmowania długoterminowych decyzji dotyczących projektowania i napraw konstrukcji żelbetowych. Znajomość współczynnika dyfuzji, w połączeniu z modelami transportu, może być wykorzystana do oszacowania czasu życia (bezpiecznego użytkowania) istniejących lub nowych konstrukcji żelbetowych. Jego wyznaczenie było i jest przedmiotem intensywnych badań na przestrzeni ostatnich 50-ciu lat, ale nawet obecnie wciąż nie ma pełnej zgodności co do wykorzystywanych metodologii i modeli. Wobec braku powszechnie akceptowanej metodologii nie dziwi fakt, że różne metody mogą prowadzić do różnych wyników (2).

##### 1.1. Procesy dyfuzji i migracji w betonie

Beton jest wieloskładnikowym i porowatym materiałem o skomplikowanej mikrostrukturze, który zawiera system kanalików wytworzonych z porów kapilarnych i porów żelowych (faza C-S-H) umożliwiający przepływ cieczy i gazów oraz transport dyfuzyjny rozpuszczonych składników (w tym jonów) (3,4). Można wyróżnić kilka rodzajów współczynników dyfuzji i parametrów migracyjnych (gdy przyłożone jest pole elektryczne) w betonie. Dlatego należy

#### 1. Introduction

Chloride induced corrosion of reinforcing steel (rebars) is one of the main causes of structural concrete deterioration and therefore is responsible for a large share of the cost for the rehabilitation of concrete structures (1). Therefore, the resistance to chloride ion penetration into concrete is a crucial parameter affecting the durability of concrete reinforcement. An important group of laboratory techniques focus on characterizing the concrete before it is used in real-world constructions. In particular, these techniques can determine a chloride transport property which at the macroscopic level is lumped in a single parameter known as diffusion coefficient (or diffusivity). It can be used in predicting the rate of diffusion processes, and is useful for decision-making in the long run with more accurate information on the initial material. Diffusion coefficient, in conjunction with transport models, can be applied for service life estimation of existing or new structures. Its determination has been subject of intense studies in the last 50 years, but today still there is no complete agreement in the methodologies and models used. Because no universally accepted test method has been established so far, it is not surprising that often different methods lead to different results (2).

##### 1.1. Diffusion and migration processes in concrete

Concrete is a multicomponent, microporous, and microstructure-sensitive material which provides the channels (capillary and gel pores) for fluid flow and ionic transport (3,4). Several possible types of diffusion coefficients and migration parameters (when the electric field is applied) in concrete can be defined. Thus one has to be aware that diffusion coefficients for modelling the chloride (and other species) transport reported in the literature are often not comparable due to different test methods, models, conditions, and even calculation equations used (5). For this reason, extreme caution should be exercised when comparing and interpreting the

\*Autor korespondencyjny: Robert Filipek, e-mail: rof@agh.edu.pl

być ostrożnym, gdy porównuje się współczynniki dyfuzji dostępne w literaturze (5). Zaczniemy od przypomnienia opisu dyfuzji/migracji w nasyconym porowatym materiale cementowym i wyjaśnimy podstawowe parametry używane do charakteryzowania dyfuzji i migracji.

Na poziomie makroskopowym ogólne ramy opisu przestrzennego rozkładu poruszających się składników  $i$  są dane przez równanie ciągłości (wyrażające prawo zachowania masy)<sup>1</sup>

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_i + r_i, \quad [1]$$

gdzie  $c(\mathbf{x}, t)$  – stężenie składnika  $i$  jako funkcja położenia  $\mathbf{x}$  i czasu  $t$ ,  $\mathbf{J}_i$  – strumień wyrażony jako ilość (moli, gramów itd.) składnika  $i$  przechodząca przez jednostkową powierzchnię prostopadłą do wektora  $\mathbf{J}_i$  w jednostkowym czasie,  $r_i$  – człon opisujący źródła (reakcje) tj. szybkość produkcji/konsumpcji składnika  $i$  na jednostkę objętości i czasu. Parametry transportowe (współczynnik dyfuzji, ruchliwość, przewodności jonowe, liczby przenoszenia) wprowadzane są do modelu poprzez konkretną postać strumienia (tzw. *relacje konstytutywne*). Człon reakcyjny  $r_i$  opisuje reakcje chemiczne, np. procesy adsorpcji na ścianach porów, ale nie reakcje elektrodowe (np. na powierzchni prętów zbrojeniowych), które wprowadzane są do modelu poprzez odpowiednie warunki brzegowe.

Możemy wyróżnić trzy grupy czynników, które wpływają na mierzony współczynnik dyfuzji w betonie.

(i) W cieczy porowej (która jest elektrolitem) współczynnik dyfuzji i/lub migracji dowolnego składnika jest znanym z elektrochemii współczynnikiem dyfuzji jonów rozpuszczonych elektrolitów (sole, kwasy, zasady),  $D_{i,0}$  (6), znanym jako *wewnętrzny współczynnik dyfuzji* (7). Jest on makroskopowo zdefiniowany dla składników obojętnych jako parametr w pierwszym prawie Ficka,

$$\mathbf{J}_i = -D_{i,0} \frac{\partial c_i}{\partial \mathbf{x}}, \quad [2]$$

a dla jonów przez równanie Nernsta–Plancka,

$$\mathbf{J}_i = \underbrace{-D_{i,0} \frac{\partial c_i}{\partial \mathbf{x}}}_{\text{dyfuzja}} + \underbrace{u_i c_i \mathbf{E}}_{\text{migracja}}, \quad [3]$$

gdzie  $c_i$  jest stężeniem (np. mol/objętość),  $u_i$  jest ruchliwością  $i$ -tego jonu, a  $E$  jest natężeniem polem elektrycznym w układzie na skutek przyłożonego napięcia i/lub interakcji z innymi jonami w cieczy. Strumień [3] jest dany wyrażeniem ogólniejszym niż [2] gdyż jony są „napędzane” nie tylko przez gradient stężenia, ale także przez gradient potencjału elektrycznego, czyli przez pole elektryczne.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Operator dywergencji w układzie kartezjańskim w trzech wymiarach ma postać  $\operatorname{div} = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$ . W jednym wymiarze redukuje się do pochodnej przestrzennej  $\frac{\partial}{\partial x}$ . Wtedy też równanie bilansu [1] ma postać  $\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x} + r_i$ . Ta postać będzie dalej używana w pracy.

<sup>2</sup> Bardziej uniwersalny i poprawny opis wymaga wykorzystania termodynamiki procesów nierównowagowych i posługiwania się potencjałem

literature data on diffusivities in concrete. Therefore it is useful to quickly recall the description of diffusion/migration through a saturated porous cementitious material and clarify the basic parameters used to characterize these modes of transport.

The general framework for the mathematical description of space distribution of moving species  $i$  is given by the well-known balance of mass equation<sup>1</sup>

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_i + r_i, \quad [1]$$

where  $c_i(\mathbf{x}, t)$  – concentration of species  $i$  as a function of position  $\mathbf{x}$  and time  $t$ ,  $\mathbf{J}_i$  – flux as the quantity (moles, grams etc.) passing through a unit area per unit of time,  $r_i$  – source/sink term i.e. the rate of production/consumption of species  $i$  (the quantity per unit of volume and unit of time). Various possible transport parameters such as diffusion coefficients, migration coefficients (mobility), ionic conductivities, or transference numbers enter the model here via the specific expression for flux (*constitutive relations*). The production per unit volume  $r_i$  involves homogeneous chemical reactions in the bulk of the solution, but not electrode reactions (e.g. on the rebars), which occur at the boundaries of the system, and are taken into account by the proper boundary conditions.

Basically there are three groups of factors which have to be considered and put together to properly interpret the obtained diffusion coefficient in concrete.

(i) In the liquid phase (which is an electrolyte solution) there is no ambiguity and the diffusion and/or migration of any species  $i$  in *solution* (the aqueous liquid phase of pore solution) is characterized by solution diffusion coefficient,  $D_{i,0}$  (6), known also as *intrinsic diffusion coefficient* (7). It is defined in the usual way by Fick's first law formula,

$$\mathbf{J}_i = -D_{i,0} \frac{\partial c_i}{\partial \mathbf{x}}, \quad [2]$$

or in the case of ionic species – by the Nernst-Planck formula,

$$\mathbf{J}_i = \underbrace{-D_{i,0} \frac{\partial c_i}{\partial \mathbf{x}}}_{\text{dyfuzja}} + \underbrace{u_i c_i \mathbf{E}}_{\text{migracja}}, \quad [3]$$

where  $c_i$  is the concentration (mole/volume) in the liquid,  $u_i$  is the ion mobility, and  $E$  is the electric field due to the applied voltage and/or electrical interaction with other ions. When the species  $i$  is charged (as is the case of the Cl<sup>-</sup> ion), the flux [3] is given by the formula more general than [2] because the ions are driven by

<sup>1</sup>The divergence operator in a three dimension space (3D) in a Cartesian coordinate system has the following form  $\operatorname{div} = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$ . In one dimension approximation it is simply reduced to the space derivative  $\frac{\partial}{\partial x}$ . Then the mass balance equation [1] reads as  $\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x} + r_i$ . This version will be used mainly in the paper.

(Na ogół w zagadnieniach fizyko-chemii materiałów cementowych zakłada się *warunek elektroobojętności*  $\sum_i z_i c_i = 0$ , co w praktyce oznacza dość szczególne potraktowanie makro- i meso-skopowego uśrednionego pola elektrycznego). Współczynnik  $D_{i,0}$  zależy od chemicznego składu cieczy porowej i jest opisany w teorii elektrolitów (8). Zazwyczaj przyjmuje się, że jest on stały (co jest bardzo dobrym przybliżeniem w roztworach rozcieńczonych (5)).

(ii) Geometria porów (*krętność*  $\tau$  i *zwężalność*  $\delta$ ) oraz porowość otwarta  $\phi$  betonu razem z wewnętrznym współczynnikiem dyfuzji w cieczy porowej są zawarte w jednym makroskopowym parametrze – *efektywnym współczynnikiem dyfuzji*  $D_{eff}$  zdefiniowanym następująco:

$$D_{eff} = \phi \frac{D_0 \delta}{\tau^2}. \quad [4]$$

W betonie nasyconym wodą, porowość ( $\phi$ ) jest zdefiniowana jako ułamek objętości cieczy porowej do całkowitej objętości próbki,  $\phi = V_{ciecz} / (V_{ciecz} + V_{faza\ stała})$ . Tak więc porowość użyta w definicji opisuje efekt redukcji przekroju poprzecznego dostępnego dla strumienia  $\mathbf{J}$ . Współczynnik krętności porów ( $\tau$ ) pozwala uwzględnić zwiększoną długość dróg pokonywanych przez dyfundujące cząstki. Liczbowo może być wyrażony jako średnia długość porów do drogi netto pokonanej przez cząstki. Zatem dla pojedynczego poru  $\tau_{poj} = L_e / L$ , gdzie  $L_e$  jest długością poru, a  $L$  to odległość pomiędzy wejściem i wyjściem. Skrętność materiału porowatego jest zdefiniowana jako średnia po krętnościach pojedynczych porów,  $\tau = \langle \tau_{poj} \rangle_{material}$ . Ponieważ  $L_e \leq L$ , więc  $\tau_{poj} \leq 1$ , skąd  $\tau \leq 1$ <sup>3</sup>. Natomiast zwężalność ( $\delta$ ) uwzględnia fakt, że pory na ogół nie mają stałego przekroju poprzecznego na całej długości. Na przykład dla kształtu w formie stożka ściętego (czyli cylindryczny por, który zwęża się ze stałą szybkością od  $A_c$  do  $A'_c$ ) można oszacować  $\delta = A'_c / A_c$  (9). Pojęcie zwężalności (nazwanej wtedy – współczynnikiem zbieżności) zostało wprowadzone przez Petersena (10) w 1958 r. aby wyjaśnić problem nienaturalnie dużych wartości krętności porów otrzymywanych z doświadczalnie wyznaczanych efektywnych współczynników dyfuzji. W tej samej pracy Petersen wyprowadził także wyrażenie na zwężalność pojedynczego poru o kształcie fragmentu hiperboloidy obrotowej. Wkrótce potem Michaels (11) opierając się na idei Petersena przedstawił proste wyprowadzenie wzoru na zwężalność dla modelu poru w formie dwóch cylindrycznych kapilar o promieniach  $r_1, r_2$  i długościach  $l_1, l_2$  połączonych równolegle:

$$\delta = \left[ 1 + \frac{l_1 / l_2}{((l_1 / l_2)^2 + 1)^2} \left( \frac{(r_1 / r_2)^2 - 1}{r_1 / r_2} \right)^2 \right]^{-1}. \quad [5]$$

chemicznym (elektrochemicznym),  $\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \varphi$ , gdzie  $\mu_i^0, a_i, z_i$  to standardowy potencjał chemiczny, aktywność jonu, jego liczba ładunkowa,  $\varphi$  jest potencjałem elektrycznym w układzie. W tym kontekście bodziec termodynamiczny dla elektrodyfuzji jest proporcjonalny do gradientu potencjału elektrochemicznego,  $-\nabla(\tilde{\mu}_i / T)$ .

