

Wyznaczanie współczynników dyfuzji chlorków w materiałach cementowych – Przegląd metod eksperymentalnych i modelowania: Część III – Metody impedancyjne

Determination of chloride diffusion coefficient in cement-based materials – A review of experimental and modeling methods: Part III – EIS based methods

1. Wprowadzenie

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (ang. EIS) jest obecnie dobrze ugruntowaną wszechstronną techniką do badania mechanizmów reakcji elektrochemicznych, właściwości transportowych i dielektrycznych materiałów, własności elektrod porowatych oraz powierzchni pasywnych (1). Podstawowa idea polega na zaburzeniu układu (np. ogniwa) znajdującego się w stanie stacjonarnym zmiennym sygnałem o małej amplitudzie i rejestrowaniu odpowiedzi na to zaburzenie. Do istotnych zalet metody należą: (i) liniowość, a zatem wyniki łatwo można interpretować w ramach *Teorii Układów Liniowych* (2); (ii) jeżeli pomiary obejmują wystarczająco szeroki zakres częstotliwości, to impedancja zawiera wszystkie informacje o układzie, które można otrzymać w doświadczeniach z liniowym zaburzeniem/odpowiedzią; (iii) efektywność eksperymentów (rozumiana jako ilość informacji dostarczona obserwatorowi w odniesieniu do ilości wytwarzanej w eksperymencie) jest wyjątkowo duża; (iv) zdolność do pomiarów wysokiej rozdzielczości; (v) spójność uzyskiwanych danych może być zweryfikowana przez całkowite *relacje Kramersa–Kroniga* niezależnie od fizycznych szczegółów procesu w badanym układzie (1-3).

2. Wykorzystanie elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej do wyznaczenia współczynnika dyfuzji chlorków w materiałach cementowych

Spektroskopia impedancyjna w zastosowaniu do materiałów cementowych jest suplementarną i szybko rozwijającą się techniką zarówno w badaniach w skali mikro jak i makro (4-8). Liu (9) wykazał, że oporność uzyskana z pomiarów impedancyjnych jest równoważnym wskaźnikiem względnej przepuszczalności materiałów cementowych i wskazał, że „*wyduje się możliwe rozwinięcie nowej*

1. Introduction

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is nowadays well established as a powerful and versatile technique for investigating the mechanisms of electrochemical reactions, dielectric and transport properties of materials, properties of porous electrodes, and passive surfaces (1). The basic idea is to perturb a system (e.g. a cell) at steady state with an alternating signal of small magnitude and to record the way the system responds to the perturbation. Several features of this tool are underlined in the literature: (i) it is a linear technique and hence the results are readily interpreted in terms of *Linear Systems Theory* (2); (ii) if measured over a sufficiently large frequency range, the impedance contains all of the information that can be obtained from the system by linear electrical perturbation/response experiments; (iii) the experimental efficiency (understood as the amount of information transferred to the observer compared to the amount produced by the experiment) is extraordinarily high; (iv) it has an experimental ability to make high-precision measurements; (v) the validity of measurements can be confirmed by integral *Kramers–Kronig relations* that are independent of the physical processes involved (1-3).

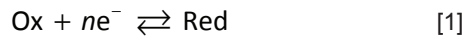
2. Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy for Determination of Chloride Diffusion Coefficient in Cement-based Materials

EIS in the research of cement-based materials represents an additional and fast developing technique at both micro and macro scale studies (4-8). Liu (9) found that resistivity from impedance was an equivalent indication of the relative permeability of cement-based systems and pointed out that “*it appears possible to develop a new simple and rapid method to assess the relative permeability of the cement systems using the AC impedance technique*”.

* Autor do korespondencji: Robert Filipek, email: rof@agh.edu.pl

prostej i szybkiej metody do oceny względnej przepuszczalności układów cementowych przy użyciu impedancyjnej techniki AC”.

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna była już wcześniej stosowana do badania materiałów cementowych przez McCaretra *i in.* (10) (1989) oraz Scuderiego *i in.* (11) (1991). Jednakże, wydaje się że po raz pierwszy, metoda ta została użyta do wyznaczania współczynników dyfuzji chlorków przez Shi *i in.* (12) w 1999 roku. W pracy tej autorzy do wyznaczania D_{Cl^-} w betonie rozważają dobrze znany układ elektrochemiczny, w którym ma miejsce reakcja redoks



zachodząca na granicy faz metal/ciecz i stosując do niego sygnał harmoniczny (sinusoidalny) o amplitudzie 10 mV i zakresie niskich częstotliwości 0,1 ÷ 11,3 Hz. Próbka betonu była całkowicie zanurzona w roztworze chlorków i umieszczona pomiędzy dwoma srebrnymi elektrodami. Układ taki można schematycznie przedstawić za pomocą „równoważnego” zastępczego obwodu elektrycznego (32-34) – Rys.1(a), a jego widmo impedancyjne na płaszczyźnie zespolonej \mathbb{C} przedstawia Rys. 1(b). Impedancję tego obwodu zastępczego opisuje wyrażenie¹

$$Z(\omega) = R_s + \frac{Z_f(\omega)}{1 + i\omega Z_f(\omega)C_d}, \quad [2]$$

gdzie Z_f jest tzw. *impedancją faradajowską* daną wzorem

$$Z_f(\omega) = R_{ct} + Z_w(\omega), \quad Z_w(\omega) = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}(1 - i). \quad [3]$$

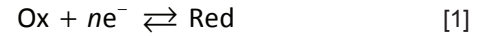
W powyższych wzorach $\omega = 2\pi f$ gdzie f jest częstotliwością zaburzenia harmonicznego, R_s jest opornością roztworu elektrolitu, a C_d jest pojemnością granicy elektroda/elektrolit. Kinetyka reakcji korozyjnej oraz procesy dyfuzji są scharakteryzowane przez impedancję faradajowską Z_f , która składa się z oporu przeniesienia ładunku R_{ct} i szeregowo połączonego z *impedancją Warburga* (zwaną też *impedancją dyfuzyjną*) Z_w . Ta ostatnia związana jest z procesem transportu dyfuzyjnego depolaryzatora w fazie ciekłej. Dyfuzja pojawia się ponieważ reakcja przeniesienia ładunku [1] powoduje zubożenie/wzbogacenie składników Ox i Red w pobliżu elektrody, a dyfuzja zapewnia transport składników do lub od jej powierzchni. Wyrażenie na impedancję Warburga [3] zawiera istotny parametr σ , powiązany ze współczynnikami dyfuzji formy utlenionej i zredukowanej

$$\sigma = \frac{RT}{F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{D_{\text{Ox}} c_{\text{Ox}}}} + \frac{1}{\sqrt{D_{\text{Red}} c_{\text{Red}}}} \right), \quad [4]$$

który można wyznaczyć na podstawie zmierzonego widma impedancyjnego, a stąd uzyskać informacje na temat współczynników dyfuzji D_{Ox} oraz D_{Red} składników Ox i Red . Symbole R , F i T mają standardowe znaczenia, A jest powierzchnią elektrody, c_{Ox} , c_{Red} są stężeniami formy utlenionej i zredukowanej (3).

¹ W wyrażeniach z liczbami zespolonymi używamy symbolu i na oznaczenie jednostki urojonej. W literaturze używa się także symbolu j .

The application of EIS to investigate the cement-based materials has been around at least since the work of McCarter *et al.* (10) (1989) and Scuderi *et al.* (11) (1991). But specifically for the determination of the chloride diffusivity in concrete this technique was applied for the first time by Shi *et al.* (12) in 1999. In that paper the authors presented a then new method to obtain D_{Cl^-} in concrete by using EIS. They used a well-known system of an electrochemical cell with a redox reaction



taking place at the interface of a metal/liquid phase and applied a sinusoidal voltage signal of 10 mV over a frequency range of 0.1 ÷ 11.3 Hz. A concrete specimen was fully immersed in chloride solution between two silver electrodes.

