

## СУЛФАТНА ДЕГРАДАЦИЯ НА ЦИМЕНТОВ КАМЪК

**Роберт Ф. Казанджиев \***

\*Институт по механика,  
БАН,  
София 1113, Бл. 4. Ул. Г.  
Бончев,  
България  
e-mail: robert@imbm.bas.bg

**Петър Н. Господинов, \***

\*Институт по механика,  
БАН,  
София 1113, Бл. 4. Ул. Г.  
Бончев,  
България  
e-mail: pmg@imbm.bas.bg

**Мирона К. Миронова\*\***

ЦЛФХМ  
БАН  
София 1113, Бл. 1. Ул. Г.  
Бончев,  
България  
e-mail:  
mirona@clphchm.bs.bg

### РЕЗЮМЕ

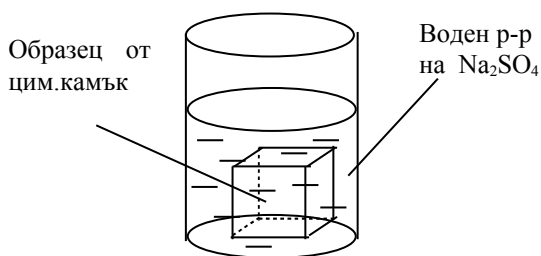
Изследването разглежда пренос на сулфатни йони в циментов камък и последваща деградация на материала. Отчитането на такива явления е съществено за оценка на сигурността на контейнери за съхраняването на радиоактивни отпадъци, за рехабилитация на промишлени и жилищни сгради, за запазване и реставрация на архитектурни паметници и пр. Процесът на масов пренос се изучава теоретично и експериментално, като е даден подробен обзор на различни експериментални подходи. Разработен е модел на дифузия на йони, отчитащ промяната на материалната структура – запълването на порите на материала с йони и с химични съединения, изтласкването на течността от порите и капиллярите и т.н. Проведени са дълготрайни експерименти на пропиване на образци от циментов камък със сулфатни йони и е регистрирана деградацията на материала.

### УВОД

Композитите на циментова основа са били винаги във фокуса на интереса на изследователите, тъй като те представляват основният материал за строежа на промишлени и жилищни сгради и конструкции. Известно е вредното въздействие на промишлените замърсители на въздуха, водата и почвата върху екосистемите и върху дълготрайността на конструкциите. Известни са, също така, строгите изисквания за сигурност на контейнерите за съхранение на ядрени отпадъци, както и важността на мерките по опазването и реставрацията на архитектурното наследство. Всичко това оказва важността на разглежданите въпроси, свързани с оценката на механизма на корозията на циментови композити и със средствата за нейното предотвратяване. Представеното изследване представя обзор на експерименталните и теоретичните изследвания, проведени от нашия колектив и посветени на сулфатната атака на циментов камък. Интересът към тази материя се обуславя от факта, че сулфатите са едни от често срещаните замърсители на околната среда, а и местните минерални води съдържат съществени количества сулфатни йони.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ НА СУЛФАТНАТА АТАКА СРЕЩУ ЦИМЕНТОВ КАМЪК

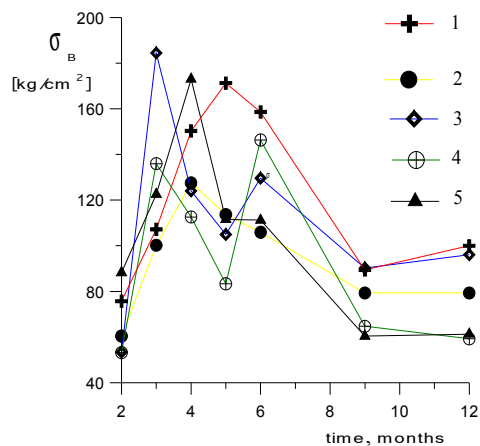
Нека разгледаме сулфатната деградация на циментов камък. Атаката срещу материала се развива във времето и за да бъде моделирана, е необходимо провеждането на дълготрайни експерименти на пропиване на циментовия камък със сулфатни йони. Схемата на експеримента е показана на фиг. 1. Призми от циментов камък са потопени във водни разтвори на  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и задържани в тях за определени периоди от време. Концентрацията на разтвори е различна, за да се оцени ефекта ѝ върху деградацията на материала. Циментът е сулфатостойчив, марка 35, тип "Девня". Химичният му състав е даден в Таблица 1. Якостта му на натиск е определена след задържането на образците в разтвори с различна сулфатна концентрация. Резултатите от изпитванията са дадени на фиг. 2 и са обсъдени подробно в (Gospodinov, Kazandjiev et al (1996)).



