

## Analiza sulfatne korozije cementa u betonu poboljšanim matematičkim modelom

Saša Miletić, dipl.inž.<sup>1)</sup>  
 Dr Marina Ilić, dipl.inž.<sup>2)</sup>  
 Dr Radomir Folić, dipl.inž.<sup>3)</sup>  
 Dr Mirjana Đurić, dipl.inž.<sup>4)</sup>  
 Dr Slobodan Otović, dipl.inž.<sup>5)</sup>

Data je kritička analiza jednačine koja predviđa i proračunava progres degradacije različitih građevinskih materijala, a koju su nedavno predložili Matsufuji i dr. Predložen je poboljšan matematički model, usmeren ka modeliranju sulfatne korozije. Sprovedeni su eksperimenti na dva uzorka portland cementa i dva uzorka portland cementa sa dodatkom 30 % letećeg pepela. Uzorci su potopljeni u 10 % rastvor  $(NH_4)_2SO_4$  i merena je koncentracija  $SO_4^{2-}$  jona u oba sistema, u rastvoru i u materijalu. Sadržaj vezanih  $SO_4^{2-}$  jona je predložen kao parametar koji kvantifikuje degradaciju cementa. Primenom dobijenih podataka definisani su matematički modeli koji opisuju sulfatnu koroziju četiri ispitivana uzorka. Modeli su primenjeni za analizu ponašanja uzoraka sa i bez pepela.

*Ključne reči:* Korozija betona, sulfatna korozija, matematičko modeliranje.

### Uvod

DEGRADACIJA betona je ozbiljan problem uzrokovan brojnim paralelnim i/ili posledičnim hemijskim reakcijama i odnosnim fizičkim promenama. "Sulfatna korozija" podrazumeva dejstvo agresivnih  $SO_4^{2-}$  jona iz okoline na materijal. Odgovor betona na ovakvu agresiju zavisi od njegovog sastava i strukture. Kao rezultat agresije mogu da se pojave određena jedinjenja nepoželjna iz različitih razloga [1-4] (gips ili anhidrit, etringit, kalcijumsilikat, sulfat karbonat, hidrat – taumzit i dr.). Novostvorena jedinjenja mogu izazvati dalje hemijske reakcije i/ili se mogu rastvarati izazivajući degradaciju betona, a mogu izazvati i promenu zapremine sistema što uzrokuje pojave manjih ili većih pukotina usled generisanih deformacionih napona.

Opisivanje degradacionih procesa adekvatnim matematičkim modelom je korisno za istraživanje fenomena [5]. Matematički modeli primenjeni na analogne sisteme omogućavaju generalizaciju. Jednom definisan matematički model može da bude primenjen za numeričke simulacije odgovora materijala na brojne uslove okoline. Rezultati takvih simulacija mogu takodje da se upotrebe i za optimizaciju. Na primer, mogu da se dobiju sugestije o količinama pojedinih sirovina u slučaju proizvoda koji se dobijaju mešanjem (npr. beton).

Formulisanje rigoroznih matematičkih modela zahteva pouzdano poznavanje mehanizama propadanja betona koji

su nekad samo slučajni. Često se prihvataju razne pretpostavke, pojednostavljenja i idealizacije što vodi aproksimativnim modelima. Tipični primeri su modeli definisani statističkom obradom izmerenih podataka. Neophodan izvor informacija je eksperiment koji simulira degradaciju [6,8]. Kvantifikacija procesa degradacije se sprovodi primenom brojnih eksperimentalnih tehnika i metoda. Za sulfatnu koroziju koristi se klasična hemijska analiza u određivanju koncentracije  $SO_4^{2-}$  jona u rastvoru. Osim toga, pogodne su i metode za karakterizaciju gotovih proizvoda, npr. metoda za određivanje savojne čvrstoće može da izrazi suštinsku informaciju, kada se komparativno primeni na korodirane i nekorodirane uzorke.

Rad je doprinos matematičkom modeliranju sulfatne korozije betona na bazi portland cementa. U njemu se takodje analizira ponašanje četiri odabrana uzorka primenom predloženog modela.

### Model Matsufuji, Koyama i Harad

Matsufuji i dr. [7] su predložili jednačinu kojom se može predvideti i izračunati progres degradacije za razne građevinske materijale. Oni su usvojili da degradacija počinje na površini kontakta sa okolinom, kada faktori okoline ( $p_f$ ) prodiru u materijal ili na neki drugi način utiču na njega. Stoga je površina sistema prekrivena raspadnutim delovima – proizvodima degradacije (sl.1). Površina između

<sup>1)</sup> Institut ITNMS, 11000 Beograd, Bul.Franše D'Eperea 86

<sup>2)</sup> Tehnološko-metalurški fakultet, 11000 Beograd, Karnegijeva 4

<sup>3)</sup> Fakultet tehničkih nauka, 21000 Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 6

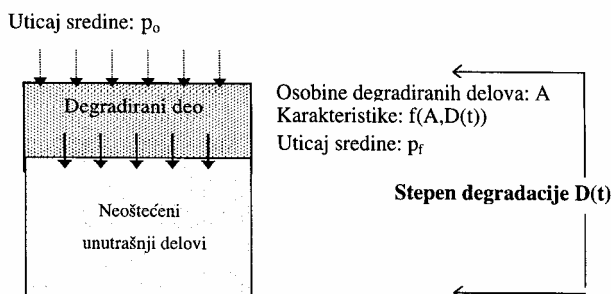
<sup>4)</sup> Tehnološki fakultet, 21000 Novi Sad, Bul. cara Lazara 1

<sup>5)</sup> Institut IMS, 11000 Beograd, Bul. vojvode Mišića 43

raspadnutih i unutrašnjih neoštećenih delova je izložena i uticaju faktora okoline sa spoljašnje površine ( $p_o$ ) i osobinama raspadnutih delova između  $p_o$  i  $p_f$ :

$$p_f = p_o + f(A, D(t)) \quad (1)$$

gde su:  $f(A, D(t))$  - funkcija dve promenljive;  $A$ - osobina raspadnutog dela i  $D(t)$ - stepen degradacije.