A schematic representation of an equivalent circuit for this system is in Fig. 1(a) and its impedance spectrum plot in the complex plane \mathbb{C} in Fig. 1(b). The analytical expression for the total impedance is:

$$Z(\omega) = R_s + \frac{Z_f(\omega)}{1 + i\omega Z_f(\omega)C_d}, \quad [2]$$

with the faradaic impedance

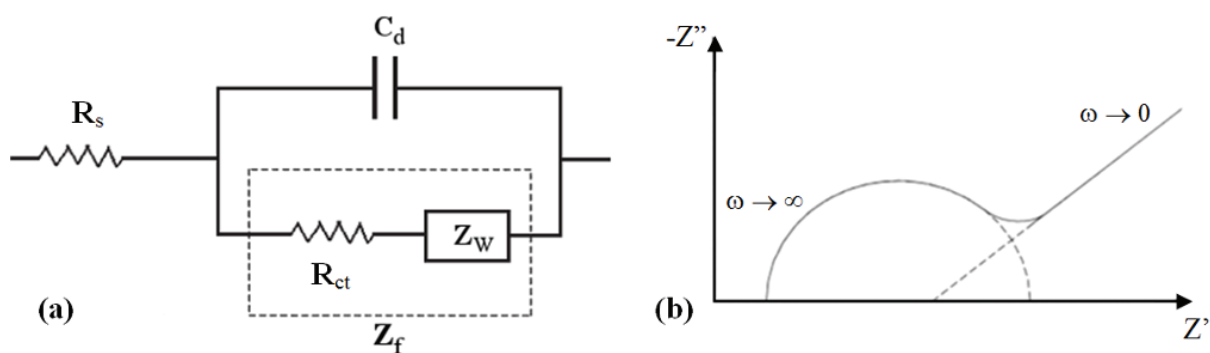
$$Z_f(\omega) = R_{ct} + Z_w(\omega), \quad Z_w(\omega) = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}(1 - i). \quad [3]$$

Here $\omega = 2\pi f$ and f is the frequency of applied perturbation, R_s is the resistance of electrolytic solution, C_d is the capacitance of the electrode/electrolyte interface. The reaction kinetics and diffusion are characterized by Faradaic impedance Z_f , which is composed of the charge transfer resistance R_{ct} in series with the so-called *Warburg impedance* (or *diffusion impedance*) Z_w . It is related to the diffusion process in liquid phase. Diffusion arises because the charge transfer reaction causes the depletion/enrichment of the species Ox and Red near the electrode and diffusion serves as a means for transport of the species to or from the electrode. The Warburg impedance contains a crucial parameter σ which forms the link with diffusion coefficients D_{Ox} and D_{Red} of species Ox and Red , respectively, as it is expressed by (3):

$$\sigma = \frac{RT}{F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{D_{\text{Ox}} c_{\text{Ox}}}} + \frac{1}{\sqrt{D_{\text{Red}} c_{\text{Red}}}} \right), \quad [4]$$

where R , F , T have their usual meaning, A is the area of an electrode surface, D_{Ox} and D_{Red} are diffusion coefficients of oxidized form (Ox) and reduced form (Red) respectively, c_{Ox} and c_{Red} are their concentrations.

Measured or theoretical impedance data (impedance spectra) are commonly visualized as plots in the complex plane (Nyquist plots). Fig. 1 shows an example of the Nyquist plot (b) for the Randles circuit (a). The analytical expression for the curve, i.e. for the set of points $\{Z(\omega) \in \mathbb{C} : \omega \in (0, \infty)\}$ shown in part (b) is given by [2]. Characteristic points of the plot depend on the parameters R_s ,



Rys. 1. Widmo impedancyjne dla prostego układu elektrochemicznego reakcji redoks z dyfuzją. (a) Elektryczny obwód zastępczy typu Randlesa; (b) Wykres Nyquista na płaszczyźnie zespolonej przedstawiający impedancję $Z(\omega)$; Część liniowa (niska częstotliwość) ekstrapolowana do osi rzeczywistej, którą przecina w $x = R_s + R_{ct} - 2\sigma^2 C_d$

Fig. 1. Impedance for a simple electrochemical system of a redox reaction with diffusion. (a) An equivalent circuit of the Randles type; (b) The corresponding complex plane (Nyquist) plots representing the impedance $Z(\omega)$; The linear part (low frequency) extrapolated to the real axis cuts it at $x = R_s + R_{ct} - 2\sigma^2 C_d$

Zmierzone wyniki pomiarów impedancyjnych (widma impedancyjne) są zazwyczaj wizualizowane w formie krzywych na płaszczyźnie zespolonej \mathbb{C} (wykres Nyquista). Rys. 1(b) pokazuje przykładowy wykres Nyquista dla elektrycznego obwodu zastępczego Randlesa (a). Analityczne wyrażenie opisujące tę krzywą, tj. zbiór punktów $\{Z(\omega) \in \mathbb{C} : \omega \in (0, \infty)\}$ narysowany w części (b) jest dany wzorem [2]. Charakterystyczne punkty wykresu (krzywej) zależą od parametrów R_s , R_{ct} , C_d , σ . W ogólności, wartość impedancji zależy od częstotliwości sinusoidalnego zaburzenia potencjałowego. W tym szczególnym przypadku, przy wysokich częstotliwościach impedancja Warburga jest mała gdyż dyfundujące reagenty nie muszą przesuwać się na zbyt duże odległości, natomiast przy niskich częstotliwościach reagenty wędrują na większe odległości, co powoduje wzrost impedancji. Na wykresie Nyquista, impedancja Warburga jest reprezentowana przez fragment linii prostej o nachyleniu $\pi/4$ i odpowiada części widma dla $\omega \rightarrow 0$.

Analizując wyrażenia [2] i [3] można pokazać, że liniowa część wykresu ekstrapolowana do poziomej (rzeczywistej) osi przecina ją w punkcie $x = R_s + R_{ct} - 2\sigma^2 C_d$ – por. Rys. 1(b). Tak więc, parametr Warburga σ może być otrzymany z tego przecięcia x i wyliczony ze wzoru

$$\sigma = \sqrt{\frac{R_s + R_{ct} - x}{2C_d}} \quad [5]$$

Ponieważ zazwyczaj współczynniki dyfuzji D_{Ox} i D_{Red} są różne, więc znajomość σ nie jest wystarczająca do wyznaczenia ich z równania [4]. Aby rozwiązać ten problem Shi *et al.* (*ibid.*) wybrali odpowiednią reakcję, mianowicie $Ag + Cl^- \rightleftharpoons AgCl + e^-$. Jest ona kontrolowana przez transport dyfuzyjny tylko anionów chlorowych, zatem równanie [4] redukuje się do

$$\sigma = \frac{RT}{F^2 A \sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{D_{Cl^-} c_{Cl^-}}}, \quad [6]$$

z którego można wyliczyć współczynnik dyfuzji chlorków

R_{ct} , C_d and σ . Generally impedance depends upon the frequency ω of the potential perturbation. In that particular example, at high frequencies the Warburg impedance is small since diffusing reactants do not have to move very far, while at low frequencies the reactants have to diffuse farther thus increasing the impedance. On the Nyquist plot, the Warburg impedance is a straight line with a slope of $\pi/4$ and corresponds to the limit $\omega \rightarrow 0$.