<sup>3</sup> Uwaga: w niektórych pracach autorzy definiują krętność wzorem  $\tau = (L / L_e)^2$ , czyli kwadrat występuje w definicji  $\tau$  i już nie pojawia się w definicji efektywnego współczynnika dyfuzji:  $D_{eff} = \phi \delta D_0 / \tau$ .

both the concentration gradient and electric field.<sup>2</sup> (However it is relatively common in physical chemistry of cementitious materials to assume the *electroneutrality condition*  $\sum_i z_i c_i = 0$ , therefore the macro- or meso-scopic average electric field produced by ions in solution is neglected and  $E$  in is then caused only by the external source). The coefficient  $D_{i,0}$  depends on the chemical composition of the pore solution and is investigated in the theory of electrolytes (8). In homogeneous solution it is usually assumed to be constant (which is strictly valid only in dilute solutions (5)).

(ii) The effects of pores geometry (*tortuosity*  $\tau$  and *constrictivity*  $\delta$ ) and the overall porosity ( $\phi$ ) of concrete has to be also considered. These factors are combined together with the intrinsic diffusion coefficient into a single macroscopic parameter – the *effective diffusion coefficient*  $D_{eff}$  as follows

$$D_{eff} = \phi \frac{D_0 \delta}{\tau^2}. \quad [4]$$

In fully saturated concrete the porosity ( $\phi$ ) is a fraction of the total volume available to movement through to the volume of the whole sample,  $\phi = V_{fluid} / (V_{fluid} + V_{solid})$ . Thus the porosity factor in the definition describes the effect of reduction in cross-sectional area available to flow  $\mathbf{J}$ . The tortuosity coefficient ( $\tau$ ) accounts for the increased diffusion path which winds through the pore space. It may be quantified as the average length of a flow divided by the net distance travelled by a moving species. Hence for one pore  $\tau_{single} = L / L_e$  where  $L_e$  is the length of the pore (and the actual length of the path taken by the diffusion solute) whereas  $L$  is the distance between the beginning and end of the pore. Tortuosity of bulk material is now defined as the average of single pores  $\tau = \langle \tau_{single} \rangle_{bulk}$ . Since  $L \leq L_e$ , hence  $\tau_{single} \leq 1$ , and consequently  $\tau \leq 1$ .<sup>3</sup> And finally, the constrictivity factor ( $\delta$ ) accounts for the fact that the cross-section of any pore may vary over its length. For example if the pore is a tube of non-uniform cross-section, the total effective cross-section may be reduced as a result of constriction along the tube from  $A_c$  to  $A'_c$  in which case  $\delta = A'_c / A_c$  (9). The concept of constrictivity (then named – convergence factor) was introduced by Petersen (10) in 1958 to tackle the problem of abnormally large values of tortuosity obtained from experimentally measured effective diffusivities within pelleted or extruded media. In the same paper Petersen derived an expression for the constrictivity of one pore model in the shape of hyperbola of revolution which gives a pore constriction at the vortex of hyperbola. Shortly afterwards Michaels (11) basing on Petersen's idea presented a simple derivation of constrictivity factor for a model of pore composed of

<sup>2</sup> A unified and more general description is offered by the non-equilibrium thermodynamics and would involve the application of electrochemical potential  $\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \varphi$ , where  $\mu_i^0, a_i, z_i$  are the standard chemical potential, the activity, and the charge number of species  $i$ , respectively,  $\varphi$  is the macroscopic electric potential present in the system. In this context the driving force for species electro-diffusion is proportional to the gradient of (electro) chemical potential,  $-\nabla(\tilde{\mu}_i / T)$ .

<sup>3</sup> A word of caution concerning the convention used in a definition of the tortuosity: some authors prefer to define  $\tau = (L / L_e)^2$ , so the square is included in  $\tau$  and will not appear in the definition of the effective diffusion coefficient:  $D_{eff} = \phi \delta D_0 / \tau$ .

Podsumowując należy podkreślić, że faktyczny przepływ dyfuzyjny przez ośrodek porowaty jest złożonym zjawiskiem obejmującym efekty zwężalności, meandrowana, rozdzielania lub łączenia się ścieżek dyfuzyjnych (na tym etapie nie uwzględniamy wpływu reakcji i sorpcji). Bardzo trudno jest liczbowo oszacować udział tych efektów w całkowitym strumieniu. Zazwyczaj efekty te są ujmowane w parametrach krętność i zwężalność, ale tylko szczegółowa wiedza na temat geometrii i gęstości rozkładu porów w ośrodku pozwala wyliczyć te parametry i zapewnić zadowalający opis transportu dyfuzyjnego.<sup>4</sup>

(iii) Reakcje fizyko-chemiczne, którym mogą ulegać chlorki, także wpływają na strumienie. Spośród wielu rodzajów reakcji chemicznych/fizycznych, które mogą wpłynąć na ruch jonów, zazwyczaj uwzględnia się wymianę w fazie AF<sub>m</sub> (12) oraz adsorpcję (wiązaną) na ścianach porów. Ilościowy opis zwykle wykorzystuje izotermę adsorpcji  $c_b=f(c)$ , takie jak Langmuira, Freundlicha, czy liniową:

$$c_b = \frac{\alpha c}{1 + \beta c} \text{ [Langmuir]}, \quad c_b = K_b c^n \text{ [Freundlich]}, \quad c_b = \alpha c \text{ [liniowa]}, \quad [6]$$

gdzie:  $c_b$  oznacza stężenie związanych chlorków (na jednostkę powierzchni) (7), a  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $K_b$  są odpowiednimi stałymi dla poszczególnych izoterm. Warto zwrócić uwagę na parametr  $K_b$  i wykładnik  $n$  w izotermie Freundlicha, która została ostatnio z powodzeniem zastosowana do opisu transportu chlorków w betonie (7,13), gdzie  $K_b$  nazwano pojemnością wiązania, a  $n$  współczynnikiem intensywności wiązania chlorków. Gdy proces wiązania chlorków uwzględnimy w równaniu ciągłości [1], to otrzymamy parametr transportowy nazywany *pozornym współczynnikiem dyfuzji*  $D_{app}$  (ściśle mówiąc nie jest to współczynnik dyfuzji – szczegóły poniżej). W przypadku reakcji wiązania chlorków, człon reakcyjny w [1] przyjmuje postać  $r_{Cl} = -\partial c_b / \partial t$ , zatem

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J_{Cl}}{\partial x} + \left( -\frac{\partial c_b}{\partial t} \right), \quad \text{czyli} \quad \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial c_b}{\partial t} = -\frac{\partial J_{Cl}}{\partial x}. \quad [7]$$

Różniczkując funkcję złożoną  $\frac{\partial c_b}{\partial t} = \frac{\partial c_b}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial t}$  uzyskujemy

$$\left[ 1 + \frac{\partial c_b}{\partial c} \right] \frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J_{Cl}}{\partial x}, \quad \text{a stąd} \quad \frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{1}{1 + \frac{\partial c_b}{\partial c}} \frac{\partial J_{Cl}}{\partial x}. \quad [8]$$

Zatem otrzymaliśmy równanie bez członu reakcyjnego, a w przypadku stałego efektywnego współczynnika dyfuzji, równanie można zapisać następująco:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{1}{1 + \frac{\partial c_b}{\partial c}} \frac{\partial}{\partial x} \left( -D_{eff} \frac{\partial c}{\partial x} + z u c E \right) = \frac{D_{eff}}{1 + \frac{\partial c_b}{\partial c}} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{z u}{1 + \frac{\partial c_b}{\partial c}} \frac{\partial}{\partial x} (c E), \quad [9]$$

<sup>4</sup> Jako ciekawostkę historyczną warto wspomnieć, że James Clerk Maxwell w swoim słynnym dziele „Treatise on Electricity and Magnetism” (1873) rozważał problem przepływu prądu elektrycznego przez pewien model ośrodka porowatego i podał wzór na efektywną przewodność  $1/K$ . Okazuje się, że problem ten jest podobny do transportu masy w betonie. W szczególności jego formuła na oporność właściwą  $K$  w modelu porowatości, jako zawiesziny jednakowych kul (ibid., 365 rów. 17), daje przez analogię  $D_{eff} / D_0 = 2\varepsilon / (3 - \varepsilon)$  gdzie  $\varepsilon$  – ułamek objętości pustek (kul).

two cylindrical capillaries, one of radius  $r_1$  and length  $\ell_1$  and the other with radius  $r_2$  and length  $\ell_2$  which are connected in series:

$$\delta = \left[ 1 + \frac{\ell_1 / \ell_2}{((\ell_1 / \ell_2)^2 + 1)^2} \left( \frac{(r_1 / r_2)^2 - 1}{r_1 / r_2} \right)^2 \right]^{-1}. \quad [5]$$

In conclusion of this section it should be stressed that the actual diffusion flow process through the porous medium is an impressively complex phenomenon involving constriction effects, flow paths winding and splitting, or multidirectional flow paths. The individual contributions of these effects to the whole flux are difficult to quantify. One may lump all these effects into either a tortuosity factor or constrictivity factor, but only a detailed knowledge of the geometry and density distribution of pores in porous medium can produce a satisfactory description of the transport.<sup>4</sup>

(iii) Reactivity processes in which the chloride can be engaged may also influence macroscopically observed fluxes. Out of numerous types of chemical/physical reactions that can affect the chloride ions, usually only ion exchange in the AF<sub>m</sub> phase (12) or adsorption (binding) to the pore walls is considered and are quantified on the macroscopic level by the use of the binding isotherms  $c_b=f(c)$ . Practical examples include Langmuir, Freundlich, or linear adsorption isotherms:

$$c_b = \frac{\alpha c}{1 + \beta c} \text{ [Langmuir]}, \quad c_b = K_b c^n \text{ [Freundlich]}, \quad c_b = \alpha c \text{ [linear binding]}, \quad [6]$$

where:  $c_b$  represents the bound chloride concentration (in appropriate units (7)) and  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $K_b$  are particular constants. Especially the parameter  $K_b$  is important and exponent  $n$ , as the Freundlich adsorption isotherm has been successfully applied to chloride transport (7,13), and it is called the chloride binding capacity of concrete;  $n$  is the binding intensity parameter, *ibid*. When the process of binding is included in the description of the transport process [1], a parameter – known as the *apparent diffusion coefficient*  $D_{app}$  – (technically speaking it is not a diffusion coefficient – see below). Namely, in the case of binding, the reaction term in takes the form  $r_{Cl} = -\partial c_b / \partial t$  thus

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J_{Cl}}{\partial x} + \left( -\frac{\partial c_b}{\partial t} \right), \quad \text{or} \quad \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial c_b}{\partial t} = -\frac{\partial J_{Cl}}{\partial x}. \quad [7]$$

Using now the chain role  $\frac{\partial c_b}{\partial t} = \frac{\partial c_b}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial t}$  one gets

$$\left[ 1 + \frac{\partial c_b}{\partial c} \right] \frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J_{Cl}}{\partial x}, \quad \text{hence} \quad \frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{1}{1 + \frac{\partial c_b}{\partial c}} \frac{\partial J_{Cl}}{\partial x}. \quad [8]$$

<sup>4</sup> As a historical remark it is interesting to note that James Clerk Maxwell in his seminal work “Treatise on Electricity and Magnetism” (1873) considered a problem of current transport through a type of porous medium and derived the effective electrical conductivity  $1/K$ . This is physically a similar (analogous) problem to the transport of matter in concrete. In particular, he derived a formula for the specific resistance  $K$  in the porous medium model of uniform spheres suspension (ibid., 365 eq. 17) from which by analogy one can conclude  $D_{eff} / D_0 = 2\varepsilon / (3 - \varepsilon)$  where  $\varepsilon$  – volume fraction of voids.

lub

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{app} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{zu}{1 + \frac{\partial c_b}{\partial c}} \frac{\partial}{\partial x} (cE), \quad [10]$$

gdzie

$$D_{app} := \frac{D_{eff}}{1 + \frac{\partial c_b}{\partial c}}, \quad [11]$$

jest *pozornym „współczynnikiem dyfuzji”*. Jest to pewien parametr transportowy (funkcja stężenia), ale nie jest on współczynnikiem dyfuzji, który z definicji jest parametrem w wyrażeniu na strumień [2] lub [3]. Równanie [8] w ogólnym przypadku nie pozwala jednak na zapis  $J = -D_{app} \partial c / \partial x$  ponieważ wyrażenie  $1 + \partial c_b / \partial c$  nie musi być stałe (por. [6]), a zatem nie można go przesunąć pod znak pochodnej  $\partial / \partial x$  (w przypadku 3D pod znak dywergencji  $\text{div}$ , por. [1]). Niektórzy autorzy wyrażają pozorny współczynnik dyfuzji następująco  $D_{app} := D_{eff} / R_d$ , gdzie  $R_d$  jest zwane parametrem opóźnienia (14).