Slika 1. Nastanak degradacije i relevantni faktori

Može da se usvoji da je brzina degradacije ( $dD(t)/dt$ ) proporcionalna  $p_f$ :

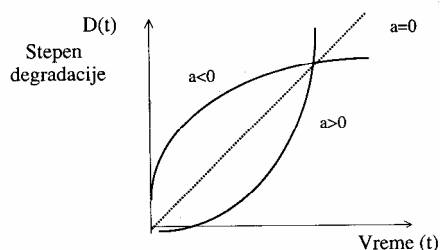
$$\frac{dD(t)}{dt} = k p_f = k [p_o + f(A, D(t))] = b + aD(t) \quad (2)$$

Ovo je opšti kinetički model sa konstantama:  $a$  i  $b$ . Konstante predstavljaju uticaj raspadnutih delova ( $a$ ) i uticaj okoline ( $b$ ). Model se rešava analitički i daje sledeća rešenja:

$$\frac{dD(t)}{dt} = b + aD(t) \Rightarrow \begin{cases} a = 0 & D(t) = bt \\ a \neq 0 & D(t) = (b/a)[\exp(at) - 1] \end{cases} \quad (3)$$

Prema rešenjima (3), propadanje svih građevinskih materijala se može svrstati u tri grupe (sl.2).

- **linearni tip** ( $a=0$ ). Kada je  $a=0$ , u jednačini (3), degradirani deo ne zavisi od  $p_f$  i može da se konstatuje da je uticaj degradacije na građevinske materijale jednak  $p_o$ . To je najjednostavniji model za izračunavanje (npr. propadanje betonskog poda usled udarnih opterećenja) jer u tom slučaju brzina degradacije ne zavisi od trenutnog stanja degradacije.
- **usporavajući tip** ( $a<0$ ). Kada je  $a<0$ , brzina degradacije zavisi od trenutnog stepena degradacije i opada postepeno. Degradirani deo ima ulogu zaštitnog sloja i usporava dejstvo spoljašnje agresije na nedeogradirani deo. Brzina degradacije veća je na početku, a vremenom se smanjuje težeći nuli. Ova degradacija je tipična za karbonatizaciju i deformaciju betona.



Slika 2. Tri tipa degradacije [7]

- **ubrjavajući tip** ( $a>0$ ). Kada je  $a>0$ , brzina degradacije zavisi od trenutnog stepena degradacije. Tokom vremena stepen degradacije se povećava, a brzina degradacije

stalno raste, (npr. propadanje betona usled dejstva mraza).

### Modifikacija modela Matsufuji

Model Matsufuji i saradnika izgleda idealizovan. Autori modela su usvojili dve pretpostavke: da faktori okoline imaju konstantan intenzitet i da karakteristike raspadnutih (degradiranih) delova ne zavise od vremena. Pretpostavke su netačne kada se razmatra degradacija usled uticaja atmosfere. Model Matsufuji mora da se modifikuje na sledeći način:

$$\frac{dD(t)}{dt} = b(t) + a(t)D(t) \quad (4)$$

Očigledno je da se prvobitni parametri ( $a$  i  $b$ ) moraju da zamene vremenskim funkcijama ( $a(t)$  i  $b(t)$ ), koje treba da se definišu za svaki pojedinačni slučaj.

### Matematičko modeliranje sulfatne koroziije

Modifikovani model (4) je eksperimentalno primenjen za modeliranje sulfatne koroziije na nekoliko uzoraka cementa i određene su najbolje moguće  $a(t)$  i  $b(t)$  funkcije. Modifikovani model je primenjen u komparativnoj analizi procesa degradacije ispitivanih uzoraka.

Postupak za određivanje modifikovanog modela je sledeći:

1. eksperimentalni podaci, koji se odnose na promenu koncentracije  $SO_4^{2-}$  jona u okolnom rastvoru, upotrebljeni su za definisanje matematičkog modela ponašanja u rastvoru ( $y_b$ ), što se može uraditi primenom metode regresione analize, tj. izborom adekvatnog tipa korelacije i definisanjem parametara korelacije.

Tip korelacije (gde je vreme nezavisno promenljiva) može da bude polinom adekvatnog reda, kao što je:

$$y_b = b_1 + b_2 t + b_3 t^2 + \dots \quad (5)$$

ili veoma često neka od eksponencijalnih opadajućih funkcija, kao što je:

$$y_b = b_1 + b_2 \exp\left(\frac{-t}{b_3}\right) + b_4 \exp\left(\frac{-t}{b_5}\right) + \dots \quad (6)$$

Posle izbora tipa korelacije, parametri ( $b_i$ ,  $i=1, n$ ) su određeni obradom eksperimentalnih podataka.

2. Definisan je parametar zavisian od vremena ( $b(t)$ ) modifikovane diferencijalne jednačine koja je proporcionalna funkciji  $y_b$ :

$$b(t) = c y_b \quad (7)$$

gde je  $c$  konstanta. Matematički je opisan uticaj okoline na uzorke potopljene u agresivni rastvor.

3. Određeni su  $c$  i  $a$  ( $a_i$ ,  $i=1, n$ ), parametri u modelu:

$$\frac{dD(t)}{dt} \approx \frac{\Delta D}{\Delta t} = c y_b + (a_1 + a_2 t + a_3 t^2 + \dots) D(t) \quad (8)$$

upotrebom eksperimentalnih podataka. Stepenn degradacije se uzima za eksperimentalne podatke, a izražen je kao koncentracija  $SO_4^{2-}$  jona koji reaguju sa materijalom. Izvod ( $dD/dt$ ) je numerički određen primenom baze podataka i inkrementom vremena u skladu sa eksperimentima.