One can also show from expressions [2], [3] that the linear part extrapolated to horizontal (real) axis cuts it at $x = R_s + R_{ct} - 2\sigma^2 C_d$, cf. Fig. 1(b). Thus, the Warburg parameter σ can be obtained from that intersection x by:

$$\sigma = \sqrt{\frac{R_s + R_{ct} - x}{2C_d}} \quad [5]$$

As the two diffusion coefficients D_{Ox} and D_{Red} are usually different, the knowledge of σ is not enough for the determination both of them from. To deal with this problem Shi *et al.* (*ibid.*) chose a suitable reaction namely $Ag + Cl^- \rightleftharpoons AgCl + e^-$. In this reaction, which is controlled by the diffusion of chloride ions *alone*, the equation is reduced to

$$\sigma = \frac{RT}{F^2 A \sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{D_{Cl^-} c_{Cl^-}}}, \quad [6]$$

from which the chloride diffusion coefficient is calculated as

$$D_{Cl^-} = \frac{1}{2} \left(\frac{RT}{F^2 A \sigma c_{Cl^-}} \right)^2, \quad [7]$$

or for temperature of 25°C, $D = 3.54 \times 10^{-4} (A \sigma c_{Cl^-})^{-2}$. The results of their measurements of chloride diffusivity in concrete by EIS are summarized in Table 1.

With time, as the hydration process develops, the chloride diffusion coefficient also changes (usually becoming smaller). Measuring it

$$D_{Cl^-} = \frac{1}{2} \left(\frac{RT}{F^2 A \sigma c_{Cl^-}} \right)^2, \quad [7]$$

W temperaturze 25°C wzór ten przyjmuje postać: $D_{Cl^-} = 3,54 \times 10^{-4} (A \sigma c_{Cl^-})^{-2}$. Wartości współczynników dyfuzji chlorków w betonie uzyskane tą metodą w pracy Shi *i in.* są pokazane w Tabeli 1.

Z upływem czasu, gdy procesy hydratacji postępują, współczynnik dyfuzji chlorków zmienia się (zazwyczaj maleje). Dokonując jego pomiaru w wybranych chwilach w okresie 180 dni, Shi *i in.* (*ibid.*) ustalili empiryczną zależność poprzez dopasowanie otrzymanych wartości do malejącej funkcji wykładniczej

$$D_{Cl^-} = D_{Cl^-}^0 e^{-t/\tau}, \quad [8]$$

gdzie dla zaczynu cementowego o $w/c=0,25$: $D_{Cl^-}^0 = 14,1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\tau = 528,9$ dni, zaś dla zaczynu cementowego o $w/c=0,5$: $D_{Cl^-}^0 = 22,0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\tau = 345$ dni.

Vedalakshmi *i in.* (13) zastosowali w zasadzie ten sam teoretyczny model impedancji opartej na współczynniku Warburga (por. [3], [6] oraz [7]). Wykorzystując metodę impedancyjną wyznaczyli współczynnik dyfuzji chlorków (D_{Wl}) i porównali go z wartościami współczynnika (D_{FL}) otrzymanymi metodą dyfuzyjną (opartą o rozwiązanie prawa Ficka²). Jednakże zmienili oni układ doświadczalny używając pręta zbrojeniowego zatopionego w betonie jako elektrody pracującej, elektrody ze stali nierdzewnej umieszczonej na powierzchni betonu – jako elektrody pomocniczej, oraz nasyconej elektrody kalomelowej – jako elektrody odniesienia. Zastosowali sygnał sinusoidalny o amplitudzie 20 mV i szerszy zakres częstotliwości $10^{-2} \div 10^5$ Hz. Zestaw taki pozwala na nieniszczące pomiary także w terenie na obiektach żelbetowych. Obliczone oboma metodami współczynniki dyfuzji chlorków były tego samego rzędu, chociaż wartości otrzymane metodą EIS były większe niż uzyskane z prawa Ficka (co zostało pokazane w Tabeli 2).

Bardziej rozwiniętą metodę wyznaczania współczynnika dyfuzji chlorków opartą na spektroskopii impedancyjnej zaproponowali Díaz *i in.* (14). W pracy tej autorzy przedstawili nową metodę (z dodatkowymi elementami obwodu zastępczego w porównaniu z Shi *i in.* czy Vedalakshmi *i in.*) wyznaczania współczynników w Tabeli 2 / Table 2

PORÓWNANIE WSPÓŁCZYNNIKA DYFUZJI CHLORKÓW D_{Wl} (OTRZYMANEGO METODĄ EIS) ZE WSPÓŁCZYNNIKIEM D_{FL} (OTRZYMANYM Z ROZWIĄZANIA PRAWA FICKA) (13)

COMPARISON OF D_{Wl} (DIFF. COEFF. OBTAINED BY EIS) VERSUS D_{FL} (DIFF. COEFF. OBTAINED BY FICK'S LAW) (13)

Gatunek/typ cementu Grade/type of cement	20 MPa OPC	20 MPa PPC	20 MPa PSC	30 MPa OPC	30 MPa PPC	30 MPa PSC	40 MPa OPC	40 MPa PPC	40 MPa PSC
$\sigma \times 10^{-4} (\Omega \text{m}^2 \text{s}^{-1/2})$	0.210	0.270	0.420	0.242	0.326	0.381	0.309	1.502	1.229
$D_{Wl} \times 10^{-12} (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$	4.84	2.92	1.21	3.67	2.00	1.46	2.23	0.09	0.14
$D_{FL} \times 10^{-12} (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$	2.00	1.05	1.20	1.45	1.65	0.62	1.50	1.81	0.59

² tj. przez dopasowanie krzywej $c(x, t) = c_s \left(1 - \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{FL}t}} \right) \right)$ do wyników pomiaru profilu stężeń (szczegół – część 1).

Tabela 1 / Table 1

PRZYKŁADOWE WSPÓŁCZYNNIKI DYFUZJI CHLORKÓW W BETONIE PO 28 DNIACH WIĄZANIA OTRZYMANE METODĄ EIS (12).

EXAMPLE OF CHLORIDE DIFFUSION COEFFICIENT IN CONCRETE AFTER 28 DAYS OF CURING OBTAIN BY EIS METHOD (12)

	Próbka / Specimen				
	C30	C40	C60	CF70	CS70
$\sigma (\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1/2})$	0,593	0,695	0,918	1,718	1,962
$D \cdot 10^9 (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	25,2	18,3	10,5	3,0	2,3

on specimens at several times over the span of 180 days Shi *et al.* (*ibid.*) established an empirical relation by fitting values to the exponentially decaying function

$$D_{Cl^-} = D_{Cl^-}^0 e^{-t/\tau}, \quad [8]$$

where $D_{Cl^-}^0 = 14.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\tau = 528.9$ days for mortar with $w/c=0.25$, $D_{Cl^-}^0 = 22.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\tau = 345$ days for mortar with $w/c=0.5$.

The same theoretical model of impedance, based on the Warburg parameter (cf. [3], [6], and 9), was utilised by Vedalakshmi *et al.* (13). They used EIS for determination of the chloride diffusion coefficient (D_{Wl}) and compared it with values of that coefficient (D_{FL}) obtained from Fick's law. However, they modified the experimental setup by using the rebar embedded in concrete as a working electrode, a stainless steel electrode fixed on the surface as an auxiliary electrode, and saturated calomel electrode as a reference electrode. A sinusoidal voltage signal of 20 mV amplitude was applied over a frequency range of $10^{-2} \text{ Hz} \div 10^5 \text{ Hz}$. This arrangement allows for non-destructive measurement at any time at field site. They found that coefficients obtained by both methods were of the same order of magnitude, although values by EIS were higher than by Fick's law (as is evidenced by their results shown in Table 2). They point out that in chloride transport mechanism, the diffusion of chloride occurs only through the pore solution present in the interconnected pores and D_{Wl} measures this phenomenon more accurately than D_{FL} .