Podsumowując, wewnętrzny współczynnik dyfuzji  $D_{i,0}$  reprezentuje szybkość dyfuzji/migracji jonów (np. chlorków) w cieczy porowej betonu. Nie opisuje on całościowo transportu w materiale betonowym, ale tylko transportowe właściwości cieczy porowej betonu. Aby opisać współczynnik dyfuzji w betonie  $D_{eff}$  konieczne są trzy dodatkowe parametry: porowatość, krętność i zwężalność (wzory [4] i [11]). Współczynnik  $D_{eff}$  bierze pod uwagę materiałowe właściwości morfologiczne sieci porów betonu, natomiast  $D_{app}$  dodatkowo uwzględnia wpływ reakcji (np. wiązania jonów) na szybkość transportu. Efekty wiązania powierzchniowego (adsorpcji) wprowadzamy do równań transportowych w członach reakcyjnych poprzez odpowiednie izotermy adsorpcji. Na poziomie mikroskopowym reakcje wiążące chlorki do produktów hydratacji cementu można podzielić na dwie grupy: różne mechanizmy tworzenia soli Friedela ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ ) (15,16) oraz sorpcję do żelu C-S-H w formie międzywarstwowych chemisorbowanych kompleksów (17,18). Wartość  $D_{eff}$  wyznaczona ze stacjonarnych metod dyfuzyjnych, czy w oparciu o pomiary oporności (zmodyfikowane równanie Nernsta–Einsteina) nie daje od razu oceny czasu rozpoczęcia korozji ponieważ parametr ten nie uwzględnia reakcji wiązania chlorków, które spowalniają proces transportu (19). Należy o tym pamiętać gdy zamierza się używać tych współczynników do przewidywania czasu inicjacji korozji chlorkowej.

## 1.2. Efektywny współczynnik dyfuzji na podstawie modeli morfologii betonu

W ciągu ostatniej dekady wiele uwagi poświęcono możliwości przewidywania/obliczenia współczynnika dyfuzji chlorków z analitycznych modeli mikrostruktury betonu wykorzystujących mikrostrukturalne parametry przestrzennej sieci porów (modele homogenizacji, modele ośrodków efektywnych). Tematyka ta wykracza poza główny nurt tej pracy, ale z uwagi na istotę tego problemu przedstawimy wybrany przykład. W typowych przypadkach modele te używają takich parametrów jak porowatość ( $\phi$ ), stosunek w/c, czy objętościowe ułamki różnych faz do obliczenia efektywnego współczynnika dyfuzji (20). Pierwszy istotny wkład

Thus, formally, an equation with no reaction term has been obtained, and if the effective diffusion coefficient is *constant*, i.e. is independent on free-chloride concentration, then can be re-written as

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{1}{1 + \frac{\partial c_b}{\partial c}} \frac{\partial}{\partial x} \left( -D_{eff} \frac{\partial c}{\partial x} + zucE \right) = \frac{D_{eff}}{1 + \frac{\partial c_b}{\partial c}} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{zu}{1 + \frac{\partial c_b}{\partial c}} \frac{\partial}{\partial x} (cE), \quad [9]$$

or

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{app} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{zu}{1 + \frac{\partial c_b}{\partial c}} \frac{\partial}{\partial x} (cE), \quad [10]$$

where

$$D_{app} := \frac{D_{eff}}{1 + \frac{\partial c_b}{\partial c}}, \quad [11]$$

is the apparent “diffusion coefficient”. It is a kind of transport parameter (or rather a *function of free-chloride concentration*), but obviously this is not a true diffusion coefficient which is defined by the flux formula (it must appear as a parameter in the flux – see ). But equation does not permit in general to infer that  $J = -D_{app} \partial c / \partial x$  because  $1 + \partial c_b / \partial c$  does not have to be constant – *cf.* – and cannot be moved under the  $\partial / \partial x$  operator (or  $\text{div}$  in the general 3D case – *cf.* ). Some authors use also the formula  $D_{app} := D_{eff} / R_d$  where  $R_d$  is called the “retardation factor” (*cf.* (14)).

In summary, the intrinsic diffusion coefficient  $D_{i,0}$  represents the transport rate of diffusion and/or migration of ions (e.g. chloride) in the pore solution of concrete. It does not describe the overall bulk transport in concrete but just the transport properties of liquids contained in the network of concrete pores. To define  $D_{eff}$  three parameters are used: porosity, tortuosity, constrictivity [4], [11]. In order to describe the chloride diffusivity in the volume of concrete, two diffusion coefficients, effective and apparent, defined by and have been used in the literature. While  $D_{eff}$  takes into account only the transport properties of pore system of water-saturated concrete,  $D_{app}$  characterises the overall effect of chloride ions transport by accounting for two processes: free ions movement (in pore system) and ions binding (at the surfaces of the pores). The binding effects can be introduced into transport equations as reaction terms through binding isotherms. The reactions that bind chloride to cement hydration products are of two main types: various mechanisms to form Friedel’s salt ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ ) (15, 16) or sorption to C-S-H gel as an interlayer chemisorbed complex (17, 18). This difference is very important, especially when trying to use these coefficients for predicting the initiation time of rebar corrosion. Thus, any calculation of  $D_{eff}$  from steady-state diffusion experiments, resistivity values (modified Nernst–Einstein equation), or from the modified Nernst–Planck equation, leads to a value which cannot be directly used to predict service life or duration of the initiation period because it does not take into account chloride reactions (19).

w tej dziedzinie wnieśli Garboczi i Bentz (21), którzy opracowali model wzrostu faz cementu oparty na cyfrowym obrazie reprezentującym mikrostrukturę zaczynu cementowego i analizie tej reprezentacji odpowiednimi algorytmami transportowymi, aby na tej podstawie uzyskać współczynnik dyfuzji chlorków dla zaczynu cementowego. Model operuje na kwadratowej lub sześcienniej macierzy pikseli, gdzie każdy piksel jest przypisany do pojedynczej fazy (przestrzeń porowa, cement). Złożona mikrostruktura zaczynu została uzyskana przez zastosowanie kilku względnie prostych reguł wzrostu (powtarzanych wielokrotnie – każdy cykl zawiera: rozpuszczanie, dyfuzję, reakcje). W ten sposób uzyskali równanie na względny efektywny współczynnik dyfuzji w zaczynie cementowym jako funkcję porowatości kapilarnej:

$$\frac{D_{eff}(\phi)}{D_0} = 0,001 + \beta\phi^2 + H(\phi - 0,18) \times 1,8 \times (\phi - 0,18)^2, [12]$$

gdzie  $H$  jest funkcją Heaviside'a<sup>5</sup>,  $\beta$  jest parametrem dopasowania do danych punktów dla  $\phi < 0,18$ . W stężonym zaczynie cementowym porowatość kapilarna może być oszacowana następująco (22)

$$\phi = 1 - \frac{1 - 1,31\alpha}{1 + 3,2(w/c)}, [13]$$

gdzie  $\alpha$  jest stopniem hydratacji zaczynu cementowego. Równanie nie jest poprawne dla całego zakresu  $\phi$  gdyż przy porowatości zmierzającej do 1 powinno zachodzić  $D_{eff}(\phi)/D_0 \rightarrow 1$  co nie jest spełnione przez . Garboczi i Bentz stwierdzają, że dla zakresu  $0 < \phi < 0,6$ . równanie daje zadawalający opis  $D_{eff}(\phi)$ . Warto jeszcze zauważyć, że model ten zawiera ważne pojęcie z *teorii perkolacji*<sup>6</sup> – próg perkolacji, w tym przypadku  $\phi_c = 0,18$ . Oznacza to, że zachowanie przenikalności dyfuzyjnej ośrodka gwałtownie się zmienia gdy porowatość przechodzi z  $\phi < \phi_c$  do  $\phi > \phi_c$ .

Zainteresowanych tą tematyką odsyłamy do pracy (20), która zawiera szeroki przegląd modeli do wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji chlorków w materiałach cementowych. W oparciu o istniejące dane literaturowe autorzy dokonali porównania efektywnych współczynników dyfuzji uzyskanych w tych modelach (dla zaczynu cementowego porównano 12 modeli, dla betonu – 9 modeli).

### 1.3. Krytyczny poziom stężenia chlorków powodujący korozyjną depasywację zbrojenia

Jak już wspomniano, trwałość konstrukcji żelbetowych zależy m.in. od czasu po którym rozpoczyna się korozja zbrojenia. Gdy poziom chlorków na powierzchni zbrojenia przekroczy pewną wartość krytyczną, następuje destrukcja warstwy pasywacyjnej i rozpoczyna się korozja zbrojenia. Ten poziom stężenia chlorków,  $c_{crit}$ , określany jest jako poziom krytyczny lub progowy dla depasywacji stali (23-25), a jego osiągnięcie kończy etap inicjalizacji wg

<sup>5</sup>  $H(x) = \begin{cases} 1 & \text{dla } x > 0, \\ 0 & \text{dla } x \leq 0. \end{cases}$

<sup>6</sup> Problem łączenia się porów w sieć przepuszczalną jako funkcja stopnia hydratacji jest typowym zagadnieniem perkolacyjnym.

### 1.2. Effective diffusivity and models based on the morphology of concrete

During the last decade, considerably efforts have been made to predict or compute the diffusivity of cementitious materials from the analytical models based on microstructural parameters of the pore space (homogenization models, effective media models). This topic is beyond the scope of this review, so we restrict ourselves only to several remarks. These models typically use parameters such as porosity ( $\phi$ ) w/c ratio or volume fractions of different phases in cement phase to compute the effective diffusion coefficient (20). The first important contribution to this field was a paper by Garboczi and Bentz (21) who developed a digital image-based growth model of the developing microstructure of cement paste and coupled it with transport algorithms to study the diffusivity of cement paste. The model operates on a square or cubic array of pixels, where each pixel is assigned to a single phase (pore space, cement). The complex microstructure of cement paste was simulated using a few relatively simple growth rules (repeated many times – each cycle consisted of three steps: dissolution, diffusion, and reaction). They obtained an equation for the diffusivity of cement paste as a function of capillary porosity:

$$\frac{D_{eff}(\phi)}{D_0} = 0,001 + \beta\phi^2 + H(\phi - 0,18) \times 1,8 \times (\phi - 0,18)^2, [12]$$

where  $H$  stands for the Heaviside step function<sup>5</sup>,  $\beta$  is a parameter to be fitted to data points having  $\phi < 0,18$ . For hardened cement paste, the capillary porosity can be estimated as (22):

$$\phi = 1 - \frac{1 - 1,31\alpha}{1 + 3,2(w/c)}, [13]$$

where  $\alpha$  is the degree the hydration of the cement phase. Equation is not valid for porosity approaching 1 because then we expect  $D_{eff}(\phi)/D_0 \rightarrow 1$ , which is obviously not satisfied by this equation. Garboczi and Bentz commented that their equation gives a reasonably good description of  $D_{eff}(\phi)$  over the capillary porosity range of  $0 < \phi < 0,6$ . It is also interesting to note that the model captures an important notion from the percolation theory<sup>6</sup>, namely the *percolation threshold*, in that case  $\phi_c = 0,18$ . It means that the behavior of the diffusivity sharply changes as we pass with porosity from  $\phi < \phi_c$  to  $\phi > \phi_c$ .

For the interested reader we refer to the already mentioned paper (20) which is a comprehensive review of existing models for determination of effective chloride diffusivity in saturated cement materials. That review also offers a thorough analysis of available literature data and compare different models predictions (for cement paste – 12, and for mortar and concrete – 9 different models were analyzed, respectively).

<sup>5</sup>  $H(x) = \begin{cases} 1 & \text{dla } x > 0, \\ 0 & \text{dla } x \leq 0. \end{cases}$

<sup>6</sup> The connectivity of the pore space as a function of hydration is a percolation problem.

modelu Tuutti'ego (26). Czas inicjalizacji ( $t_{init}$ ) jest to czas, który potrzebują jony Cl<sup>-</sup> aby na skutek dyfuzji osiągnąć krytyczne stężenie na granicy stal/beton. W prostym modelu dyfuzji czas ten można oszacować z analitycznego rozwiązania  $c(x, t)$  drugiego prawa Ficka w jednym wymiarze w obszarze pół-nieskończonym i warunku  $c(x_d, t_{init}) = c_{crit}$  (19, 27)<sup>7</sup>

$$t_{init} = \frac{x_d^2}{4D_{app} \left( \text{erf}^{-1} \left( 1 - c_{crit} / c_s \right) \right)^2}, \quad [14]$$

gdzie  $x_d$  jest grubością otuliny betonowej,  $c_s$  stężeniem chlorków na powierzchni betonu,  $\text{erf}^{-1}$  oznacza funkcję odwrotną do funkcji błędu erf zdefiniowanej następująco

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-s^2} ds. \quad [15]$$

Bezpośrednią konsekwencją zależności [14] jest odwrotna proporcjonalność czasu inicjalizacji od współczynnika dyfuzji.