Jednačina (4) je teška za analitičko rešavanje, čak i u slučajevima kada su funkcije  $a(t)$  i  $b(t)$  izuzetno

jednostavne. Tako je predložen numerički postupak korišćen u rešavanje problema sulfatne korozije.

### Baza podataka dobijena merenjem i proračunima

Neophodni podaci za razvoj modela sulfatne korozije su: koncentracije  $SO_4^{2-}$  jona u okolini i koncentracije  $SO_4^{2-}$  jona utrošenih hemijskim reakcijama koje se javljaju unutar materijala. U stvarnosti, proreagovane količine  $SO_4^{2-}$  jona su jednake razlikama koncentracija u rastvoru u pojedinim inkrementima vremena. Praćene su i promene drugih karakteristika proizvoda nastalih usled sulfatne korozije. U tom smislu su odabrane redukcija mase i pad savojnih čvrstoća. Eksperimenti su tako planirani, da bi se dobile neophodne informacije.

### Eksperimentalni deo

Ispitivani su sledeći uzorci:

- portland cement 1 (PC1),
- portland cement 1 sa dodatkom 30% letećeg pepela (PAC1),
- portland cement 2 (PC2) i
- portland cement 2 sa dodatkom 30% letećeg pepela (PAC2).

Cementi su spravljani od dva klinkera, čiji je potencijalni fazni sastav (izračunat prema ASTM C 150) dat u tabeli 1 [8]. Sadržaj  $C_3A$  komponente u klinkeru 2 je dva puta manji od sadržaja iste komponente u klinkeru 1. Takođe je poznato da hidrati ove komponente lako reaguju sa  $SO_4^{2-}$  jonima dajući ekspanzivna jedinjenja. Sadržaj  $C_3S$  se takođe znatno razlikuje.

Tabela 1. Potencijalni fazni sastav portland cementnog klinkera

Fazni sastav (% mas.)	Portland cement klinker	
	1	2
$C_3S$	57.54	66.98
$C_2S$	13.50	12.72
$C_3A$	13.31	6.60
$C_4AF$	8.67	9.10

Tabela 2. Hemijski sastav portland cementa i letećeg pepela

Hemijski sastav (% mas.)	portland cement				leteći pepeo
	PC1	PC2	PAC1	PAC2	
$SiO_2$	19.67	21.01	14.00	15.64	50.85
$Al_2O_3$	6.95	5.33	6.23	4.88	21.65
$Fe_2O_3$	2.71	2.92	2.67	2.85	11.56
CaO	62.02	63.75	44.67	47.53	6.52
nerastvorlj. ostatak	0.10	0.11	20.18	18.70	76.61
gubitak žarenjem	0.84	0.69	3.03	2.89	5.68
slobodni CaO	0.12	0.35	-	-	-
CaO u $CaCO_3$	0.51	0.45	0.55	0.55	-
CaO u $CaSO_4$	1.40	1.18	1.41	1.08	-
$SO_3$ u $CaSO_4$	2.00	1.69	2.02	1.54	-
$SO_3$	-	-	-	-	0.05
S	-	-	-	-	0.02
MgO	2.22	1.41	2.43	1.21	2.65
alkalije kao $Na_2O$	0.41	0.33	0.38	0.35	0.30
$K_2O$	0.40	0.33	0.22	0.30	0.70

Hemijski sastav čistih cementa, cementa sa dodatkom

pepela i letećeg pepela (određen prema EN 196-2) je dat u tabeli 2 [8]. Leteći pepeo ima visok sadržaj oksida  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  i  $Fe_2O_3$  i nizak sadržaj CaO, MgO, sulfata i alkalnih oksida. Gubitak žarenjem je visok. XRD analiza je pokazala da je pepeo uglavnom amorfan. Kao kristalne faze javljaju se kvarc, feldspat i hematit. Pri razmatranju hemijskog sastava cementa sa mineralnim dodatkom uočen je povećan sadržaj nerastvorljivog ostatka kao i povećan gubitak žarenjem. Slobodni CaO nestaje dodatkom pepela. Cementi PC2 i PAC2 imaju manji sadržaj sulfata i MgO.

Ostatak na situ (EN 196-6), gustina, specifična površina (EN 196-6), vreme vezivanja (EN 196-3) i druge fizičko-hemijske osobine su određene i prikazane u tabeli 3 [8]. Dodatak pepela je uzrokovao porast sledećih količina: ostatka na situ (vezano za finoću samog pepela), specifične površine i vode potrebne za standardnu konzistenciju. Uočeno je da pepeo nije promenio druge karakteristike cementa. Sve vrednosti su (u tabelama 2 i 3) u saglasnosti sa JUS B.C1.011.

Tabela 3. Fizičko-hemijske osobine portland cementa

Fizičko-hemijske osobine	Portland cement			
	PC1	PC2	PAC1	PAC2
ostatak na situ 0.09 mm, % mas.	1.80	2.60	5.20	6.00
gustina, $g/cm^3$	3.14	3.17	2.88	2.85
specifična površina (po Blaineu), $cm^2/g$	3320	3100	3720	3710
vezivanje				
-standardna konzistencija, % mass	25.8	23.8	28	27.5
-početak vezivanja, min	165	165	240	255
-kraj vezivanja, min	225	225	330	360
stalnost zapremine				
-Le Chatelier test, mm	1.0	1.5	1.0	1.0

Određene su i savojne i pritisne čvrstoće cementa (EN 196-1) i prikazane u tabeli 4 [8]. Dodatak pepela nije bitno uticao na čvrstoće cementa do 28 dana.