More elaborate method for chloride diffusion determination based on impedance spectroscopy was proposed by Díaz *et al.* (14).

In that paper the authors not only proposed a new method but also carried out comparisons with diffusion coefficients obtained

dyfuzji chlorków oraz dokonali porównania współczynników dyfuzji chlorków wyznaczonych nową metodą oraz metodami tradycyjnymi – migracyjną i dyfuzyjną. Díaz *et al.* w swojej pracy pokazali również możliwości wykorzystania elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej do badania mikrostruktury betonu, a także wskazali, że użycie stałego potencjału (w metodach migracyjnych) przyspiesza zmiany porowatości (głównie na skutek reakcji chlorki/beton) wewnątrz próbki o rząd wielkości w porównaniu do metod dyfuzyjnych. Pomiar EIS dla próbek betonowych zostały wykonane w dwóch konfiguracjach: cztero-elektrodowej i dwu-elektrodowej. Te dwie konfiguracje były konieczne ponieważ okno częstotliwości dla konfiguracji cztero-elektrodowej nie było wystarczająco wysokie, aby uchwycić wszystkie istotne procesy dające wkład do impedancji.

Widma impedancyjne w konfiguracji cztero-elektrodowej były modelowane za pomocą obwodu zastępczego pokazanego na Rys. 2(a). Prezentowany obwód ma impedancję daną następującym wyrażeniem

$$Z(\omega) = R_e + \frac{Z_1 \cdot Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad \text{gdzie} \quad [9]$$

$$Z_1 = \frac{R_1}{1 + (i\omega R_1 C_1)^{\alpha_1}}, \quad Z_2 = R_2 (1 + (i\omega R_2 C_2)^{\alpha_2}).$$

Wielkość R_e oznacza opór omowy elektrolitu pomiędzy elektrodami w próbce betonu, C_1 to dielektryczna pojemność związana z fazą stałą zaczynu, R_1 jest związane z jonowym strumieniem przez strukturę otwartych porów betonu, a C_2, R_2 charakteryzują warstwę podwójną i ruch jonów w porowatości okludowanej (4,15).

Stosując wzory [9] użyte przy dopasowaniu parametrów do wyników pomiarów w konfiguracji cztero-elektrodowej (Tabela 3 – pierwszy wiersz) uzyskano jednak niezadawalające wyniki. Na przykład, obliczona względna stała dielektryczna próbki, którą można oszacować na podstawie wzoru $\epsilon = C_1 d / \epsilon_0 A$, gdzie A to powierzchnia przekroju aktywnego próbki (w tym konkretnym przypadku – 20 cm²), wynosiła $\epsilon = 233$, co jest wartością zbyt dużą jak na materiał ceramiczny jakim jest beton. Díaz *et al.* wywniosk-

owali przez tradycyjne migracyjne i dyfuzyjne techniki, elucydowali możliwości EIS do badania mikrostruktury betonu, i pokazał, że zastosowanie DC potencjału (migracyjne testy) przyspiesza zmiany porowatości wewnątrz próbek z powodu reakcji chlorki-cementu o jeden rząd wielkości w porównaniu do naturalnych testów dyfuzyjnych.

Wykonali pomiary EIS na próbkach betonowych używając dwóch konfiguracji: cztero-elektrodowej i dwu-elektrodowej. Te dwie konfiguracje były konieczne ponieważ zakres częstotliwości dla konfiguracji cztero-elektrodowej nie był wystarczająco wysoki, aby uchwycić wszystkie istotne procesy dające wkład do impedancji.

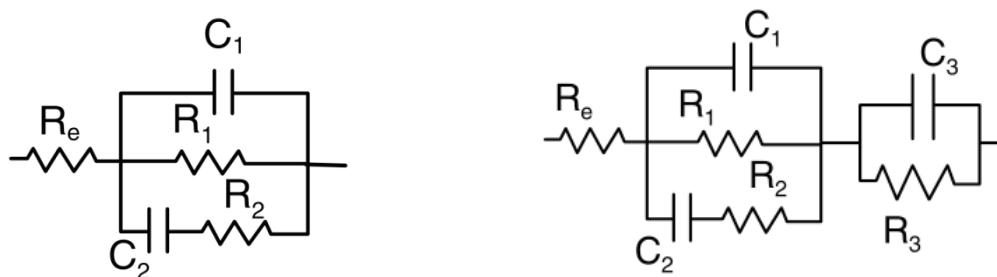
Spektra impedancji w konfiguracji cztero-elektrodowej zostały zamodelowane zgodnie z obwodem zastępczym opisanym w literaturze i przedstawionym na Rys. 2(a). Zatem impedancja dla tego obwodu zastępczego jest dana następującymi wyrażeniami:

$$Z(\omega) = R_e + \frac{Z_1 \cdot Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad \text{where} \quad [9]$$

$$Z_1 = \frac{R_1}{1 + (i\omega R_1 C_1)^{\alpha_1}}, \quad Z_2 = R_2 (1 + (i\omega R_2 C_2)^{\alpha_2}).$$

Tutaj R_e jest oporem omowym elektrolitu między elektrodami i próbką, C_1 to pojemność dielektryczna związana z fazą stałą zaczynu, R_1 jest związane z jonowym strumieniem przez strukturę otwartych porów betonu, a C_2, R_2 charakteryzują warstwę podwójną i ruch jonów w porowatości okludowanej (4,15).

Jednak, gdy użyto wzorów do dopasowania parametrów do danych pomiarowych z konfiguracji cztero-elektrodowej (Tabela 3 – pierwszy wiersz) okazało się, że otrzymane wyniki nie są rozsądne. Na przykład, stała dielektryczna próbki, którą można obliczyć za pomocą wzoru $\epsilon = C_1 d / \epsilon_0 A$, gdzie A to powierzchnia przekroju aktywnego próbki (w tym konkretnym przypadku – 20 cm²), wynosiła 233, co jest wartością zbyt dużą jak na materiał ceramiczny jakim jest beton. Díaz *et al.* stwierdzili, że główna część impedancji próbki znajduje się poza zakresem pomiarowej częstotliwości i do jej pomiaru użyto konfiguracji dwu-elektrodowej i wzory zostały rozszerzone.



Rys. 2. Obwody zastępcze zastosowane do modelowania widm impedancyjnych betonu; (a) obwód użyty do modelowania danych w konfiguracji cztero-elektrodowej; (b) obwód użyty w konfiguracji dwu-elektrodowej. Dodatkowy element $R_3|C_3$ jest konieczny w dwu-elektrodowym układzie, w którym pomiar realizowano dla wysokich częstotliwości 40 MHz (14).

Fig. 2. Equivalent circuits employed to model the impedance spectra of concrete; (a) the circuit used to model data in four-electrode setup; (b) the circuit used to model data in two-electrode setup. An additional element $R_3|C_3$ is necessary in the two-electrode setup in which a higher frequency range is possible (up to 40 MHz) (14).

Tabela 3 /Table 3

Parametry najlepszego dopasowania impedancji w oparciu o wyrażenia [9] (model 1) i [10] (model 2) do wyników pomiarów w konfiguracji cztero-elektrodowej i dwu-elektrodowej. Parametry C_3 , R_3 oraz α_3 są zdefiniowane tylko w modelu 3 (14).