Metody wyznaczania współczynnika dyfuzji możemy ogólnie podzielić na trzy grupy: (i) metody dyfuzyjne (28-30), (ii) metody migracyjne (4,31-33) (włączając testy oporności i przewodności elektrycznej omówione szczegółowo w części 2) oraz (iii) metody wykorzystujące elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (omawiane w części 3). Inny podział wyróżnia metody stacjonarne i niestacjonarne. Testy stacjonarne są wykonywane gdy przepływy/strumienie oraz stężenia są stałe w czasie przy użyciu tzw. komór dyfuzyjnych lub migracyjnych (4,28,29,32,34-38). Testy dyfuzyjne wykorzystują tylko dyfuzję bez użycia zewnętrznego pola elektrycznego. W metodach dyfuzyjnych stacjonarnych efektywny współczynnik dyfuzji ( $D_{eff}$ ) można obliczyć wprost z pierwszego prawa Ficka

$$J = -D_{eff} \frac{dc}{dx}, \quad [16]$$

gdzie symbol  $d/dx$  użyty zamiast  $\partial/\partial x$  podkreśla fakt, że stężenie  $c$  zależy tylko od położenia  $x$ .

W metodach niestacjonarnych (2, 4, 28, 33, 39) doświadczalnie wyznaczone profile stężeń Cl<sup>-</sup> są porównywane z wynikiem otrzymanym od zależnego od czasu rozwiązania równania dyfuzji (np. drugiego prawa Ficka)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{app} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad [17]$$

co pozwala wyznaczyć  $D_{app}$ . Równanie to jest dobrze znane (40-42) i można je łatwo całkować numerycznie, np. metodą Eulera

<sup>7</sup> Rozwiązanie standardowego problemu dyfuzji pół-nieskończonej z zerowymi warunkami początkowymi i stałym stężeniem na brzegu:

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} & \text{dla } x > 0, \\ c(x, 0) = 0, \quad c(0, t) = c_s & \text{dla } x > 0, t \geq 0, \end{cases}$$

jest postaci  $c(x, t) = c_s \cdot \left( 1 - \text{erf} \left( \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \right)$ . Stąd  $c_{crit} = c_s \cdot \left( 1 - \text{erf} \left( \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \right)$  daje  $\text{erf} \left( \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) = 1 - \frac{c_{crit}}{c_s}$ ,  $\left( \frac{x_d}{\sqrt{4Dt}} \right)^2 = \left( \text{erf}^{-1} \left( 1 - \frac{c_{crit}}{c_s} \right) \right)^2$ , co w konsekwencji prowadzi do [14].

### 1.3. Chloride concentration threshold for rebar depassivation corrosion initiation

As was mentioned before, durability of the reinforced concrete structures depends on time after which the corrosion of the reinforcement occurs. When the concentration of chlorides on the surface of reinforcement exceeds a certain value, a breakdown of the passive film occurs and corrosion of the rebar starts. This chloride content,  $c_{crit}$ , is known as the threshold or critical chloride concentration for *depassivation* of steel (23-25), and is associated with the end of the initiation period according to Tuutti's corrosion model (26). The initiation period ( $t_{init}$ ) is a time necessary for Cl<sup>-</sup> to diffuse to the steel/concrete interface to reach the critical concentration and activate the corrosion. In a simple model of pure diffusion, this time can be estimated from a particular analytical solution  $c(x, t)$  to Fick's second law in 1D semi-infinite system by requiring the equality  $c(x_d, t_{init}) = c_{crit}$  (19,27)<sup>7</sup>:

$$t_{init} = \frac{x_d^2}{4D_{app} \left( \text{erf}^{-1} \left( 1 - c_{crit} / c_s \right) \right)^2}, \quad [14]$$

where  $x_d$  is the thickness of concrete coating,  $c_s$  represents the surface chloride concentration,  $\text{erf}^{-1}$  is the inverse of the error function erf defined as

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-s^2} ds. \quad [15]$$

A direct consequence of eq. [14] is that the initiation period is inversely proportional to the diffusion coefficient.

The methods for determining of chloride diffusion coefficient can generally be divided into three groups: (i) diffusion tests (28-30), (ii) migration tests (including resistivity and conductivity methods) (4,31-33) (covered in Part 2) and (iii) electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques (covered in Part 3). These methods can also be classified as stationary (steady-state) and non-stationary (non-steady state) methods. The stationary measurements are performed with flow/fluxes and concentrations constant in time, using the so-called diffusion or migration cell (4,28,29,32,34-38). Diffusion tests utilize only pure diffusion and do not include the influence of external electric field. In the steady-state diffusion methods the effective diffusion coefficient ( $D_{eff}$ ) can be calculated directly from Fick's first law

$$J = -D_{eff} \frac{dc}{dx}, \quad [16]$$

where the symbol  $d/dx$  is used instead of  $\partial/\partial x$  to underline the dependence of  $c$  on  $x$  only.

<sup>7</sup> The solution to a standard problem of semi-infinite linear diffusion with zero initial condition and constant concentration on the boundary

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} & \text{for } x > 0, \\ c(x, 0) = 0, \quad c(0, t) = c_s & \text{for } x > 0, t \geq 0, \end{cases}$$

is well known and given by  $c(x, t) = c_s \cdot \left( 1 - \text{erf} \left( \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \right)$ . Hence  $c_{crit} = c_s \cdot \left( 1 - \text{erf} \left( \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \right)$  gives  $\text{erf} \left( \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) = 1 - \frac{c_{crit}}{c_s}$ ,  $\left( \frac{x_d}{\sqrt{4Dt}} \right)^2 = \left( \text{erf}^{-1} \left( 1 - \frac{c_{crit}}{c_s} \right) \right)^2$ , from which the criterion [14] follows.

(jawną/niejawną) lub Cranka-Nicolsona (niejawna). W pewnych przypadkach dostępne są rozwiązania analityczne – por. np. przypis do wzoru [14].

W metodach stacjonarnych reakcje (np. sorpcji) chlorków ze składnikami zaczynu są zaniedbywalne, ale w metodach niestacjonarnych prawie zawsze należy się liczyć z koniecznością uwzględnienia reakcji w równaniach transportu (43, 44).

Penetracja betonu przez chlorki na skutek dyfuzji jest względnie wolnym procesem, zatem zarówno stacjonarne jak i niestacjonarne metody dyfuzyjne są czasochłonne (miesiące dla zwykłych i lata dla specjalnych cementów (26, 45, 46)). Aby skrócić czas potrzebny do wyznaczenia współczynników dyfuzji chlorków wprowadzono metody migracyjne wykorzystujące pole elektryczne do przyśpieszenia ruchu jonów. Test migracyjny można wykonać w ciągu kilku dni, a nawet godzin (47-49). Szczegółowo metody te zostaną opisane w części 2.

Na koniec chcemy zasygnalizować technikę wykorzystującą prąd przemienny, znaną jako elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, która pozwala ominąć pewne słabości metod dyfuzyjnych i migracyjnych. Po raz pierwszy technikę tą do wyznaczania współczynników dyfuzji chlorków w betonie zastosowali Shi *et al.* (50). W metodzie tej dokonuje się zaburzenia próbki polem elektrycznym (o częstotliwości zazwyczaj w zakresie  $10^{-3}$ - $10^6$  Hz) i rejestruje odpowiedź, co prowadzi do otrzymania widma impedancyjnego. Z widma można uzyskać wiele użytecznych parametrów – w szczególności współczynnik dyfuzji chlorków.

## 2. Metody dyfuzyjne wyznaczania współczynników dyfuzji

### 2.1. Stacjonarne metody dyfuzyjne

Konwencjonalne techniki pomiarowe wymagają przygotowania komór dyfuzyjnych pomiędzy którymi umieszcza się badaną próbkę betonu pełniącą rolę membrany/bariery rozdzielającej dwa roztwory (20, 34, 36, 51). Przykładowy schemat urządzenia jest pokazany na Rys. 1. Na początku komora 1 jest wypełniona zazwyczaj roztworem NaCl, a komora 2 roztworem silnej zasady, np. stężonym  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (52), NaOH i/lub KOH (53,54). Próbka materiału cementowego 3 rozdziela obie komory. Elastyczne 4 korki są umieszczone w miejscach łączenia próbki z komorami w celu uszczelnienia układu.

Gradient stężenia pomiędzy komorami wywołuje transport chlorków z komory o wysokim do komory o niskim stężeniu. Po osiągnięciu stanu stacjonarnego (po czasie  $t_0$ ), strumień jonów w próbce można przyjąć za stały. Ponieważ komora 1 zawiera stężony roztwór chlorków we względnie dużej objętości, to możemy założyć, że stężenie jest z dobrym przybliżeniem stałe,  $c_1 = \text{const}$ , ale stężenie w komorze 2,  $c_2(t)$  będzie się zmieniać w czasie. Przy tych założeniach bilans masy w komorze 2 można zapisać następująco

In the non-stationary methods (2, 4, 31, 33, 39), experimentally determined concentration profiles of  $\text{Cl}^-$  measured at different distances are compared with the results obtained from the time depending diffusion equations (e.g. Fick's second law):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{app} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad [17]$$

to obtain  $D_{app}$ . This equation is well known in materials engineering (40-42). In the 1D case it can be easily integrated numerically, for instance using Euler (explicit/implicit) or Crank-Nicolson (implicit) method, or in some cases even solved analytically (in closed form) – e.g. footnote to [14]. In the stationary methods the reactions (e.g. sorption) of chlorides with the components of the cement paste are negligible, but in the non-stationary methods the correct description usually have to consider reactions (43,44).

The penetration of chloride ions into concrete by diffusion is a relatively slow process, thus both stationary and non-stationary methods, based on diffusion only, are time consuming (on the order of months for ordinary quality concrete and even years (26,45,46) for high performance concrete characterised by considerably higher tightness). Testing methods able to provide diffusion coefficient values in shorter times were necessary, thus the migration (electromigration) methods, based on the application of the electrical field to speed up the movement of ions, were introduced into laboratory practice. Migration test can be done just in days or hours (47-49). We cover this topic in details in Part 2.

And finally, the newest and promising method based on alternate current (AC), known as electrochemical impedance spectroscopy (EIS), which is capable of addressing some of the shortcomings of pure diffusion and electro-migration tests has to be signalled. For chloride diffusivities in concrete materials it was used for the first time by Shi *et al.* (50). It requires disturbing the sample with AC (usually in the range of frequencies  $10^{-3}$ - $10^6$  Hz) and then registering the response to obtain an impedance spectrum. Many useful parameters can be extracted from such spectra – including the chloride diffusivity. However, one has to be aware that the methods based on EIS are more complicated and demanding than the previous two groups, both in terms of theoretical modelling/interpreting the results and the apparatus required to perform the tests.

## 2. Diffusion Methods

### 2.1. Stationary Diffusion Methods

Conventional measurement techniques involve the preparation of diffusion cells/chambers (20,34,36,51) in which the tested concrete sample acts as a membrane between two solutions. A scheme of the apparatus to perform diffusion method is presented in Fig. 1. One compartment – 1 is usually filled with the NaCl solution, while the second 2 is filled with a strong base, e.g. concentrated  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (52), NaOH and/or KOH (53,54). The sample of a cement-based material 3 separates the compartments. Elastic pads 4 are placed on the connections between sample and compartments to make the system sealed.



$$-D_{\text{eff}} \frac{c_2(t) - c_1}{\ell} A = V_2 \frac{dc_2}{dt}, \quad [18]$$

lub w równoważnej formie

$$\frac{dc_2}{c_2(t) - c_1} = -\frac{V_2 \ell}{AD_{\text{eff}}} dt, \quad [19]$$

gdzie  $\ell$  jest grubością, a  $A$  polem przekroju poprzecznego próbki. Po scałkowaniu równania z warunkiem początkowym  $c_2(t_0)=0$  otrzymamy:

$$c_2(t) = c_1 \cdot (1 - \exp(-(AD_{\text{eff}} / \ell V_2)t)) \quad \text{dla } t \geq t_0. \quad [20]$$

Dla typowych wartości eksperymentalnych wyrażenie  $AD_{\text{eff}} / \ell V_2$  jest rzędu  $10^{-8} \text{ s}^{-1}$  lub mniejsze, zatem możemy dokonać przybliżenia  $\exp(-(AD_{\text{eff}} / \ell V_2)t) \approx 1 - (AD_{\text{eff}} / \ell V_2)t$  dla czasów  $t < t_1$ , gdzie  $t_1 \approx 2-3$  lat. Zatem stężenie w komorze 2 jest dane zależnością  $c_2(t) = c_1 \cdot (AD_{\text{eff}} / \ell V_2)t$  dla  $t_0 < t < t_1$ , stąd

$$D_{\text{eff}} = \frac{V_2 \ell c_2(t)}{Ac_1 t} \quad \text{dla } t_0 < t < t_1. \quad [21]$$

W praktyce, aby z równania obliczyć efektywny współczynnik dyfuzji należy wziąć iloraz  $c_2(t)/t$  gdy ten zaczyna się stabilizować. Można też zastosować metodę regresji liniowej  $c_2(t)$  względem  $t$  i wyznaczyć  $D_{\text{eff}} A / \ell V_2$ , a stąd  $D_{\text{eff}}$ . Opisana metoda nie wymaga zniszczenia próbki.