Tabela 4. Čvrstoće portland cementa

Čvrstoće (MPa)	portland cement			
	PC1	PC2	PAC1	PAC2
savojna:				
-2 dana	4.4	3.7	2.5	2.1
-3 dana	5.3	4.4	3.6	2.9
-7 dana	7.2	7.4	6.2	4.7
-28 dana	8.0	8.9	8.3	8.4
pritisna:				
-2 dana	15.7	13.2	8.8	7.4
-3 dana	19.8	16.0	14.9	10.4
-7 dana	30.2	32.8	24.2	19.4
-28 dana	40.3	50.9	39.5	44.9

Sulfatna korozija cementa je ispitivana prema metodi Koch-Steinegger [6,8]. Uzorci – malterne prizme su pripremljeni standardnim peskom prema DIN 1164 (1958) sa vodocementnim odnosom 0.6. Pre nego što su prizme izložene dejstvu agresivnog rastvora, čuvane su 1 dan u kalupu i 20 dana u vodi. Umesto 4.4 %  $Na_2SO_4$  rastvora, kako je dato u originalnoj Koch-Steinegger metodi, upotrebljen je 10%  $(NH_4)_2SO_4$  rastvor, što je omogućilo intenzivnu agresiju i uspešno simuliranje uslova tipičnih za veoma zagadjenu okolinu. Uzorci su bili potopljeni u

agresivnom rastvoru 9 meseci. Istovremeno, isti broj uzoraka je čuvan u destilovanoj vodi radi poredjenja.

Sprovedena su merenja mase i savojne čvrstoće korodiranih uzoraka i uzoraka iz vode posle 7, 14, 28, 56, 90, 180 i 270 dana. Osim toga, određivana je i koncentracija  $SO_4^{2-}$  jona u rastvoru.

### Kvantifikacija sulfatne korozije

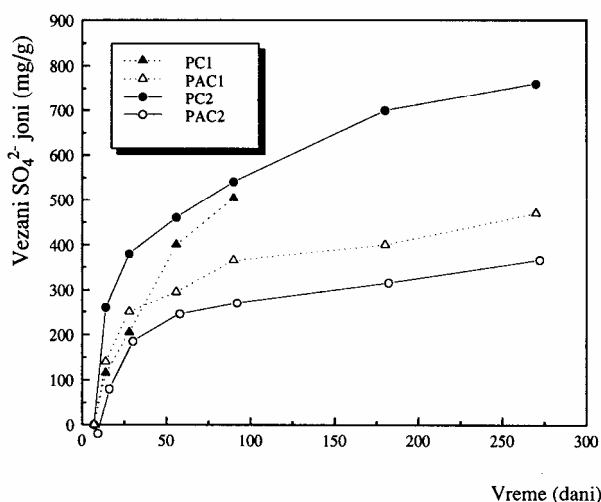
Sledeći parametri kvantifikuju degradaciju cementa: vezani  $SO_4^{2-}$  joni, promena mase i faktor degradacije zasnovan na promeni savojne čvrstoće, što je izraženo jednačinama (9-11):

$$(SO_4^{2-})_{\text{vezani}} [\text{mg/g}] = (SO_4^{2-} \text{ početni} - SO_4^{2-} \text{ trenutni})_{\text{u rastvoru}} \quad (9)$$

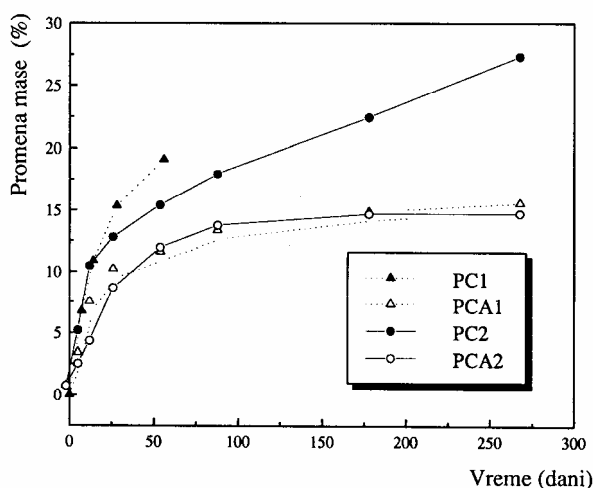
$$\Delta m [\%] = (m_{\text{početno}} - m_{\text{trenutno}}) \cdot 100 / m_{\text{početno}} \quad (10)$$

$$D_{\text{savoj.}} [1] = 1 - \text{savojna čvrstoća korodiranog uzorka} / \text{savojna čvrstoća nekorodiranog uzorka} \quad (11)$$

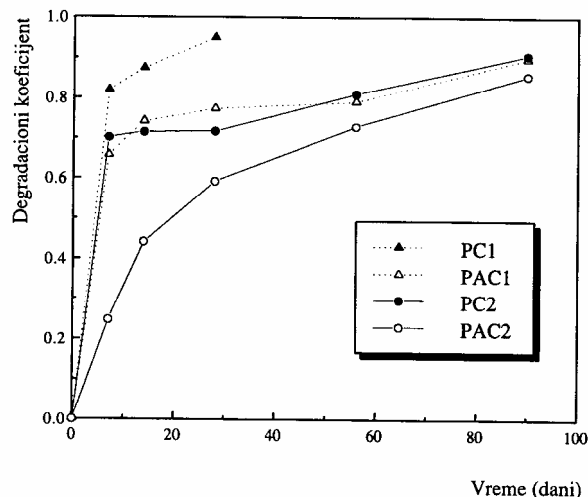
Parametri definisani jednačinama (9-11) su izračunati iz izmerenih vrednosti i prikazani na slikama 3-5.



Slika 3. Eksperimentalne krive za vezane  $SO_4^{2-}$  jone



Slika 4. Eksperimentalne krive za promenu mase



Slika 5. Eksperimentalne krive za koeficijent degradacije

### Matematički modeli sulfatne korozije za ispitivane sisteme

Prema algoritmu predloženom u ovom radu, matematički je opisana sulfatna korozija ispitivanih uzoraka. Zabeležene su interesantne činjenice u primeni napravljenog modela koje se odnose na koroziju uzrokovanu promenljivim uticajem atmosfere i već degradiranim materijalom.

Matematički model je definisan sledećim koracima:

1. Primenom metode regresione analize na eksperimentalne podatke - koncentracije  $SO_4^{2-}$  jona u rastvoru - matematički je opisano ponašanje rastvora u kontaktu sa četiri uzorka (PC1, PC2, PAC1 i PAC2).