Best fitting parameter values obtained by fitting impedance expressions (model 1) and (model 2) to measured data in four- and two-electrode setups. Parameters C_3 , R_3 , and α_3 are defined only in model 2 (14).

	R_e (Ω)	C_1 (pF)	R_1 (Ω)	C_2 (pF)	R_2 (Ω)	C_3 (μ F)	R_3 (Ω)	α_1	α_2	α_3
model 1	1592	103	7330,0	2,1	7330	—	—	0,79	0,35	—
model 2	114,9	28,6	6188,0	24,14	2320,7	2,5	1217,7	1,0	0,67	0,36

wali, że zasadniczy wkład do impedancji próbki był zatem poza mierzalnym zakresem częstotliwości, i aby ten wkład zmierzyć należało użyć konfiguracji z dwoma elektrodami oraz modelowe równania [9] rozszerzyć.

Granica faz zaczyn/roztwór, jak każda taka granica, charakteryzuje się oporem i pojemnością, które mogą być uwidocznione na widmie impedancyjnym w formie niskoczęstotliwościowego łuku pojemnościowego. Tak więc, właściwy obwód zastępczy musi zawierać ten wkład, reprezentowany na Rys. 2(b) jako $R_3|C_3$. Wyrażenie na całkowitą impedancję dla takiego modelu jest dane przez

$$Z(\omega) = R_e + \frac{Z_1 \cdot Z_2}{Z_1 + Z_2} + \frac{R_3}{1 + (i\omega R_3 C_3)^{\alpha_3}}, \quad [10]$$

gdzie wzory na Z_1 oraz Z_2 dane są takie same jak w [9]. Zastosowanie tego rozszerzonego modelu do impedancji daje wyniki (Tabela 3 – wiersz drugi), które dobrze korespondują z oczekiwaną przewodnością elektrolitu (R_e), a także wartością stałej dielektrycznej $\epsilon = 65$.

Po ustaleniu właściwego modelu i konfiguracji doświadczalnej do opisu pomiarów impedancyjnych dla próbek betonowych, Díaz *et al.* byli w stanie obliczyć współczynnik dyfuzji chlorków, gdyż jest on bezpośrednio związany z ruchem jonów w strukturze otwartych porów w betonie (nie używali parametru Warburga – σ). Ruch ten może być kwantyfikowany w ich modelu przez parametr R_1 , który jest opornością roztworu w porach (por. Rys. 2(b) i równanie [10]). Opór próbki, R_1 jest związany z opornością właściwą następująco (3):

$$R_1 = \rho \frac{\ell}{A}, \quad [11]$$

gdzie ℓ jest grubością próbki. Iloraz $a = \ell / A$ jest stałą celki pomiarowej (w omawianej pracy $a = 1/5 \text{ cm}^{-1}$), stąd $\rho = R_1/a$. Z drugiej strony przewodność próbki (odwrotność oporności) związana jest z całkowitą ruchliwością jonową wzorem

$$\frac{1}{\rho} = F \sum_i |z_i| u_i c_i, \quad [12]$$

gdzie z_i jest liczbą ładunkową i -tego jonu, u_i jest jego ruchliwością, a c_i jego stężeniem. Ruchliwość jonu jest bezpośrednio powiązana ze współczynnikiem dyfuzji D_i , relacją Einsteina–Smoluchowskiego (3):

The interface mortar/solution, as every interface, has resistive and capacitive behaviour that can appear in the impedance spectrum in the form of a low frequency capacitive arc. Thus the full equivalent circuit must include this contribution, represented in Fig. 2(b) by $R_3|C_3$. The expression of the total impedance of the model is now given by:

$$Z(\omega) = R_e + \frac{Z_1 \cdot Z_2}{Z_1 + Z_2} + \frac{R_3}{1 + (i\omega R_3 C_3)^{\alpha_3}}, \quad [10]$$

where the expressions for Z_1 and Z_2 are given in [9]. Application of this extended model for impedance gave results (Table 3 – second row) which correspond well to the expected electrolytes conductivity (R_e) and a reasonable value of 65 for the dielectric constant ϵ .

Having established the proper model and experimental setup for impedance measurement on concrete samples Díaz *et al.* were able to calculate the chloride diffusion coefficient because it is directly related to the ionic motion in percolating (i.e. crossing the sample) pores. This motion is quantified in their model by the parameter R_1 which is the resistivity of solution in these pores (cf. Fig. 2(b) and eq. [10]). The resistance R_1 of the sample due to percolated pores is related with resistivity ρ as follows (3):

$$R_1 = \rho \frac{\ell}{A}, \quad [11]$$

where ℓ is the thickness of the sample. The quotient $a = \ell / A$ is sample's cell constant (e.g. $1/5 \text{ cm}^{-1}$ in their paper), hence $\rho = R_1/a$. On the other hand the conductivity of the sample (inverse of resistivity) is due to the total ionic mobility, according to

$$\frac{1}{\rho} = F \sum_i |z_i| u_i c_i, \quad [12]$$

where z_i corresponds to the charge of ion i , u_i is the ionic mobility and c_i is the ion concentration. Ionic mobility is directly related to diffusion coefficient D_i through the Einstein–Smoluchowski equation (3):

$$u_i = \frac{|z_i| e}{kT} D_i = \frac{|z_i| F}{RT} D_i. \quad [13]$$

In order to obtain D_{Cl^-} , the following simplification was postulated: if sample's pores are filled with high concentration NaCl solution, than the contribution to conductivity (eq. [12]) of the intrinsic ions

$$u_i = \frac{|z_i| e}{kT} D_i = \frac{|z_i| F}{RT} D_i. \quad [13]$$

Aby otrzymać D_{Cl^-} , przyjęto uproszczenie, że wkład do przewodnictwa (rów. [12]) innych jonów obecnych w zaczynie (OH^- , Ca^{2+} , K^+ , ...) może być pominięty. Tak więc przewodnictwo jest określone tylko przez elektrolit binarny typu 1:1 (NaCl), i równanie [12] przyjmuje wtedy zredukowaną postać

$$\frac{1}{\rho} = F(|z_{Na^+}| c_{Na^+} u_{Na^+} + |z_{Cl^-}| c_{Cl^-} u_{Cl^-}) = F(c_{Na^+} u_{Na^+} + c_{Cl^-} u_{Cl^-}) = F c_{Cl^-} (u_{Na^+} + u_{Cl^-}). \quad [14]$$

Teraz, aby wyznaczyć współczynnik dyfuzji chlorków, należy jeszcze wyznaczyć stosunek np. u_{Na^+}/u_{Cl^-} , aby zróżnicować wkłady jonów Na^+ i Cl^- do całkowitego przewodnictwa [14]. Można to osiągnąć w oparciu o potencjał dyfuzyjny, $\Delta\phi_{LJP}$, który dla elektrolitu 1:1 wyraża się wzorem

$$\Delta\phi_{LJP} = \frac{u_+ - u_-}{u_+ + u_-} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}, \quad [15]$$

gdzie a_1 , a_2 to aktywności jonów po jednej i drugiej stronie kontaktu.

Potencjał dyfuzyjny zmierzony przez Díaz *et al.* (11,6 mV) umożliwił im wyznaczenie wartości stosunku ruchliwości jonów Na^+ i Cl^- w zaczynie: $u_{Na^+}/u_{Cl^-} = 0,639$, która jest bliska wartości dla roztworów idealnych (0,656), (3 str. 68).