## 2.2. Metody dyfuzyjne niestacjonarne

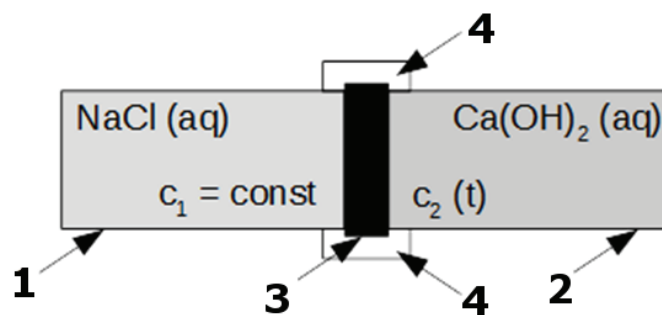
Omówione będą dwie metody: „Ponding Test” (Rys. 2) zaimplementowana w normie AASHTO T259 “Resistance of Concrete to Chloride Penetration” (55) oraz metoda dyfuzji w objętości próbki zaimplementowaną w normie NT BUILD-443 (56), a następnie rozwinięta w normie ASTM C-1556-03 “Standard Test Method for Determining the Apparent Chloride Diffusion Coefficient of Cementitious Mixtures by Bulk Diffusion”. Obie metody umożliwiają wyznaczanie pozornych współczynników dyfuzji chlorków<sup>8</sup> metodą dopasowania analitycznych rozwiązań zagadnienia dyfuzji lub do doświadczalnych profili stężeń chlorków (28, 55-57).

$$c(x,t) = c_s - (c_s - c_i) \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_{\text{app}}t}} \right), \quad [22]$$

$$c(x,t) = \frac{m}{\sqrt{\pi D_{\text{app}}t}} e^{-\frac{x^2}{4D_{\text{app}}t}}. \quad [23]$$

„Ponding Test” wykonuje się dla trzech próbek, zazwyczaj płytek lub krążków, o grubości  $\geq 75$  mm i powierzchni  $300 \text{ mm}^2$ . Najpierw przez 14 dni próbki są nawilżane przez 14 dni, następnie suszone w atmosferze o wilgotności względnej 50 % przez 28 dni.

<sup>8</sup> Uwaga! Norma NT BUILD 443 (zatwierdzona 1995-11) używa nieco odmiennie terminologii i nazywa wyznaczany parametr efektywnym współczynnikiem transportu chlorków (ang. effective chloride transport coefficient); ozn.  $D_e$  (56).



Rys. 1. Schemat aparatury do wyznaczania współczynników dyfuzji chlorków metodą komór dyfuzyjnych w warunkach stacjonarnych: 1) pierwsza komora, 2) druga komora, 3) próbka betonu, 4) elastyczne korki, Symbole  $c_1$  i  $c_2$  oznaczają stężenia molowe  $\text{Cl}^-$  w komorach

Fig. 1. A schema of the apparatus used for determination of chloride diffusion coefficient (diffusion cells experiments). 1) first compartment, 2) second compartment, 3) the sample of concrete, 4) elastic pads. Symbols  $c_1$  and  $c_2$  represent the molar concentration of  $\text{Cl}^-$

Concentration gradient between the compartments induces the transport of chlorides from the concentrated solution to the diluted one. After reaching the steady state (at the time  $t_0$  the flux of ions in the sample is constant. As the compartment 1 contains highly concentrated salt in relatively large volume one can assume that its concentration is approximately constant,  $c_1 = \text{const}$ , and the change of  $\text{Cl}^-$  concentration in the compartment 2,  $c_2 = c_2(t)$ , should only be considered. Under these assumptions the mass balance in the cell 2 gives

$$-D_{\text{eff}} \frac{c_2(t) - c_1}{\ell} A = V_2 \frac{dc_2}{dt}, \quad [18]$$

or after rearrangements

$$\frac{dc_2}{c_2(t) - c_1} = -\frac{V_2 \ell}{AD_{\text{eff}}} dt, \quad [19]$$

where  $\ell$  is the thickness of the concrete sample and  $A$  its cross-sectional area. After integrating this equation with initial condition  $c_2(t_0)=0$ , the following solution is obtained:

$$c_2(t) = c_1 \cdot (1 - \exp(-(AD_{\text{eff}} / \ell V_2)t)) \quad \text{for } t \geq t_0. \quad [20]$$

For typical experimental values of the expression  $AD_{\text{eff}} / \ell V_2$  is on the order of  $10^{-8} \text{ s}^{-1}$  or less, so we can safely approximate  $\exp(-(AD_{\text{eff}} / \ell V_2)t) \approx 1 - (AD_{\text{eff}} / \ell V_2)t$  provided that  $t < t_1$  i.e. the time does not go to infinity. Typically  $t_1 \approx 2-3$  years. (Of course, the solution is not linear and in fact it has a finite limit  $\lim_{t \rightarrow \infty} c_2(t) = c_1$  what is physically obvious. But it could be approximated by linear dependence on  $t$  in some range of time). Thus the concentration change in compartment 2 is linear with time:  $c_2(t) = c_1 \cdot (AD_{\text{eff}} / \ell V_2)t$  if  $t_0 < t < t_1$ . From this relation we have

$$D_{\text{eff}} = \frac{V_2 \ell c_2(t)}{Ac_1 t} \quad \text{dla } t_0 < t < t_1. \quad [21]$$

Kolejno boczne powierzchnie próbek są zabezpieczane żywicą epoksydową. Dolna powierzchnia próbki jest wystawiona na działanie kontrolowanej atmosfery, zaś górną jej powierzchnia – która nie była izolowana – znajduje się w kontakcie z 3% roztworem wodnym NaCl przez okres 90 dni. Po tym okresie, wyciąga się próbki, tnąc na warstwy o grubości ok. 1,25 mm i oznacza zawartość chlorków. Na tej podstawie określa się doświadczalny profil stężenia chlorków w próbce, który dopasowuje się do rozwiązania analitycznego. Wartość parametru  $D_{app}$ , dla którego profil analityczny jest najbliższy doświadczalnemu jest szukanym pozornym współczynnikiem dyfuzji.

Stanish *et al.* (49) oraz Yang (57) wykazali, że w metodzie „Ponding Test” wnikanie chlorków do próbki jest wynikiem nie tylko dyfuzji, ale także adsorpcji i zasysania (ang. *wicking*)<sup>9</sup>. Z tych powodów stosowanie teoretycznych rozwiązań dla jedynie dyfuzyjnego transportu [22], [23] do krzywych otrzymanych doświadczalnie prowadzi do zgrubnego oszacowania  $D_{app}$ . Pomimo tego, metoda „Ponding Test” daje wyniki, które dobrze korelują ze współczynnikami dyfuzji otrzymanymi w testach migracyjnych. Yang *ibid.* porównał wyniki uzyskane metodą „Ponding Test” z wynikami testu migracyjnego wg normy ASTM C1202-97. Jego badania wykazały, że współczynniki otrzymane dla metody „Ponding Test” korelują liniowo z wynikami innego testu niestacjonarnego oraz testu migracyjnego, chociaż wyznaczone współczynniki dyfuzji co do wartości są różne – por. Rys. 3a i b.

Współczynnik dyfuzji  $D_p$  otrzymany metodą „Ponding Test” (indeks  $p$  od „ponding”) został obliczony przez Yang’a poprzez dopasowanie rozwiązania do danych doświadczalnych. Krzywa ta jest rozwiązaniem specyficznego problemu dyfuzji jednowymiarowej, a mianowicie problemu w którym w chwili początkowej ustalona ilość chlorków osadzona została na powierzchni próbki. Ta ilość nie zmienia się w czasie procesu, a zatem zamiast typowego warunku brzegowego (ustalone stężenie chlorków na brzegu) mamy warunek całkowity wynikający ze stałości całkowitej masy ( $m$ ) chlorków w trakcie doświadczenia. Wyznaczone przez niego współczynniki dyfuzji w teście migracyjnym  $D_n$  (odpowiadający naszemu  $D_{app}$ ) oraz  $M_{Cl}$  wykazują korelację liniową ze współczynnikiem  $D_p$ . Ponadto mierzone stężenie chlorków w obszarze anodowym pokazuje dwa wyraźne etapy (Rys. 3a). Pierwszy etap odpowiada niestacjonarnemu procesowi wędrówki jonów przez próbkę, a drugi związany jest ze stacjonarnym procesem transportu jonów, gdy strumienie już są stałe. Współczynnik  $D_n$  został obliczony wg procedury ASTM opracowanej przez Tanga (58) (szczegóły w części 2), a parametr transportowy migracyjny  $M_{Cl}$  przy założeniu stałości strumienia  $J_{Cl} = (V / A)\Delta c / \Delta t$ , gdzie  $V$  jest objętością roztworu w komorze anodowej,  $A$  jak wcześniej polem przekroju poprzecznego próbki,  $\Delta c / \Delta t$  jest nachyleniem widocznym na Rys. 3a. Z drugiej strony strumień migracyjny ma postać (por. [3])  $J_{Cl} = M_{Cl} |z| F c_0 \Delta \phi / RT \ell$ , gdzie  $\Delta \phi$  to przyłożone napięcie, a  $\ell$  jest grubością próbki.

<sup>9</sup> Występuje transmisja pary od strony wilgotnej próbki betonowej do strony suchej, co powoduje że woda jest wciągana, a wraz nią dodatkowo chlorki.

what in practice means that we can take  $c_2(t)/t$  for times when the quotient stabilizes or use the standard linear regression for the plot  $c_2(t)$  against  $t$ .

The stationary diffusion method described above is non-destructive (the concrete sample is not destroyed during the measurement).

## 2.2. Non-Stationary Diffusion Methods

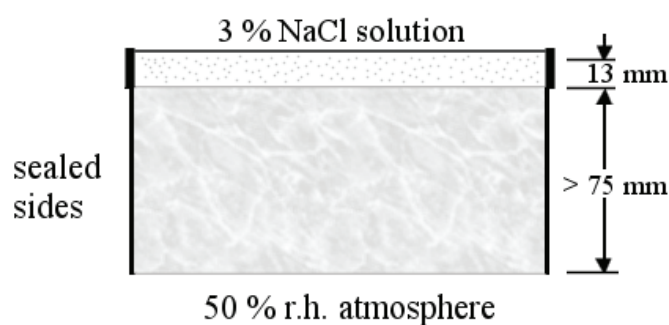
Salt ponding (Fig. 2) (implemented as the standard AASHTO T259 “Resistance of Concrete to Chloride Penetration” (55)) and bulk diffusion (implemented as the standard NT BUILD-443 (56), and later developed as ASTM C-1556-03 “Standard Test Method for Determining the Apparent Chloride Diffusion Coefficient of Cementitious Mixtures by Bulk Diffusion”) are examples of non-stationary chloride pure diffusion tests in which (according to terminology adopted in the review) the apparent diffusion  $D_{app}$  coefficient is determined<sup>8</sup> by fitting experimental curves of the chloride concentration to the suitable analytical solution or of Fick’s second law (28, 55-57).

$$c(x, t) = c_s - (c_s - c_i) \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_{app}t}} \right), \quad [22]$$

$$c(x, t) = \frac{m}{\sqrt{\pi D_{app}t}} e^{-\frac{x^2}{4D_{app}t}}. \quad [23]$$

The ponding test usually uses three slabs ( $\geq 75$  mm thickness, a surface area 300 mm<sup>2</sup>). Slabs are moist cured for 14 days, dried at 50% r.h. for 28 days, then the lateral surface are sealed (for instance coated with epoxy). A 3 % NaCl solution is “ponded” on the top surface (not sealed) for 90 days, while the bottom face is exposed to the drying environment. Finally the slabs are removed and the chloride concentration of thickness ( $\sim 1.25$  cm) slices are determined to produce the experimental profile.