Smanjenje  $SO_4^{2-}$  jona u rastvoru koji okružuje uzorke PC1 je sasvim adekvatno opisano polinomom:

$$(y_b)_{PC1} = 1126.6 - 11.51 \cdot t + 0.0583 \cdot t^2 \quad (12)$$

koji je grafički prikazan na sl.6 kao tačkasta linija.

Za ostale tri grupe uzoraka (PC2, PAC1 i PAC2), dve opadajuće vremenske eksponencijalne funkcije su se pokazale upotrebljivim. U slučaju uzorka PCA1, funkcija ima sledeći oblik:

$$(y_b)_{PAC1} = 450 + 420 \cdot \exp\left(\frac{-t}{10}\right) + 350 \cdot \exp\left(\frac{-t}{275.94}\right) \quad (13)$$

Funkcija (13) je grafički prikazana na sl.6 kao tačkasta kriva.

Matematički modeli, koji opisuju ponašanje rastvora u kontaktu sa uzorcima PC2 i PAC2, izraženi su funkcijama:

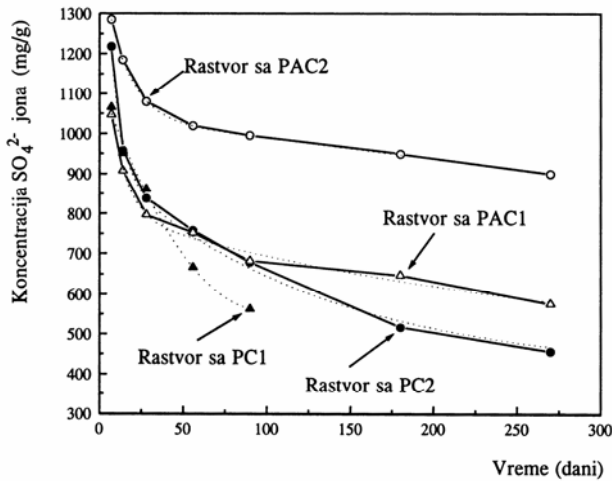
$$(y_b)_{PC2} = 370 + 1340 \cdot \exp\left(\frac{-t}{4.7}\right) + 575 \cdot \exp\left(\frac{-t}{140.2}\right) \quad (14)$$

i

$$(y_b)_{PAC2} = -4460 + 420 \cdot \exp\left(\frac{-t}{14}\right) + 5500 \cdot \exp\left(\frac{-t}{10607.75}\right) \quad (15)$$

Funkcije (14 i 15) su grafički prikazane na sl.6 kao

tačkaste krive.



Slika 6. Porast  $SO_4^{2-}$  jona u rastvoru

2. Posle definisanja  $y_b$  -funkcija izražene su  $b(t)$  funkcije jednačinom (7).
3. Konačno,  $b(t)$  funkcije su zamenjene modifikovanim matematičkim modelom (8) Na ovaj način su dobijene četiri korelacije (16-19):

$$\frac{\Delta D}{\Delta t} = c(1126.6 - 11.51 \cdot t + 0.0583 \cdot t^2) + (a_1 + a_2 t + a_3 t^2 + \dots) D(t) \quad (16)$$

$$\frac{\Delta D}{\Delta t} = c\left(450 + 420 \cdot \exp\left(\frac{-t}{10}\right) + 350 \cdot \exp\left(\frac{-t}{275.94}\right)\right) + (a_1 + a_2 t + a_3 t^2 + \dots) D(t) \quad (17)$$

$$\frac{\Delta D}{\Delta t} = c\left(370 + 1340 \cdot \exp\left(\frac{-t}{4.7}\right) + 575 \cdot \exp\left(\frac{-t}{140.2}\right)\right) + (a_1 + a_2 t + a_3 t^2 + \dots) D(t) \quad (18)$$

$$\frac{\Delta D}{\Delta t} = c\left(-4460 + 420 \cdot \exp\left(\frac{-t}{14}\right) + 5500 \cdot \exp\left(\frac{-t}{10607.75}\right)\right) + (a_1 + a_2 t + a_3 t^2 + \dots) D(t) \quad (19)$$

Parametri  $c$  i  $a$  ( $a_i, i=1, n$ ) dobijeni su primenom metode regresione analize na eksperimentalne podatke. Kao eksperimentalni podaci uzete su vrednosti  $D(t) \equiv (SO_4^{2-})_{vezani}$ . Njihovi izvodi  $(\Delta D/\Delta t)$  se mogu odrediti deljenjem razlika  $SO_4^{2-}$  jona i inkrementima vremena u skladu sa eksperimentima. Na primer, za prvi vremenski inkrement (0-7 dana) numerički izražen izvod je sledeći:

$$\frac{\Delta D}{\Delta t} = \frac{(SO_4^{2-})_{vezani} - (SO_4^{2-})_{vezani}}{7} = \frac{\Delta(SO_4^{2-})_{vezani}}{7} \quad (20)$$

Sigurno da postoje bolje metode za određivanje izvoda. To je deo softverskih paketa razvijenih za grafičku prezentaciju i matematičku obradu izmerenih podataka (npr., ORIGIN i dr.).