Gdy znany jest stosunek u_{Na^+}/u_{Cl^-} , to ze wzorów [13] i [14] otrzymujemy wyrażenie na współczynnik dyfuzji chlorków

$$D_{Cl^-} = \frac{RT}{F^2} \frac{1}{\rho (1 + u_{Na^+}/u_{Cl^-}) c_{Cl^-}}, \quad [16]$$

gdzie $\rho = R_1/a$, a R_1 jest otrzymane z dopasowania parametrów rów. [9] do danych impedancyjnych. Otrzymane tą drogą współczynniki dyfuzji chlorków wynoszą $2.38 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (dla roztworu rozcieńczonego) oraz $2.51 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (dla roztworu stężonego). Autorzy wyciągnęli stąd wniosek, że D_{Cl^-} praktycznie nie zależy od stężenia roztworu. (Małe różnice są tłumaczone relatywnie większym wpływem jonów OH^- na transport chlorków w roztworze rozcieńczonym).

Proponowana metoda wyznaczania współczynników dyfuzji chlorków w zaczynach cementowych z pomiarów impedancyjnych daje wartości porównywalne z otrzymanymi metodami tradycyjnymi: migracyjnymi i dyfuzyjnymi. Dużą zaletą tej metody jest szybkość pomiaru. Pozwala ona wyznaczać współczynniki dyfuzji w czasie rzeczywistym, a zatem mierzyć ich zmienność w czasie, gdyż pomiary impedancyjne w wymaganym zakresie częstotliwości są szybkie. Wykonanie pomiaru impedancyjnego w pełnym zakresie częstotliwości pozwala otrzymać nie tylko współczynnik dyfuzji, ale także inne parametry kinetyczne oraz charakteryzujące mikrostrukturę materiału cementowego (16). Gdy chcemy wyznaczyć tylko współczynnik dyfuzji, wystarczy wykonać tylko pojedynczy

present in mortar's pores (OH^- , Ca^{2+} , K^+ ...) can be *neglected*. Thus the conductivity is assumed to be due to 1:1 electrolyte (NaCl), and eq. [12] takes the form

$$\frac{1}{\rho} = F(|z_{Na^+}| c_{Na^+} u_{Na^+} + |z_{Cl^-}| c_{Cl^-} u_{Cl^-}) = F(c_{Na^+} u_{Na^+} + c_{Cl^-} u_{Cl^-}) = F c_{Cl^-} (u_{Na^+} + u_{Cl^-}). \quad [14]$$

Now, only the ratio u_{Na^+}/u_{Cl^-} must be established in order to discriminate both contributions (Na^+ and Cl^-) in the total conductivity. It can be achieved using the concept of liquid junction potential $\Delta\phi_{LJP}$ at steady state which for an 1:1 electrolyte is

$$\Delta\phi_{LJP} = \frac{u_+ - u_-}{u_+ + u_-} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}, \quad [15]$$

where a_1 , a_2 are ionic activities of the 1:1 electrolyte at both sides of the junction.

The liquid junction potential can be measured using a water saturated mortar sample placed between the two-compartments of the permeation cell. Díaz *et al.* based on the measured liquid junction potential established that ratio of mobilities for mortar samples is $u_{Na^+}/u_{Cl^-} = 0.639$, which is close to the value found for ideal solutions (0.656) (3 p. 68).

Once the ratio u_{Na^+}/u_{Cl^-} is known, it is easy to derive from and the following relation:

$$D_{Cl^-} = \frac{RT}{F^2} \frac{1}{\rho (1 + u_{Na^+}/u_{Cl^-}) c_{Cl^-}}, \quad [16]$$

where ρ is given by R_1/a and R_1 is obtained from fitting the impedance data to eq. . The diffusion coefficients obtained by Díaz *et al.* using this method were $2.38 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and $2.51 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, for the diluted and concentrated solution, respectively. They conclude that these results show that D_{Cl^-} is practically independent of the electrolyte concentration. (The small discrepancies are attributed to relatively higher effect of OH^- in the diluted solution).

The proposed impedance method for measuring chloride diffusion coefficients in mortar produces values comparable with those obtained by traditional migration and diffusion techniques. The proposed method allows obtaining real time information of the variation of diffusion coefficient with time because impedance measurements can be automated. The method can be applied as stand-alone technique or superimposed to classical migration or diffusion tests. The full frequency domain impedance spectrum allows obtaining diffusion coefficients and also useful information about sample's microstructure (16). If only diffusion coefficients are required, a single frequency measurement at about 1 kHz (to overcome interface effects) will be enough, provided that the driven electrodes are close enough to minimise electrolyte resistance (14).

pomiar dla częstotliwości ok. 1 KHz. Należy pamiętać jednak, aby elektrody pomiarowe były dostatecznie blisko powierzchni badanego materiału cementowego, żeby zminimalizować wpływ oporności elektrolitu (14).

3. Podsumowanie i wnioski

W literaturze zaproponowano dużą liczbę modeli do przewidywania efektywnego transportu jonów chlorkowych w stężonym zaczynie cementowym, samym zaczynie czy betonie. Wszystkie one używają kilku powiązanych parametrów (różne rodzaje współczynników dyfuzji, ruchliwości jonowe, współczynniki migracji) do liczbowego scharakteryzowania szybkości transportu jonów chlorkowych.

Metody wyznaczania współczynników dyfuzji jonów chlorkowych w materiałach cementowych można podzielić na stacjonarne i niestacjonarne. W każdej z tych grup można wyróżnić metody dyfuzyjne i metody wykorzystujące przyspieszony transport jonów chlorkowych poprzez zastosowanie pola elektrycznego (metody migracyjne), co pozwala istotnie skrócić czas pomiarów. Specjalnym rodzajem metody dyfuzyjnej jest technika wykorzystująca czas opóźnienia. Metoda czasu opóźnienia ma także swój odpowiednik w testach migracyjnych.

Stosunkowo nową metodą wyznaczania współczynników dyfuzji chlorków w zaczynach cementowych jest metoda oparta na pomiarach elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Pozwala ona wyznaczać współczynniki dyfuzji w czasie rzeczywistym, a zatem mierzyć ich zmienność w czasie. Wykonanie pomiaru impedancyjnego w pełnym zakresie częstotliwości pozwala otrzymać nie tylko współczynnik dyfuzji, ale także inne parametry kinetyczne i charakteryzujące mikrostrukturę materiału cementowego (16).

Najbardziej rozpowszechnione metody opierają się na standardowych komorach dyfuzyjnych, w których mierzy się współczynnik dyfuzji soli. Podobne układy doświadczalne, zaopatrzone dodatkowo w elektrody, do których przykładą się stałe napięcie, używa się w testach migracyjnych. W tym przypadku mierzy się ruchliwość jonową. Może ona być wykorzystana do obliczenia współczynnika dyfuzji dzięki relacji Einsteina–Smoluchowskiego (należy jednak pamiętać, że ściśle związek ten jest prawdziwy dla elektrolitów rozcieńczonych). Tak więc różne wartości współczynników można znaleźć w pracach, co jest związane z różnicami w metodologii, ale liniowa korelacja pomiędzy współczynnikiem dyfuzji chlorków i jego ruchliwością w materiałach cementowych była raportowana w literaturze (17).

Powszechnie wiadomo (18), że transport jonów w nasyconych zaczynach cementowych zależy od wielu procesów, mechanizmy które nie zostały ujęte w znanych modelach makroskopowych, włączając w to najbardziej ogólny model Nernsta–Plancka–Poissona. Anomalie stąd wynikające były już obserwowane przez Goto i Roya (19) w 1981 roku i od tego czasu były raportowane przez innych badaczy (19,20). Zazwyczaj anomalie takie objawiają się tym, że niektóre jony mają zbyt małe wartości efektywnego współczynnika

3. Summary and Conclusions

A large number of models have been proposed in the literature to predict effective rate of transport of chloride ions in hardened cement paste, mortar and concrete. All of them use several related parameters (various types of diffusion coefficients, mobilities, migration coefficients) to quantify the rate of transport.