Stanish *et al.* (49) and Yang (57) indicated that the salt ponding test

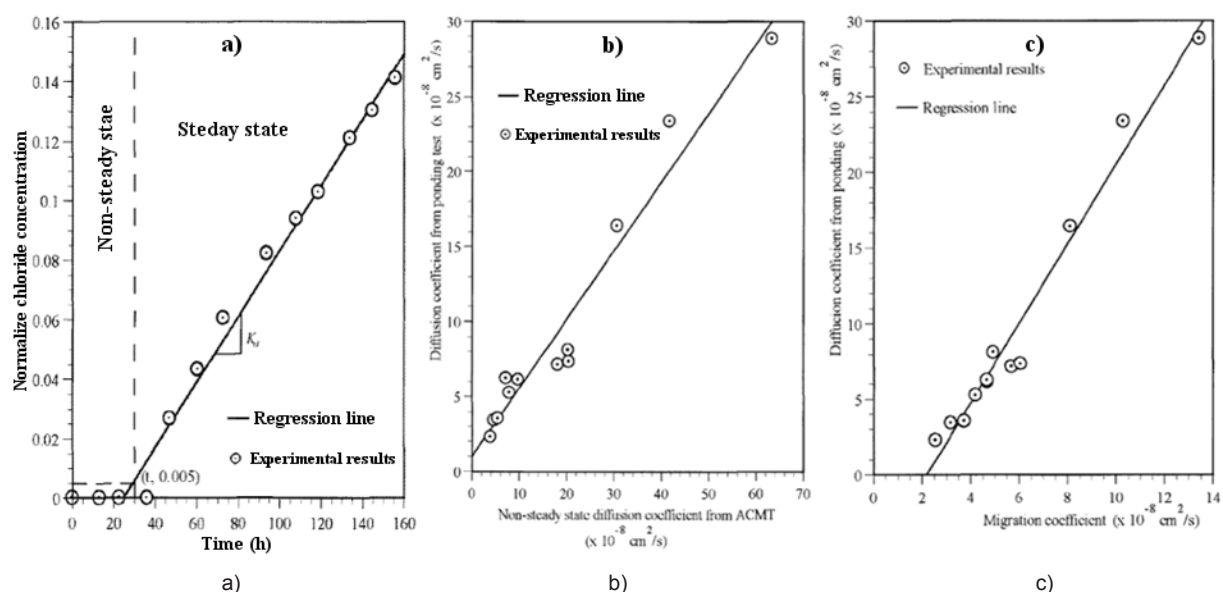


Rys. 2. Schemat układu doświadczalnego stosowanego w metodzie „Ponding Test”

Fig. 2. Schematic picture of the experimental setup used in a ponding test

does provide a crude one-dimensional chloride ingress profile, but this profile is not a function of chloride diffusion only. The ponding

<sup>8</sup> Unfortunately, the standard NT BUILD 443 (approved 1995-11) uses different nomenclature and calls this parameter the effective chloride transport coefficient, symbol  $D_e$  (56)



Rys. 3. Porównanie współczynników dyfuzji wyznaczonych metodą „Ponding Test” oraz na podstawie testów migracyjnych (niestacjonarnego i stacjonarnego). a) Typowa ewolucja stężenia chlorków w funkcji czasu w teście ACMT; b) Zależność pomiędzy współczynnikami migracyjnymi z „ponding test” i metody niestacjonarnej; c) Zależność pomiędzy wsp. z „ponding test” a wsp. z testu stacjonarnego. (57)

Fig. 3. The relationship between diffusion coefficients from ponding and migration (non-steady or steady) tests. a) Typical results of chloride concentration in anode cell as a function of time for ACMT; b) Relationship between ponding and non-steady state migration coefficients; c) Relationship between ponding and steady state migration coefficients. (57)

Dokładna analiza pracy Yanga pokazuje, że model analityczny który użył (rozwiązanie ), aby dopasować parametry do danych doświadczalnych metodzie „Ponding Test” nie jest poprawny. Rozwiązanie to stosuje się do problemu dyfuzji, w którym początkowa ilość chlorków ( $m$ ) jest skupiona na jednej powierzchni, które następnie dyfundują do wnętrza próbki. McGrath i Hooton (28) stwierdzili, że korelacja pomiędzy wynikami uzyskanymi za pomocą testu ACMT oraz metodą „Ponding Test” jest mniejsza, gdy obliczenia profilu chlorków wyliczane są wg normy (czyli z równania [22]).

Climent *et al.* (59-62) zaproponowali pewien wariant metody „Ponding Test” polegający na osadzeniu z fazy gazowej cienkiej warstewki chlorków na górnej powierzchni próbki (użyto do tego celu poli(chloroku winylu), który w wyniku spalania daje głównie gazowy HCl). Tak prowadzony test realizuje warunek stałości ilości chlorków w próbce,  $\int_0^l c(x,t)dx = m = \text{const}$ , i całkowitego początkowego skupienia chlorków na powierzchni próbki. Problem ten prowadzi do rozwiązania [23], które użyli Climent *et al.*

Guimarães i Helene (63-67) zastosowali inny wariant tej metody, w której stały NaCl umieścili na powierzchni betonu podczas testu dyfuzyjnego (Rys. 4). Profile stężeń będące rozwiązaniem zagadnienia dyfuzji przy założeniu stałości stężenia chlorków na powierzchni próbki – rozwiązanie typu erf drugiego prawa Ficka – dopasowali następnie do zmierzonych profili stężeń chlorków i stąd wyliczyli pozorne współczynniki dyfuzji chlorków. W innym wariantcie tej metody Nielsen i Geiker (30) wprowadzali początkową masę chlorków na powierzchni próbki przez chwilowe zanurzenie jej w stężonym roztworze NaCl.

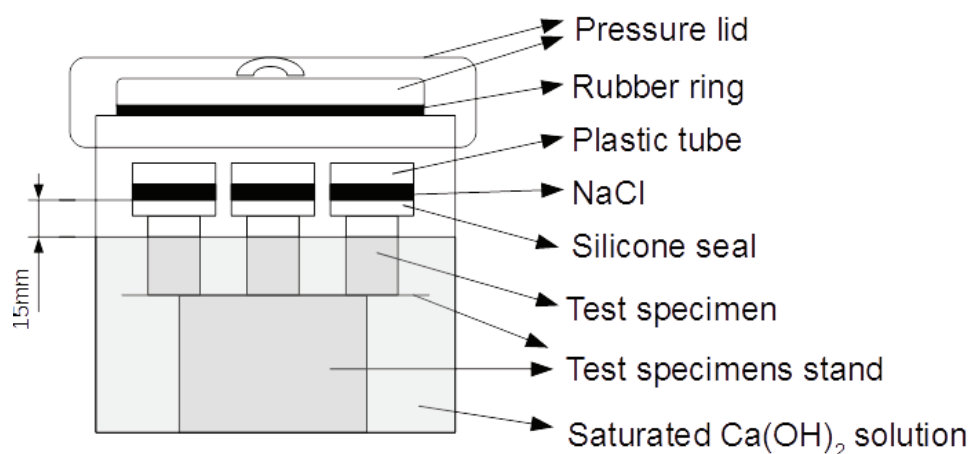
Guimarães *et al.* porównali wyniki uzyskane przez zastosowanie dwóch metod stosując różne źródła chlorków. W pierwszej me-

test involves a combination of absorption, diffusion, and wicking<sup>9</sup>. There are mechanisms other than pure diffusion, so the application of theoretical profiles, to experimentally obtained curves leads to very crude assessment of  $D_{app}$ .

Despite all the above mentioned shortcomings of the simple model, i.e. for calculating the diffusion coefficient in ponding test, it turns out that the results can correlate very well with coefficients obtained in migration tests. Yang *ibid.* compared the results of ponding and accelerated chloride migration test (ACMT) (he used the ASTM C1202-97 standard for comparison). His study shows that the diffusion coefficients from ponding test linearly correspond with the non-steady state diffusion coefficient and the migration coefficient obtained from ACMT, although the diffusion coefficient measured by ponding test is different from that measured by the ACMT in non-steady state and steady state – see Fig. 3a and b.

The diffusion coefficient  $D_p$  from the ponding test ( $p$  denotes “ponding”) was calculated by Yang through fitting to data the curve which is a solution of the “instantaneous plane source” problem. It assumes the total mass of diffusing substance ( $m$ ) is constant during the process and initial concentration is zero for  $x > 0$ . Two diffusion coefficients from ACMT – non-steady ( $D_n$  in his notation corresponds to our  $D_{app}$ ) and steady state migration coefficient in his terminology ( $M_{ci}$ ) correspond to two stages existing during the migration test. Namely, the measured chloride concentration in anode cell shows two clearly distinct stages (Fig. 3a) with respect to time. In the first stage (non-steady) the chloride ions are in the process of migrating through the sample and have not yet reached to anode cell. In the second stage (steady) the flux of chloride be-

<sup>9</sup> The effect of wicking is due to vapour transmission from the wet front in the concrete to the drier atmosphere at the second face which causes more water to be drawn into the concrete and bringing chloride ions with it.



Rys. 4. Schemat aparatury do pomiaru dyfuzyjnego ze stałym NaCl jako źródłem chlorków (na podstawie (67))

Fig. 4. Setup for diffusion test with solid NaCl as the source of chlorides (from (67); TS means here "test specimen")

todzie na powierzchni próbki znajdował się stały NaCl (63-66), a w drugiej osadzono HCl z fazy gazowej (59-62). Wyznaczone objętości metodami współczynniki dyfuzji pozostają w dobrej zgodności (68).

### 2.3. Metoda oparta o pomiar czasu zwłoki (opóźnienia) dyfuzji

Na koniec przedstawimy metodę opartą o pomiar tzw. *czasu zwłoki* dyfuzji. Początki tej metody sięgają roku 1920 (Daynes (69)), a nawet prac Wróblewskiego z 1879 (70). Metoda opiera się na matematycznym rozwiązaniu równania dyfuzji w jednym wymiarze w skończonym obszarze z warunkami brzegowymi Dirichleta (tzn. ustalonymi stężeniami chlorków na brzegu) przy pomocy rozwinięcia w szereg Fouriera. Jeżeli dokonamy analizy rozwiązania dyfuzji składnika przez „membranę” gdzie po jednej stronie jest bardzo wysokie stężenie, po drugiej bardzo niskie, a stężenie początkowe chlorków w membranie jest zerowe, to okaże się, że istnieje pewien czas, po którym stężenie chlorków po stronie niskiego stężenia zacznie przyrastać ze stałą szybkością (liniowa zależność stężenia od czasu). Daynes jako pierwszy wyprowadził wzór na ten czas. Później został on rozszerzony na przypadek ze stałym polem elektrycznym w membranie dla składnika jonowego (Kaister, 1985) – por. część 2.

Rozważmy następujący problem skończonej liniowej dyfuzji<sup>10</sup>

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} & \text{dla } 0 < x < \ell, \\ c(0, t) = c_0, \quad c(\ell, t) = 0, \quad c(x, 0) = 0, \end{cases} \quad [24]$$

który ma rozwiązanie analityczne

<sup>10</sup> W niektórych opracowaniach przy wyprowadzaniu czasu zwłoki dyfuzji autorzy przyjmują warunki brzegowe w odwrotnej kolejności, tzn.  $c(0, t) = 0$ ,  $c(\ell, t) = c_0$ . Prowadzi to do nieco prostszych rachunków. W tej pracy na wszystkich schematach komora wysokiego stężenia jest po lewej, a niskiego – po prawej, dlatego warunki brzegowe tutaj zapisaliśmy tak, aby zachować zgodność z takimi schematami, tj.  $c(0, t) = c_0$ ,  $c(\ell, t) = 0$ .

comes constant and the supply of ions to the anode cell produces linear increase of concentration in that cell.  $D_n$  was calculated by the ACTM procedure introduced by Tang (58) (details are presented in Part 2) and  $M_{Cl}$  by steady state flux  $J_{Cl} = (V / A)\Delta c / \Delta t$ , where  $V$  is the volume of solution in anode cell,  $A$  is the cross-sectional area of the sample,  $\Delta c / \Delta t$  is the slope shown in Fig. 3a). On the other hand, the migration flux is  $J_{Cl} = M_{Cl} |z| F c_0 \Delta \phi / RT \ell$  (cf. ) where  $\Delta \phi$  is applied voltage,  $\ell$  is thickness of the sample.

However, a closer inspection of Young's paper reveals that the analytical model he used expressed by is not correct for the ponding test, as this form of solution to second Fick's equation requires a special constrains, namely that the initial supply of chloride ( $m$ ) is entirely concentrated on the upper surface, it diffuses from this location into the sample, and that no additional chlorides enter the sample during the process. It is thus not surprising that McGrath and Hooton (28) found that there is a weaker correlation between the results of ACMT and ponding tests when the *standard tests procedure were conducted* and the ponding data was analyzed in the conventional manner (i.e by using equation [22]).

Climent *et al.* (59-62) proposed a variant of ponding diffusion method based on an instantaneous deposition of chloride ions on the concrete surface by means of exposing it to the combustion gases of PVC (which contains mainly HCl). This experimental set-up leads to the special type of initial and integral constrained value problem for Fick's second law (hinted earlier). The boundary concentration of chloride ions is not constant or directly controlled for times  $t > 0$  because the initial amount of deposited Cl<sup>-</sup> is supplied only once at the beginning of the experiment. Instead of the Dirichlet boundary condition  $c(0, t) = c_{given}(t)$  on the surface  $x=0$ , the integral constraint of total mass constancy  $\int_0^\infty c(x, t) dx = m = \text{const}$  for  $t \geq 0$  has to be observed. The Cl<sup>-</sup> distribution in space derived from this model is given by (b) which is fitted to the measured profiles.