Tako su modeli sulfatne korozije definisani kada su određeni  $b(t)$  i  $a(t)$ . Za ispitane serije uzoraka, pomenuti parametri su sledeći:

#### 1) za uzorke PC1:

$$b(t)_{PC1} = 0.01566(1126.6 - 11.51 \cdot t + 0.0583 \cdot t^2) \quad (21)$$

$$a(t)_{PC1} = -2.299E-02 - 1.320E-03 \cdot t + 4.373E-05 \cdot t^2 - 3.078E-07 \cdot t^3 \quad (22)$$

#### 2) za uzorke PAC1:

$$b(t)_{PAC1} = 0.01977\left(450 + 420 \cdot \exp\left(\frac{-t}{10}\right) + 350 \cdot \exp\left(\frac{-t}{275.9}\right)\right) \quad (23)$$

$$a(t)_{PAC1} = -4.352E-02 + 7.486E-05 \cdot t + 7.6573E-09 \cdot t^2 \quad (24)$$

#### 3) za uzorke PC2:

$$b(t)_{PC2} = 38.219\left(370 + 1340 \cdot \exp\left(\frac{-t}{4.7}\right) + 575 \cdot \exp\left(\frac{-t}{140.2}\right)\right) \quad (25)$$

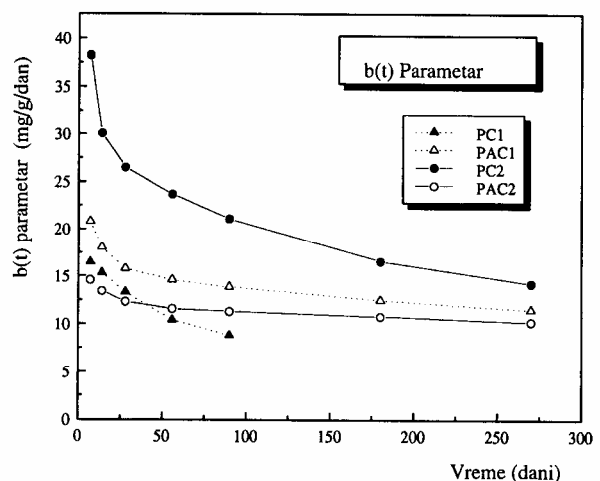
$$a(t)_{PC2} = -7.363E-02 - 1.619E-04 \cdot t + 2.823E-06 \cdot t^2 - 7.010E-09 \cdot t^3 \quad (26)$$

#### 4) za uzorke PAC2:

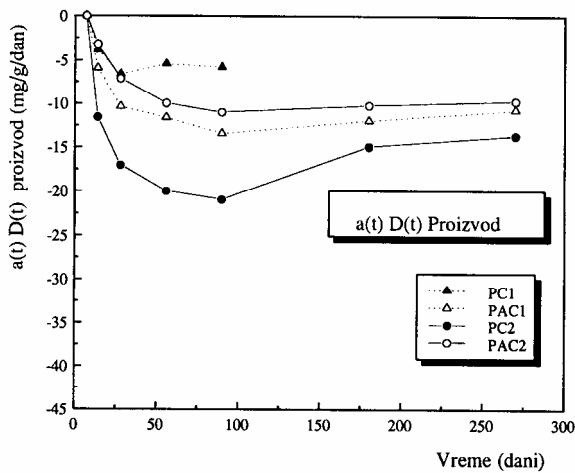
$$b(t)_{PAC2} = 0.0114\left(-4460 + 410 \cdot \exp\left(\frac{-t}{14}\right) + 5500 \cdot \exp\left(\frac{-t}{10607.75}\right)\right) \quad (27)$$

$$a(t)_{PAC2} = -2.918E-02 - 2.537E-04 \cdot t + 2.131E-06 \cdot t^2 - 4.212E-09 \cdot t^3 \quad (28)$$

Na slikama 7 i 8 grafički je prezentovana  $b(t)$  funkcija kao i produkti  $a(t)D(t)$ . Oni su upotrebljeni za dalju analizu uticaja različitih faktora na sulfatnu koroziju ispitivanih uzoraka.

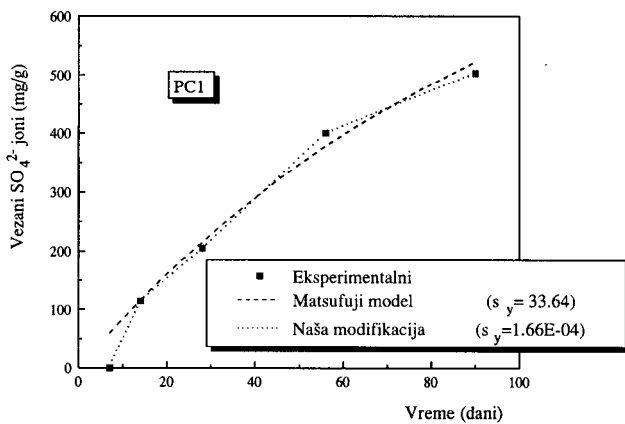


Slika 7. Fitovanje  $b(t)$  parametara

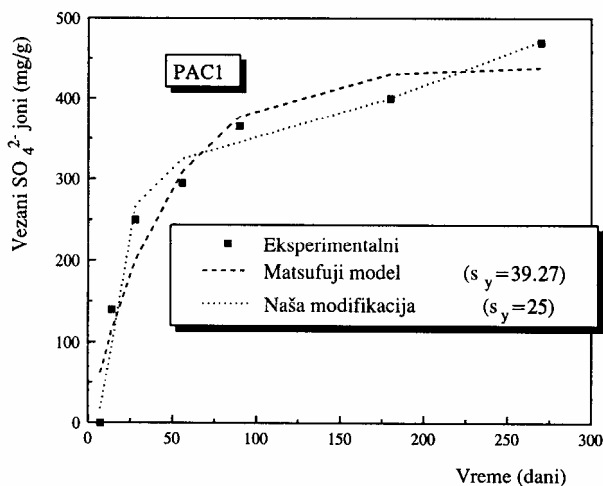
Slika 8. Proizvod fitovanog  $a(t)$  parametra i stepena degradacije