Methods for establishing the diffusion coefficient of chloride ions in concrete based materials can be divided into stationary and non-stationary methods. In both of these groups, there are methods based on natural diffusion and methods where chloride ions are accelerated by imposing the electrical field (migration methods) which allows to shorten appreciably the time of measurement. A specialized variant of a diffusion method uses an effect of the lag-time and there is growing interest in electrical methods based on electrochemical impedance spectroscopy. The lag-time method has also its version with the applied electric field.

A relatively new method is based on the electrochemical impedance measurements. It allows to determine the diffusion coefficient in real-time, and in consequence to quantify its variation over time. If the impedance experiment is carried out in full frequency range it will produce not only the diffusion coefficient but also other kinetic and microstructure parameters of mortar (16).

The most prevalent methods are based on standard diffusion cells where basically salt-diffusion coefficient is measured or the similar migration cells tests with voltage applied where the ionic mobility is measured. This can be translated to diffusion coefficient via the Einstein–Smoluchowski relation (but one has to keep in mind that its strict applicability is restricted to dilute electrolytes). Thus differences can be found in the numerical values of the coefficients depending on the methodology used but there is ample of evidence that they are linearly correlated (17).

It is well known (18) that the transport of ions through saturated cement pastes is affected by a number of non-standard phenomena, i.e. mechanisms that cannot be accounted for by any known macroscopic model, including the NPP equations. Such anomalies were already observed by Goto and Roy (19) in 1981 and have since been effectively demonstrated by other researchers (19,20). Typically, the anomaly consists of a certain ionic species having a much lower effective diffusivity, than would be expected. This is often attributed to the influence of electric double layers, an effect that becomes more dominant as the average pore size decreases. However, regardless of the physical mechanisms responsible for this unexpected behaviour, it seems reasonable to initiate the investigations of possible microscopic second-order effects from the most complete macroscopic models available (18).

In concrete which is a porous system of combined solid (cementitious phase, aggregates) and liquid (electrolytic solution phase), the properties of the chloride containing solution, the interaction between the solution and the solid phase, and the morphology of the material affect the chloride transport in multiple ways:

dyfuzji. Zjawisko to często jest przypisywane efektom podwójnej warstwy elektrycznej, której wpływ staje się znaczący, gdy średnica średnica porów jest mała. Niezależnie od tego, jakie są fizyczne przyczyny tych zachowań, wydaje się rozsądne oczekiwać, że w przyszłości uwaga badaczy będzie w coraz większym stopniu koncentrować się na efektach drugiego rzędu, wyjaśnianych w oparciu o modele mikroskopowe połączone z najbardziej rozwiniętymi modelami makroskopowymi (18).

W betonie, który jest układem porowatym, łączącym fazy stałe (fazy cementowe, kruszywo) z ciekłymi (roztwór elektrolitu w porach), właściwości roztworu chlorków, interakcje pomiędzy roztworem a fazą stałą, a także morfologia materiału wpływają na transport chlorków w złożony sposób:

1) Wpływ oddziaływań jonowych na potencjał chemiczny, którego gradient jest bodźcem wywołującym dyfuzję. To powoduje, że efekty termodynamiczne układów nieidealnych w postaci współczynników aktywności powinny być brane pod uwagę (zwłaszcza w roztworach stężonych) (22).

2) Wpływ na wędrówkę jonów pochodzący od elektrycznej warstwy podwójnej na granicy faza stała/roztwór oraz wpływ chmury jonowej otaczającej dyfundujące jony chlorkowe (2,24).

3) Wpływ efektów geometrycznych i statystycznych rozkładu systemu porów na makroskopowo mierzalne strumienie i w konsekwencji współczynniki dyfuzji (25,26).

Przegląd literatury pokazuje, że powszechnie w opisie współczynników dyfuzji chlorków stosuje się rozróżnienie na współczynnik efektywny i współczynnik pozorny. Niestety, nie zawsze rozróżnienie to jest rozumiane tak samo przez różnych autorów, także niektóre prace – aby uniknąć niejednoznaczności – stosują jeszcze inną nomenklaturę: D_s – współczynnik w stanie stacjonarnym oraz D_{ns} – współczynnik w stanie niestacjonarnym (27). W tym miejscu chcielibyśmy podkreślić, że precyzyjne rozróżnienie wynika z definicji (31). Współczynnik efektywny D_{eff} jest własnością materiałową, podczas gdy współczynnik pozorny D_{app} nie jest ściśle rzecz biorąc w ogóle współczynnikiem dyfuzji, gdyż uwzględnia on także wpływ reakcji chemicznych (przede wszystkim – sorpcji/wiązania) na transport. Procesy te zależą oczywiście od czasu i aktualnego stężenia chlorków (wolnych i związanych), co powoduje, że parametr ten jest funkcją czasu. Oba te współczynniki są proporcjonalne tylko wtedy, gdy izoterma wiązania chlorków jest liniowa i proces jest stacjonarny. Jak zostało to pokazane w pracy (28), przy otrzymywaniu D_{app} w standardowych metodach przez dopasowanie wyników doświadczalnych niejawnie zakłada się, że jest on niezależny o czasu lub przyjmuje się niejawnie liniową izotermę wiązania, co w efekcie oznacza, że „nie jest to chwilowy współczynnik dyfuzji w danej chwili czasu, ale zwiera on pewien rodzaj uśrednienia”.

Uważamy, że najlepszym sposobem opisu zjawiska transportu chlorków w betonie w stanie niestacjonarnym na poziomie makroskopowym jest wykorzystanie członów reakcyjnych z odpowiednio wybranych izotermami wiązania/sorpcji, uwzględnienie wielu

1) Influence on chemical potential and diffusing driving force arising from the effect of ionic interaction. This raises the issue of thermodynamic non-ideality and the necessity of using activity coefficients (especially in concentrated systems) (22).

2) Effect on the chloride drift from the interaction between the electrical double layer on the solid surface and the ionic clouds surrounding the diffusing chloride ions (23,24).

3) Influence of geometrical factors and statistical distribution of pores on the macroscopically measured fluxes and in consequence – diffusivities (25,26).

The literature survey shows also that description of the chloride diffusivity in cement materials commonly uses the distinction between effective and apparent diffusion coefficient. However, it seems that not always the meaning of this distinction is the same by different authors, thus to avoid confusion some even propose a different nomenclature, e.g. D_s = stationary (steady) and D_{ns} = non-stationary diffusion coefficient, respectively (27). Here, we would like to stress that the precise difference is contained in definitions (31), and that the effective diffusion coefficient D_{eff} is a material property whereas the apparent diffusion coefficient D_{app} is not strictly speaking a diffusion coefficient as it also takes into account the impact of the chloride reactions (mainly sorption/binding) on the transport. These reactive processes depend of course on time and the actual concentration of chloride (free and bound) rendering the apparent diffusion coefficient a time dependent quantity. As is evidenced, the apparent coefficient is constant and proportional to D_{eff} only if the linear binding isotherm is valid or the process is stationary. As was pointed out in a recent review (28), D_{app} obtained in standard tests/methods by fitting to experimental results implicitly assumes its time constancy or linear binding, and in fact “it is not the instantaneous diffusion coefficient at a given exposure time but reflects a kind of an average effect at that time”.