Guimarães and Helene (63-67) developed a simplified testing procedure in which solid NaCl is put in contact with the concrete surface during the diffusion test (Fig. 4). The chloride concentration

$$c(x,t) = c_0 \cdot (1 - x/\ell) + (2c_0/\pi) \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n / n \sin(n\pi(1-x/\ell)) e^{-D(n\pi/\ell)^2 t}. \quad [25]$$

Różniczkując [25] względem położenia

$$\partial c(x,t) / \partial x = -c_0 / \ell + (2c_0/\pi) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-(-1)^n n\pi/\ell}{n} \cos(n\pi(1-x/\ell)) e^{-D(n\pi/\ell)^2 t},$$

możemy obliczyć strumień

$$J(\ell,t) = -D\partial c(\ell,t) / \partial x = \frac{Dc_0}{\ell} (1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-D(n\pi/\ell)^2 t}),$$

a stąd całkowitą masę przepływającą przez brzeg  $x = \ell$  w kierunku komory niskiego stężenia:

$$m(t) = A \int_0^t J(\ell,\tau) d\tau = \frac{ADc_0}{\ell} \left( t - \frac{2\ell^2}{D\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} [e^{-D(n\pi/\ell)^2 t} - 1] \right), \quad [26]$$

gdzie  $A$  jest powierzchnią brzegu. Z [26] wynika, że dla wystarczająco dużych czasów wyrażenie eksponencjalne zmierza do zera. W konsekwencji uzyskujemy

$$m_{ss}(t) = \frac{ADc_0}{\ell} \left( t - \frac{2\ell^2}{D\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n^2} \right). \quad [27]$$

Wykorzystując równość  $\pi^2/12 = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1}/n^2$  otrzymujemy wzór na zmianę masy chlorków w komorze o objętości  $V$  jako funkcję czasu

$$m_{ss}(t) = \frac{ADc_0}{\ell} \left( t - \frac{\ell^2}{6D} \right), \quad c_{ss}(t) = \frac{ADc_0}{V\ell} \left( t - \frac{\ell^2}{6D} \right) \Rightarrow t_{lag,diff} = \frac{\ell^2}{6D}. \quad [28]$$

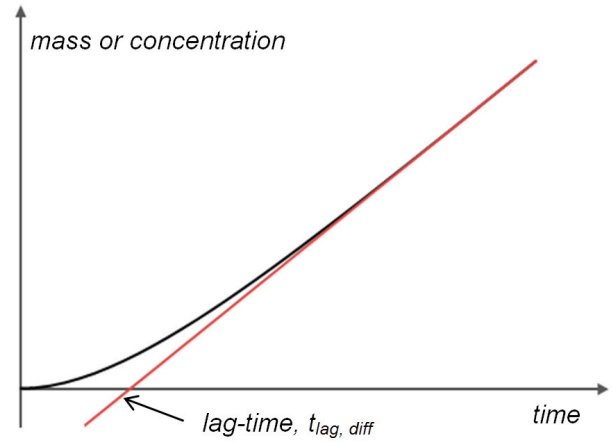
Zatem, monitorując masę lub stężenie chlorków w komorze niskiego stężenia i stosując liniową regresję (Rys. 5) możemy obliczyć czas zwłoki dyfuzji,  $t_{lag,diff}$ , a następnie z wyrażenia [28] pozorny współczynnik dyfuzji

$$D_{app} = \frac{\ell^2}{6t_{lag,diff}}. \quad [29]$$

Uogólnienie tego podejścia na przypadek testu migracyjnego (stałe pole elektryczne) prowadzi do równania dyfuzji-adwekcji, który dokładniej omówiono w części 2.

### 3. Podsumowanie i wnioski

Nawet pobieżny przegląd dostępnej literatury pokazuje, że transport chlorków w betonie i innych materiałach cementowych przyciągał sporo uwagi badaczy w ciągu ostatnich dwóch dekad ze względu na fundamentalne znaczenie aktywowanej chlorkami korozji zbrojenia w konstrukcjach żelbetowych. W pracy, będącej pierwszą z serii przeglądowych publikacji dotyczących metod wyznaczania współczynników dyfuzji chlorków, zaprezentowano podstawowe definicje różnych współczynników dyfuzji, ich związku z morfologią betonu i jego właściwościami reaktywnymi, matematyczne równania i modele transportu dla procesu dyfuzji, a także dyfuzji z migracją, oraz różne techniki doświadczalne bazujące na procesie dyfuzji. Dla wygody czytelnika, a także w celu lepszego zrozumienia, zawarto wyprowadzenie formuł używanych



Rys. 5. Typowa zależność masy chlorków od czasu (lub stężenia od czasu) w komorze niskiego stężenia. Linia prosta przecina oś odciętych (Ox) w punkcie  $t_{lag,diff} = \ell^2/6D$

Fig. 5. Typical time–mass (or time–concentration) curve in the downstream chamber. The line cuts the axis at time  $t_{lag,diff} = \ell^2/6D$

profiles derived from these tests must be adjusted to the erf function solution of Fick's second law. Nielsen and Geiker (30) obtained an initial supply of chloride ions on the concrete surface by a temporal immersion in a concentrated NaCl solution, followed by a drying until recovering the initial mass of the specimens.

Guimarães *et al.* compared the results obtained using these two methods (NaCl or HCl as Cl<sup>-</sup> supply): the procedure based on the interaction of the concrete surface with solid NaCl (63-66), and experiments based on an instantaneous HCl deposition on the concrete surface (59-62). This comparison shows that the both approaches yield similar results (68).

### 2.3. A method based on the lag time of diffusion

And finally we will discuss a method based on the measurement of the so called *lag time* of diffusion. The origins of this method (not in the context of chloride ions) date back to the work of Daynes, 1920 (69), or even to Wróblewski, 1879 (70), and it uses the mathematical solution of the finite linear diffusion equation with constant concentration values at the boundaries (Dirichlet conditions) by means of orthogonal (Fourier) expansion. If one is measuring the diffusion flow of some solute in a "membrane" with boundary conditions of high concentration on one side, negligible concentration on the other side, and with zero initial concentration of the solute inside the membrane, then there will be an interval from a moment the solute comes into contact with the membrane until it emerges at *constant rate* on the other side. The first formula the lag-time was obtained by Daynes (for pure diffusion), and later it was extended to the case of constant electric field acting in the membrane by Kaister in 1985.

Let us consider the following problem of finite liner diffusion<sup>10</sup>

<sup>10</sup> Usually in a derivation of the lag-time formula authors assume that zero value is at the left boundary,  $c(0,t) = 0$ , and non-zero (high concentration) is at the right boundary,  $c(\ell,t) = c_0$ . The calculations are then a bit simpler.

w metodach czasu zwłoki dyfuzji i komór dyfuzyjnych w różnych wariantach. Położono także nacisk na rozróżnienie pomiędzy efektywnym ( $D_{eff}$ ) a pozornym ( $D_{app}$ ) współczynnikiem dyfuzji chlorków.

Wprowadzono dwie klasyfikacje metod: (a) wg mechanizmów transportu (tylko dyfuzja, dyfuzja + migracja), (b) wg stacjonarności i niestacjonarności procesu. Oczywiście podział ten, jak większość takich klasyfikacji, jest pewnym uproszczeniem, bo np. metody używające elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej są na ogół traktowane jako stacjonarne, chociaż na skutek przyłożonego zmiennego napięcia i odpowiadającego mu zmiennego (w czasie) strumienia jonów nie mamy tu sytuacji gdzie stężenia są stałe w czasie. Warto podkreślić, że metody dyfuzyjne stacjonarne prowadzą do wyznaczenia współczynnika efektywnego, natomiast metody niestacjonarne najczęściej do współczynnika pozornego. Jest to związane z faktem, że w przypadku niestacjonarnym istotny wpływ na transport chlorków mogą odgrywać reakcje wiązania chlorków i problem ten nie jest wtedy opisywany równaniem dyfuzji, ale równaniem reakcji z dyfuzją.

Metody dyfuzyjne są proste i tanie w realizacji, ale ich oczywistą wadą jest długi czas prowadzenia testu. Tak więc, opracowano bardziej zaawansowane metody prowadzące do istotnego skrócenia czasu pomiaru. W metodach tych, które obecnie dominują, przykładą się różnicę potencjału elektrycznego (napięcie) lub stosuje techniki elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Będą one omówione szczegółowo w części 2 i 3 tej serii.

W pracy dokonano porównania współczynników dyfuzji otrzymanych w testach dyfuzyjnych ze współczynnikami uzyskanymi za pomocą metod migracyjnych, aby wskazać, że w zależności od wariantu metody może istnieć pomiędzy nimi zadowalająca korelacja.

## 4. Podziękowania

Praca ta powstała przy wsparciu Narodowego Centrum Badań i Rozwoju Grant nr K1/IN1/25/153217/NCBiR/12.

## Literatura / References

1. A. Guettala, A. Abibsi, Corrosion degradation and repair of a concrete bridge, *Mater. Struct.*, **39**, 471–478 (2006).
2. M. Andrade, M. Castellote, C. Alonso, C. Gonzáles, Non-steady-state chloride diffusion coefficients obtained from migration and natural diffusion tests. Part 1: Comparison between several methods of calculation, *Mater. Struct.*, **33**, 21–28 (2000).
3. J.J. Beaudoin, R.F. Feldman, P.J. Tumidajski, Pore structure of hardened portland cement pastes and its influence on properties, *Adv. Cem. Bas. Mater.*, **1**, 224–236 (1994).
4. C. Andrade, Calculation of Chloride Diffusion Coefficients in Concrete Form Ionic Migration Measurements. *Cement and Concrete Research*, **23**, 3, 724–743 (1993).
5. L. Tang, Concentration dependence of diffusion and migration of chloride ions Part 1. Theoretical considerations, *Cem. Concr. Res.*, **29**, 1463–1468 (1999).
6. A. Atkinson, A.K. Nickerson, The diffusion of ions through water-saturated cement, *J. Mater. Sci.*, **19**, 3068–3078 (1984).

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} & \text{dla } 0 < x < \ell, \\ c(0, t) = c_0, \quad c(\ell, t) = 0, \quad c(x, 0) = 0, \end{cases} \quad [24]$$

which has the solution

$$c(x, t) = c_0 \cdot (1 - x / \ell) + (2c_0 / \pi) \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n / n \sin(n\pi(1 - x / \ell)) e^{-D(n\pi/\ell)^2 t}. \quad [25]$$

To obtain the flux we need

$$\partial c(x, t) / \partial x = -c_0 / \ell + (2c_0 / \pi) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-(-1)^n n\pi/\ell}{n} \cos(n\pi(1 - x / \ell)) e^{-D(n\pi/\ell)^2 t},$$

hence

$$J(\ell, t) = -D \partial c(\ell, t) / \partial x = \frac{Dc_0}{\ell} (1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-D(n\pi/\ell)^2 t}),$$

The total mass flowing through the boundary  $x = \ell$  to the downstream chamber is

$$m(t) = A \int_0^t J(\ell, \tau) d\tau = \frac{ADc_0}{\ell} \left( t - \frac{2\ell^2}{D\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} [e^{-D(n\pi/\ell)^2 t} - 1] \right), \quad [26]$$

where  $A$  is the area of the boundary. From eq. [26] it is obvious that for large enough time the exponent in the square brackets decays to zero, so

$$m_{ss}(t) = \frac{ADc_0}{\ell} \left( t - \frac{2\ell^2}{D\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n^2} \right). \quad [27]$$

Using the sum  $\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} / n^2 = \pi^2 / 12$  we obtain a formula for mass or concentration increase over time in the downstream chamber ( $V =$  volume of the chamber):

$$m_{ss}(t) = \frac{ADc_0}{\ell} \left( t - \frac{\ell^2}{6D} \right), \quad c_{ss}(t) = \frac{ADc_0}{V\ell} \left( t - \frac{\ell^2}{6D} \right) \Rightarrow t_{lag, diff} = \frac{\ell^2}{6D}. \quad [28]$$

Thus by monitoring the mass or concentration of the downstream chamber and using linear regression (see Fig. 5) we get the lag time,  $t_{lag, diff}$  and from the formula the expression for  $D_{app}$ :

$$D_{app} = \frac{\ell^2}{6t_{lag, diff}}. \quad [29]$$

The extension of this approach to the case when the electric field is used (migration test) is presented in Part 2.

## 3. Summary and conclusions

Even a rough survey of existing literature proves that the chloride transport in concrete and cement based materials has drawn much attention in the last two decades due to the fundamental problem of chloride induced corrosion of rebars in concrete structures. In Part 1 of this series of review papers we presented basic

But, it would mean the upstream chamber is on the right and downstream on the left. To keep consistent description throughout the paper we assumed that zero condition is at the right boundary (where usually the downstream chamber is placed in diagrams).