### Poredjenje modela Matsufuji i urađene modifikacije

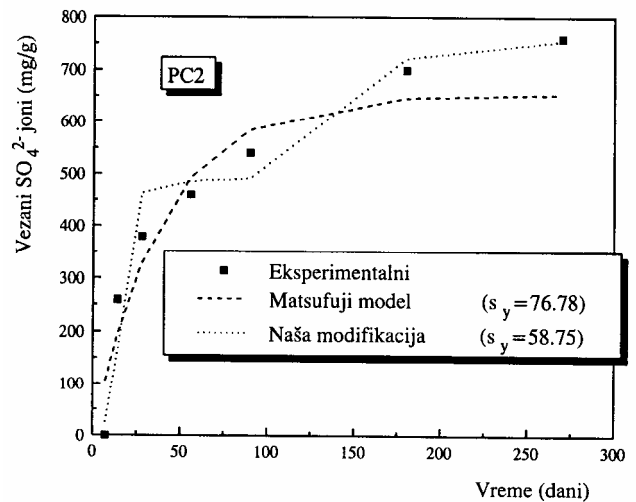
Modifikovani matematički model je dao bolje rezultate nego originalni model jer opisuje sulfatnu koroziju ispitivanih uzoraka preciznije nego jednačina Matsufuji. Ovo se vidi na slikama 9-12 na kojima su komparativno prikazane eksperimentalne vrednosti vezanih  $SO_4^{2-}$  jona kao i procenjene vrednosti oba matematička modela. Standardna devijacija je usvojena kao kvantifikator kvaliteta slaganja. Vrednosti standardne devijacije potvrđuju da je modifikovani matematički model bolji nego jednačina Matsufuji.



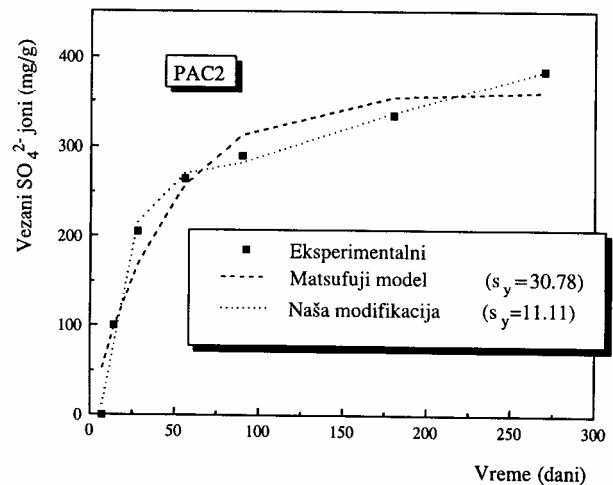
Slika 9. Poredjenje eksperimentalnih i izračunatih vrednosti



Slika 10. Poredjenje eksperimentalnih i izračunatih vrednosti



Slika 11. Poredjenje eksperimentalnih i izračunatih vrednosti



Slika 12. Poredjenje eksperimentalnih i izračunatih vrednosti

### Razmatranje eksperimentalnih vrednosti

#### Uzorci bez dodatka pepela

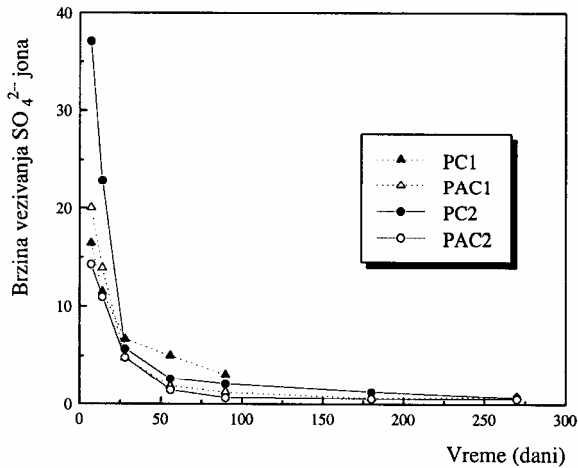
Oba portland cementa reaguju sa  $SO_4^{2-}$  jonima (sl.3). Ova reakcija je indukovana ne samo sadržajem  $C_3A$  već i sadržajem  $C_3S$  i drugih jedinjenja. Uzorci PC1 reaguju sporije nego uzorci PC2. Posle određenog perioda vremena (posle 90 dana), oba uzorka bez dodatka pepela dostižu istu količinu vezanih  $SO_4^{2-}$  jona i dolazi do raspada uzorka PC1.

Sulfatna korozija uzrokuje brz gubitak mase (sl.4) usled pojave jedinjenja sulfata (gips, etringit, taumzit) [1,2,9]. Oni rasturaju sistem i ekstremno obaraju mehaničke karakteristike (sl.5), što je jasno vidljivo u slučaju uzorka PC1.

#### Uzorci sa dodatkom pepela

Prisustvo letećeg pepela znatno poboljšava otpornost oba portland cementa prema dejstvu sulfatnih jona (sl.3). Tako oba uzorka (PAC1 i PAC2) inkorporiraju količinu  $SO_4^{2-}$  jona koja je skoro dva puta manja od količine ugrađene u uzorke bez dodatka pepela. Ovaj fenomen je još izraženiji u

kasnijim starostima.



Slika 13. Brzina vezivanja  $SO_4^{2-}$  jona

Usled sulfatne korozije, masa oba uzorka sa dodatkom pepela se redukuje sporije nego masa uzorka bez dodatka pepela. Redukcija mase je do približno 15 % (sl.4). U slučaju savojne čvrstoće, redukcija se menja u skladu sa progresom fizičke destrukcije materijala. Kako je ona sporija u prisustvu pepela, ovi uzorci pokazuju veće čvrstoće, posebno uzorci PAC2 (sl.5).

### Rezultati primene matematičkih modela

Predložen model daje detaljniju analizu i bolje objašnjenje promena u sistemu tokom vremena. Prema eksperimentalno odredjenim vrednostima, koncentracije  $SO_4^{2-}$  jona u rastvoru opadaju veoma brzo u kontaktu sa uzorcima PC1 i PC2. Ova promena je znatno sporija u slučaju uzorka sa dodatkom pepela, posebno PAC2 (sl.6). Zaključak je u visokoj saglasnosti sa činjenicom da uzorci bez dodatka pepela inkorporiraju veću količinu  $SO_4^{2-}$  jona nego uzorci sa dodatkom pepela.