Hence, in our opinion, the best way to describe the transport process of chloride in concrete in the non-steady regime at macroscopic level is by using the reaction terms with properly selected binding/sorption isotherms, taking into account other species present in pore solution and their electrostatic interaction and to simulate such multicomponent system (Nernst–Planck–Poisson with reactions). The first step in this direction was recently adopted by Spiesz *et al.* (29,30) and produced three parameters (D_{eff} , K_b , n) describing non-steady transport. However, their work does not consider multiple ionic species and electrostatic interactions.

Although the domain is an active field of research, as is evidence in the bibliography to this paper, and many issues have to be still elucidated (including quantification of membrane effects of concrete, time dependence of chloride binding and dissolution of bound chloride, the transition from micro- to macrostructure) one has to bear in mind that well established physical and chemical laws with appropriate boundary conditions can and will be used to model chloride transport in concrete both with and without application of an electric field.

jonów i ich oddziaływań elektrostatycznych i badanie takiego wieloskładnikowego układu (zatem model Nernsta–Plancka–Poissona z reakcjami). Częściowo w tym kierunku idą ostatnio opublikowane prace Spiesza *i in.* (29,30), w których wprowadzono i wyznaczono parametry (D_{eff} , K_b , n) opisujące niestacjonarny transport. Brak jednak w tych pracach uwzględnienia wpływu innych jonów i oddziaływań elektrostatycznych.

Pomimo tego, że tematyka opisana w tej mini serii jest aktywną dziedziną badawczą, co jest widoczne w bibliografii dołączonej do tego przeglądu, to wciąż wiele zjawisk czeka na lepsze wyjaśnienie (włączając w to efekty membranowe/warstwy podwójnej, zależności reakcyjne wiązania i rozpuszczania związanych chlorków, przejście od opisu mikro do makrostruktury). Wymaga to właściwego doboru praw fizycznych i chemicznych, odpowiednich warunków brzegowych w modelowaniu transportu chlorków w betonie zarówno w metodach dyfuzyjnych, z udziałem pola elektrycznego, jak i metodach impedancyjnych.

4. Podziękowania

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

Literatura / References

1. D.D. Macdonald, Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta* 51 (2006), 1376–1388.
2. A. Quarteroni, R. Sacco, F. Saleri, *Numerical Mathematics*, Springer [Texts in Applied Mathematics 37], (2000).
3. A.J. Bard, A.F. Faulkner, *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, 2nd edition, Wiley, 2001.
4. M. Cabeza, P. Merino, A. Mirind, X.R. Nóvoa, I. Sánchez, Impedance spectroscopy study of hardened Portland cement pastes, *Cement Concrete Res.* 32 (2002) 881–891.
5. W.J. McCarter, R. Brousseau, The A.C. response of hardened cement paste, *Cement Concrete Res.* 20 (1990) 891–900.
6. Ping Gu, Ping Xie, J.J. Beaudoin, R. Brousseau, A.C. impedance spectroscopy (I) : A new equivalent circuit model for hydrated Portland cement paste, *Cement Concrete Res.* 22 (1992) 833–840.
7. P. Xie, P. Gu, Z. Xu, J.J. Beaudoin, A rationalized a.c. impedance model for micro-structural characterization of hydrating cement systems, *Cement Concrete Res.* 23 (1993) 359–367.
8. V.S. Ramachandran, J.J. Beaudoin, Study of early hydration of high alumina cement containing phosphoric acid by impedance spectroscopy, *J. Mater. Sci. Lett.* 14 (1995) 503–505.
9. Z. Liu, J.J. Beaudoin, An assessment of the relative permeability of cement systems using AC impedance techniques, *Cement Concrete Res.* 29 (1999) 1085–1090.
10. W.J. McCarter, S. Garvin, N. Bouzid, Impedance measurements on cement paste, *J. Mater. Sci. Lett.* 7 (1988), 1056–1057.
11. C.A. Scuderi, T.O. Mason, H.M. Jennings, Impedance spectra of hydrating cement pastes, *J. Mater. Sci.* 26 (1991), 349–353.

4. Acknowledgements

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

12. M. Shi, Z. Chen, J. Sun, Determination of chloride diffusivity in concrete by AC impedance spectroscopy, *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 1111–1115. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884699000794>
13. R. Vedalakshmi, V. Saraswathy, Ha-Won Song, N. Palaniswamy, Determination of diffusion coefficient of chloride in concrete using Warburg diffusion coefficient, *Corr. Sci.* 51 (2009), 1299–1307.
14. B. Díaz, X. R. Nóvoa, M. C. Pérez, Study of the chloride diffusion in mortar: A new method of determining diffusion coefficients based on impedance measurements, *Cement and Concrete Composites* 28 (2006) 237–245. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946506000163>
15. M. Cabeza, M. Keddad, X.R. Nóvoa, I. Sánchez, H. Takenouti, Impedance spectroscopy to characterize the pore structure during the hardening process of portland cement paste, *Electrochim Acta* 51 (2006), 1831–41.
16. G. Song, Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000), 1723–1730.
17. C.C. Yang, L.C. Wang, *Materials Chemistry and Physics* 85 (2004) 266
18. K. Krabbenhøft, J. Krabbenhøft, Application of the Poisson–Nernst–Planck equations to the migration test, *Cem. Concr. Res.*, 38 (2008) 77–88.
19. S. Goto, D.M. Roy, Diffusion of ions through hardened cement pastes, *Cement and Concrete Research* 11 (1981) 751–757.
20. S.W. Yu, C.L. Page, Diffusion in cementitious materials: 1. Comparative study of chloride and oxygen diffusion in hydrated cement pastes, *Cement and Concrete Research* 21 (1991) 581–588.
21. V.T. Ngala, C.L. Page, L.J. Parrott, S.W. Yu, Diffusion in cementitious materials: II. Further investigations of chloride and oxygen diffusion in well-cured OPC and OPC/30%PFA pastes, *Cement and Concrete Research* 25 (1995) 819–826.
22. L. Tang, Concentration dependence of diffusion and migration of chloride ions Part 1. Theoretical considerations, *Cem. Concr. Res.* 29, (1999), 1463–1468.
23. T. Zhang, O.E. GjØrv, *Cem. Concr. Res.* 24 (1994) 1534–1548.
24. J. Arnold, D.S. Kosson, A. Garrabrants, J.C.L. Meeussen, H.A. van der Sloot, Solution of the nonlinear Poisson–Boltzmann equation: Application to ionic diffusion in cementitious materials, *Cem. Concr. Res.* 44 (2013), 8–17.
25. A. Atkinson, A.K. Nickerson, The diffusion of ions through water-saturated cement, *J. Mater. Sci.* 19 (1984), 3068–3078.
26. L. Shen, Z. Chen, Critical review of the impact of tortuosity on diffusion, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007), 3748–3755.
27. 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 (2001), 1411–1420.
28. R.A. Patel, Q.T. Phung, S.C. Seetharam, 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 (2016), 52–72.
29. P. Spiesz, H.J.H. Brouwers, The apparent and effective chloride migration coefficients obtained in migration tests, *Cem. Concr. Res.* 48 (2013), 116–127.
30. 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 (2012), 293–304.
31. K. Szyszkiewicz, J. J. Jasielec, A. Królikowska, R. Filipek, Determination of Chloride Diffusion Coefficient in Cement-Based Materials – A Review of Experimental and Modeling Methods: Part I – Diffusion Methods, *Cement-Wapno-Beton*, 1 (2017) 52–67.
32. D. Franceschetti, J. Ross Macdonald, Electrode kinetics, equivalent circuits, and system characterization: small-signal conditions, *J. Electroanal. Chem.*, 82 (1977) 271–301.
33. G. Song, Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete, *Cem. Concr. Res.*, 30 (2000), 1723–1730.
34. Andrzej Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer 2014.