7. P. Spiesz, H.J.H. Brouwers, The apparent and effective chloride migration coefficients obtained in migration tests, *Cem. Concr. Res.*, **48**, 116–127 (2013).
8. J. Newman, K.E. Thomas-Alea, *“Electrochemical Systems”*, 3rd ed. Wiley Interscience, 2004.
9. J.A. Currie, Gaseous diffusion in porous media. Part 2 – Dry granular materials, *Brit. J. Appl. Phys.*, **11**, 318–324 (1960).
10. E.E. Petersen, Diffusion in a Pore of Varying Cross Section, *AIChE Journal*, **4**, 343–345 (1958).
11. A.S. Michaels, Diffusion in a Pore of Irregular Cross Section – a Simplified Treatment, *AIChE Journal*, **5**, 270–271 (1959).
12. U.A. Birnin-Yauri, F.P. Glasser, Friedel’s salt,  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl},\text{OH})\cdot x\text{H}_2\text{O}$ : its solutions and their role in chloride binding, *Cem. Concr. Res.*, **28**, 173–1723 (1998).
13. P. Spiesz, M.M. Ballari, H.J.H. Brouwers, RCM: A new model accounting for the non-linear binding isotherm and the non-equilibrium conditions between the free- and bound-chloride concentrations, *Constr. Build. Mater.*, **27**, 293–304 (2012).
14. C. D. Shackelford, D.E. Daniel, Diffusion in Saturated Soil. I: Background, *J. Geotech. Eng. ASCE*, **117**, 467–484 (1991).
15. W. Kurdowski, *Chemia betonu – wybrane zagadnienia*, izolacje.com.pl, Izolacje 03/2010, <http://www.izolacje.com.pl/artykul/id1054,chemia-betonu-wybrane-zagadnienia>.
16. M.R. Jones *et al.*, Studies using  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR of AFm and AFt phases and the formation of Friedel’s salt, *Cem. Concr. Res.*, **33**, 177–82 (2003).
17. P. Sandberg, Studies of chloride binding in concrete exposed in marine environment, *Cem. Concr. Res.*, **29**, 473–477 (1999).
18. L. Tang, L.O. Nilsson, Chloride Binding Capacity and Binding Isotherms of OPC Pastes and Mortars, *Cem. Concr. Res.*, **23**, 247–253 (1993).
19. M. Castellote, M. C. Andrade, C. Alonso, Measurement of the steady and non-steady-state chloride diffusion coefficients in a migration test by means of monitoring the conductivity in the anolyte chamber. Comparison with natural diffusion tests, *Cem. Concr. Res.*, **31**, 1411–1420 (2001).
20. R.A. Patel, Q. Tri Phung, S.C. Seetharama, J. Perko, D. Jacques, N. Maes, G. De Schutter, G. Ye, K. Van Breugel, Diffusivity of saturated ordinary Portland cement-based materials: A critical review of experimental and analytical modelling approaches, *Cem. Concr. Res.*, **90**, 52–72 (2016).
21. E.J. Garboczi, D.P. Bentz, Computer simulation of the diffusivity of cement-based materials, *J. Mater. Sci.*, **27**, 2083–2092 (1992).
22. P. Halamickova, R.J. Detwiler, Water permeability and chloride ion diffusion in Portland cement mortars: Relationship to sand content and critical pore diameter, *Cem. Concr. Res.*, **25**, 790–802 (1995).
23. D. A. Hausmann, Steel corrosion in concrete: how does it occur? *Mater. Protection*, **6**, 19–23 (1967).
24. V. K. Gouda, Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel I. Immersed in alkaline solutions. *Brit. Corros. J.*, **5**, 198–203 (1970).
25. U. Angst, B. Elsener, C.K. Larsen, Ø. Vennesland, Critical chloride content in reinforced concrete – A review, *Cem. Concr. Res.*, **39**, 1122–1138 (2009).
26. K. Tuutti, Corrosion of steel in concrete, Report., CBI Forskning/Research, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, 1982.
27. J. Liu, K. Tang, D. Pan, Z. Lei, W. Wang, F. Xing, Surface Chloride Concentration of Concrete under Shallow Immersion Conditions, *Materials*, **7**, 6620–6631 (2014).
28. P.F. McGrath, R.D. Hooton, Re-evaluation of the AASHTO T259 90-day salt ponding test, *Cem. Concr. Res.*, **29**, 1239–1248 (1999).
29. Z. Li, J. Peng, B. Ma, Investigation of chloride diffusion for high-performance concrete containing fly ash, microsilica and chemical admixtures, *ACI Mater. J.*, **96**, 391–396 (1999).
30. E.P. Nielsen, M.R. Geiker, Chloride diffusion in partially saturated cementitious material. *Cem. Concr. Res.*, **33**, 133–138 (2003).

definitions of various diffusion coefficients, their relationship to concrete morphology and its reactivity, mathematical models and equations of transport for pure diffusion and diffusion with electro-migration systems, different experimental techniques based on the diffusion process only. For the convenience of the reader and better understanding derivations of basic formulas used in lag-time and through-diffusion techniques have been included. Also, an emphasis on the differentiation between the effective ( $D_{eff}$ ) and apparent ( $D_{app}$ ) diffusion coefficient was laid.

Two classifications were introduced: (a) according to transport mechanism (only diffusion, diffusion with migration), (b) according to whether the process is stationary or non-stationary. Of course, this classification scheme is not perfect, as for example methods based on EIS are usually treated as stationary despite the fact that there is alternate voltage applied and the resulting ion fluxes and concentrations are not time independent. It also should be stressed that diffusion stationary methods produce the effective diffusion coefficient, whereas non-stationary give usually the apparent coefficient because they may involve reactions, and mathematical equation are not pure diffusion equations but reaction-diffusion ones.

Pure diffusion methods are relatively simple and non-expensive, but their obvious shortcoming is a long time they require to perform. Hence more elaborate methods with applied voltage or based on electrochemical impedance are now dominating the field. Although they will be described in details in Part 2 and 3, nevertheless in this part a short comparison with migration coefficient obtained in typical electro-migration tests to show that both correlate well (in a linear fashion) was included.

#### 4. Acknowledgements

This work was supported by the Polish National Centre for Research and Development Grant No. K1/IN1/25/153217/NCBiR/12.

31. R. Loser, B. Lothenbach, A. Leemann, M. Tuchschnid, Chloride resistance of concrete and its binding capacity – comparison between experimental results and thermodynamic modeling. *Cem Concr Composites*, **32**, 34-42 (2010).
32. D. Whiting, Rapid determination of the chloride permeability of concrete, Federal Highway Administration. Report no.FHWA/RD-81/119, (1981) <https://archive.org/details/rapiddeterminati00whit>.
33. C. Andrade, M.A. Sanjuan, A. Recuero, O. Rio, Calculation of chloride diffusivity in concrete from migration experiments, in non-steady-state conditions, *Cem. Concr. Res.*, **24**, 7, 1214–1228 (1994).
34. C.L. Page, N.R. Short, A. El Tarras, Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes, *Cem. Concr. Res.*, **11**, 395-406 (1981).
35. R.K. Dhir, E.A. Byars, PFA concrete: chloride diffusion rates, *Mag. Concr. Res.*, **45**, 165, 1-9 (1993).
36. K.A. MacDonald, D.O. Northwood, Experimental measurements of chloride ion diffusion rates using a two-compartment diffusion cell: Effects of material and test variables, *Cem. Concr. Res.*, **25**, 1407-1416 (1995).
37. M. Castellote, C. Andrade, Round-Robin test on methods for determining chloride transport parameters in concrete, *Materials and Structures*, **99**, 955–990 (2006).
38. M. Roy Della, W. Jiang, M. R. Silsbee, Chloride diffusion in ordinary, blended, and alkali-activated cement pastes and its relation to other properties. *Cem. Concr. Res.*, **30**, 1879–1884 (2000).
39. L. Tang, L.O. Nilsson, Rapid determination of the chloride diffusivity in concrete by applying an electrical field, *ACI Materials Journal*, **89**, 1, 49–53 (1992).
40. J. Crank, *Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, 1970.
41. M.E. Glicksman, *Diffusion in Solids: Field Theory, Solid-State Principles and Applications*, John Wiley and Sons, 2000.
42. J.S. Kirkaldy, D.J. Young; *Diffusion in the Condensed State*, The Institute of Metals, London, 1985.
43. M. Castellote, C. Andrade, C. Alonso, Chloride-binding isotherms in concrete submitted to non-steady-state migration experiments, *Cem. Concr. Res.*, **29**, 1799–1806 (1999).
44. A. Xu, S. Chandra, Assessment of chloride diffusion coefficient test methods, Corrosion of Cement Paste. *Proceedings of the International Colloquium held at Mogilany*. Ed. W. Kurdowski, 75-83, Kraków 1997.
45. Z. Ścisławski, Protection of reinforced concrete structures. in Polish., Arkady, Warszawa, 1999.
46. CHLORTEST. Resistance of concrete to chloride ingress – from laboratory tests to infield performance. EU-Project (5th FP GROWTH) G6RD-CT-2002-00855, WP2, report: pre-evaluation of different test methods, 2005.
47. J. Lizarazo-Marriaga, P. Claisse, Effect of the non-linear membrane potential on the migration of ionic species in concrete, *Electrochimica Acta*, **54**, 2761–2769 (2009).
48. M. Torres-Luque, E. Bastidas-Arteaga, F. Schoefs, M. Sánchez-Silva, J.F. Osmá, Non-destructive methods for measuring chloride ingress into concrete: State-of-the-art and future challenges (review), *Constr. Build. Mater.*, **68**, 68–81 (2014).
49. K.D. Stanish, R.D. Hooton, M.D.A. Thomas, Testing the chloride penetration resistance of concrete: a literature review. FHWA contract DTFH61-97-R-00022. Prediction of chloride penetration in concrete, 1997.
50. M. Shi, Z. Chen, J. Sun, Determination of chloride diffusivity in concrete by AC impedance spectroscopy, *Cem. Concr. Res.*, **29**, 1111–1115 (1999).
51. W. Kurdowski, *Chemia cementu i betonu. Stowarzyszenie Producentów Cementu*, Kraków 2010, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
52. C.L. Page, N.R. Short, A. El Tarras, Diffusion of chloride ions in hardened cement paste, *Cem. Concr. Res.*, **23**, 395–406 (1993).
53. H. Friedmann, O. Amiri, A. Ait-Mokhtar, P. Dumargue, A direct method for determining chloride diffusion coefficient by using migration test, *Cem. Concr. Res.*, **34**, 1967–1973 (2004).
54. K. Krabbenhøft, J. Krabbenhøft, Application of the Poisson–Nernst–Planck equations to the migration test, *Cem.Concr.Res.*, **38**, 77–88 (2008).
55. AASHTO, Standard Method of Test for Resistance of Concrete to Chloride ion Penetration, AASHTO T, 259-80 (1997).
56. NT BUILD-443, Concrete Hardened: Accelerated Chloride Penetration, Nordtest Method, Approved 1995-11.
57. C.C. Yang, A comparison of transport properties for concrete using the ponding test and the accelerated chloride migration test, *Mater. Struct.*, **38**, 313-320 (2005).
58. L. Tang, Electrically accelerated methods for determining chloride diffusivity in concrete – current development, *Mag. Concr. Res.*, **48**, 173-179 (1995).
59. M.A. Climent, J.F. de Vera G, López, C. García, C. Andrade C. Transport of chlorides through non-saturated concrete after an initial limited chloride supply. In: Andrade C, Kropp J, editors. Proc of the 2nd int workshop on testing and modelling the chloride ingress into concrete. Cachan (France): RILEM Publications, 173–87 (2000).
60. M.A. Climent, G. de Vera, J.F. López, E. Viqueira, C. Andrade, A test method for measuring chloride diffusion coefficients through non-saturated concrete. Part I: the instantaneous plane source diffusion case. *Cem. Concr. Res.*, **32**, 7, 1113–23 (2002).
61. G. de Vera, M.A. Climent, J.F. López, E. Viqueira, C. Andrade, Transport and binding of chlorides through non-saturated concrete after an initial limited chloride supply. In: C. Andrade, J. Kropp, editors. Proc of the 3rd int workshop on testing and modeling the chloride ingress into concrete. Cachan (France): RILEM Publications, 205–18 (2004).
62. G. de Vera, M.A. Climent, E. Viqueira, C. Antón, C. Andrade, A test method for measuring chloride diffusion coefficients through partially saturated concrete. Part II: the instantaneous plane source diffusion case with chloride binding consideration, *Cem. Concr. Res.*, **37**, 5, 714–24 (2007).
63. A.T.C. Guimarães, P.R.L. Helene, The moisture effect on the diffusion of chloride ions in hydrated cement paste, *Marine Corrosion in Tropical Environments, ASTM STP 139*, S.W. Dean, G. Hernandez-Duque Delgado, and J.B. Bushman, Eds., Philadelphia, USA, 135–49 (2000).
64. A.T.C. Guimarães, P.R.L. Helene, Chloride diffusion and the influence of the saturation degree of the concrete. In: C. Andrade, J. Kropp, editors. Proc of the 3rd int workshop on testing and modeling the chloride ingress into concrete. Cachan (France): RILEM Publications, 237–56 (2004).
65. A.T.C. Guimarães, P.R.L. Helene, Diffusion of chloride ions in unsaturated concrete: Forecast of service life in a wet–dry environment. American Concrete Institute, SP 229-12, Farmington Hills, MI, USA, 175–93 (2005).
66. A.T.C. Guimarães, P.R.L. Helene, Models of variation of chloride ion diffusion as a function of changes in the saturation degree of concrete mixes prepared with pozzolanic cement. In: Ferreira RM, Gulikers J, Andrade C, editors. Proc of the int workshop on integral service life modelling of concrete structures. Cachan (France): RILEM Publications, 63–70 (2007).
67. A.T.C. Guimarães, M.A. Climent, G. de Vera, F.J. Vicente, F.T. Rodrigues, C. Andrade, Determination of chloride diffusivity through partially saturated Portland cement concrete by a simplified procedure, *Constr. Build.Mater.*, **25**, 785–790 (2011).
68. A.T.C. Guimarães, M.A. Climent, G. de Vera, F.J. Vicente, F.T. Rodrigues, C. Andrade; *Construction and Building Materials*, **25**, 785–790 (2011).
69. H.A. Daynes, The process of diffusion through a rubber membrane, *Proceedings of the Royal Society of London*, 286–307 (1920).
70. Z. Wróblewski, On the Nature of Absorption of Gases, *Nature* **21**, 190–192 (1879).