Što se brzine raspada tiče, očigledno je da proces sulfatne korozije pripada usporavajućem tipu degradacije i ima opadajući trend (sl.8). Analiza nagiba krive daje značajnu informaciju o progresu degradacije kroz vreme. Na sl.13 je očigledno da je najmanji stepen vezivanja  $SO_4^{2-}$  jona karakteristika uzorka sa dodatkom pepela (posebno PAC2), za sve ispitivane periode vremena. Nasuprot tome, najveći stepen karakteriše uzorke bez dodatka pepela - posebno PC2 na početku korozije. Posle prvog meseca se situacija menja i drugi uzorci bez dodatka pepela (PC1) postaju podložni vezivanju  $SO_4^{2-}$  jona. Tako visok stepen uzrokuje, posle tri meseca, potpunu destrukciju i dezintegraciju uzorka PC1. Konačno, analiza nagiba krivih ukazuje da prisustvo pepela usporava apsorpciju agresivnih  $SO_4^{2-}$  jona u ispitivanim materijalima.

Detaljnije proučavanje ponašanja svih sistema se može sprovesti primenom predloženog matematičkog modela. Prema modelu (4), brzina degradacije je zbir dve veličine; prva -  $b(t)$  izražava uticaj okoline, dok druga -  $a(t)D(t)$  kvantifikuje ponašanje već raspadnutih delova. Prva ima pozitivan znak, dok druga ima negativan znak. Poželjno je da prva ima što manju vrednost, dok druga treba da ima što je moguće veću vrednost. Fizičko značenje obe veličine je sledeće;  $b(t)$  predstavlja agresivnost okoline dok proizvod  $a(t) D(t)$  predstavlja zaštitno ponašanje jedinjenja koja

sadrže sulfate već stvorene na površini korodiranih objekata.

Na sl.7 je očigledno da je agresija  $(NH_4)_2SO_4$  rastvora najjača u slučaju uzorka PC2. Na sreću, zaštitni karakter njegovih raspadnutih delova je veoma jak (sl.8). Brzina vezivanja  $SO_4^{2-}$  jona je ipak velika za uzorke PC2. Agresija rastvora  $(NH_4)_2SO_4$ , u slučaju svih drugih uzorka je slična i ne tako intenzivna (sl.7). Za uzorke sa dodatkom pepela ona se neutrališe zaštitnim ponašanjem produkata degradacije. Rezultat ova dva fenomena (agresija i zaštita) je mala brzinu vezivanja  $SO_4^{2-}$  jona, u slučaju uzorka sa dodatkom pepela. Kada se razmatra sistem PC1, može se zabeležiti ekstremno nepoželjna činjenica; zaštitni efekat sloja koji sadrži sulfate je veoma slab. On se smanjuje posle prvog meseca i uzrokuje vrlo verovatno potpunu destrukciju uzorka PC1 posle tri meseca.

### Zaključak

Predložen je poboljšani model za matematičko opisivanje sulfatne korozije odredjenih sistema (betona) spravljenih od portland cementa i portland cementa sa dodatkom 30 % letećeg pepela. Model omogućava preciznu analizu ponašanja svih sistema. Prema modelu je pretpostavljeno da brzina degradacije predstavlja zbir dve veličine; prva predstavlja agresivnost okoline, dok druga izražava zaštitno ponašanje jedinjenja koja sadrže sulfate, već stvorenih na površini korodiranih objekata. Zaključeno je da sulfatna korozija pripada smanjujućem tipu raspadanja. Model omogućava bolje objašnjenje degradacije za vreme perioda ispitivanja i prikazuje značajnu otpornost sistema sa dodatkom letećeg pepela prema sulfatnoj koroziji.

### Literatura

- [1] SCHNEIDER,U., CHEN,S-W. *Behaviour of Mortars under Sustained Load and Sulphate Attack*. Proceedings of "Durability of Building Materials and Components 7", (Edited by C.Sjostrom), I, E&FN Spon, London, 1996, pp.383-390.
- [2] HALLIWELL,M.A., CRAMMOND,N.J. *Deterioration of Brickwork Retaining Walls as a Result of Thaumassite Formation*. Proceedings of "Durability of Building Materials and Components 7", (Edited by C.Sjostrom), I, E&FN Spon, London, 1996, pp. 235-249.
- [3] DJURIĆ,M., RANOGAJEC,J., OMORJAN,R., MILETIĆ,S. Influence of Fly Ash With Low Content of  $3CaO Al_2O_3$  on the Sulfate Resistance of Portland Cement. *J. Serb. Chem. Soc.*, 1997, vol.62, p.1003-1009.
- [4] DJURIĆ,M., RANOGAJEC,J., OMORJAN,R., MILETIĆ,S. Sulfate Corrosion of Portland Cement-Pure and Blended with 30% of Fly Ash. *Cement Concrete Res.*, 1996, vol.26, p.1295-1300.
- [5] MILETIĆ,S., ILIĆ,M., RAGOGAJEC,J., ĐURIĆ,M. *Fly Ash – Useful Material for Preventing Concrete Corrosion*. Waste Materials in Construction – Putting Theory into Practice, Edited by Goumans. Senden. van der Sloot, Studies in Environmental Science 71, Elsevier Science, 1997, p.355-364.
- [6] KOCH,A., STEINNEGER,H. An rapid method for testing the resistance of coments to sulphate attack. *ZKG-International*, 1960, no.13, p.317-324.
- [7] MATSUFUJI,Y., KOYAMA,T., HARADA,S. Service Life Predictive Method of Building Materials, Proceedings of "Durability of Building Materials and Components 7",(ed. by C. Sjostrom), I, 45-53, E&FN Spon, London 1996.
- [8] MILETIĆ,S., ILIĆ,M., RANOGAJEC,J. i dr. Portland Ash Cement Degradation in Ammonium-Sulphate Solution. *Cement Concrete Res.*, 1998, vol.28, p.713-725.