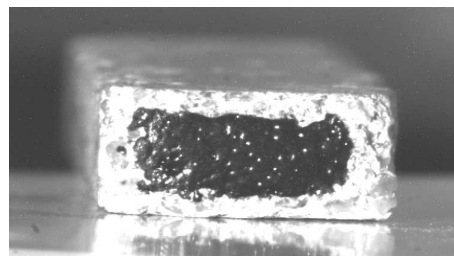
Фигура 1 Схема на потапянето на образец от циментов камък във водния разтвор

Таблица 1. Химичен състав на цимент 35, тип "Девня" (теглови % -ти)

Както беше указано, на фиг. 2 е дадено изменението на якостта на натиск на материала във времето, като на графиката са видими локални максимуми и минимуми. Тези ефекти могат да се обяснят с насищането на материала с йони и химични съединения, формирането на микро-празнини в материала в резултат на това, т.е. влошаване на механичните му свойства, последващо запълване на празнините с йони и химични продукти, т.е. подобряване на структурата на циментовия камък, повторно образуване на микро-пукнатини и намаляване на якостта му и пр. Както се вижда на фигурата, процесът е периодичен, а резултатите позволяват да се проследи изменението на материалната структура. Приема се, че материалът се разслоява под действието на сулфатната атака, като се образуват два слоя – кородирал външен слой и незасегнато циментово ядро. Като се използва подходът, даден в (Mironova, 1997; Gospodinov et al 1998; Gospodinov et al 1999), може да се намери модулът на еластичност на увредения слой, при известен модул на еластичност на циментовия камък. Фиг. 3 показва разделянето на образец на два слоя.



Фигура 2 Изменение на якостта на натиск на цим. камък във времето, в зависимост от сулфатната концентрация на р/ра – 1-0.5 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 – 1% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 – 3% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4- 5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5 – 10% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, -



Фигура 3. Разделяне на образца на слоеве. Концентрация на разтвора --3%; време на потапяне на образца в разтвора - 9 месеца.

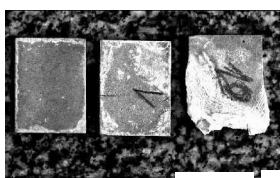
Друг ефект от сулфатната атака е раздуването и разрохването на материала. Данните за промяна на теглото на образците и на плътността на циментовия камък са дадени в Таблица 2 и са показани на фиг. 4 и фиг. 5, в зависимост от концентрацията на разтвора, като времето на задържане на образците в разтворите е 5 години. Като се вижда на фигурите, плътността на циментовия камък намалява с времето. Това е важен резултат, доказващ че разрохването на материала преобладава над вторичното му уякчаване, протекло в следствие на запълването на порите му с йони и химични продукти. Резултатът спомага за доизясняването на промяната на материалната структура и показва, че материалът може да се разруши напълно след дълготрайното му задържане в силни сулфатни разтвори.

Таблица 2. Изменение на теглото на образците и на плътността на материала

Фигура 6. Пукнатина, образувана по повърхността на образеца

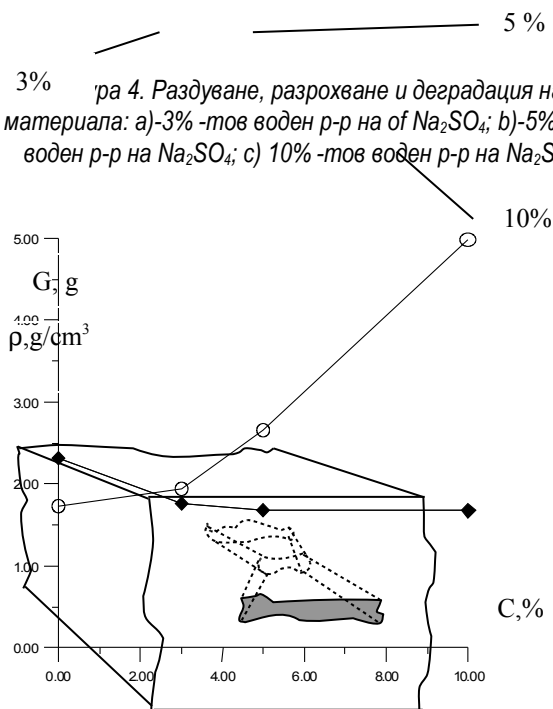
Регистрацията им е важна за проследяването на деградацията на материала, т.е. на свързаното с нея намаляване на дълготрайността на конструкциите. За оценка на механизма на деградация, Kazandjiev et al (2002) предлагат модел на реконструкция на пукнатини в циментовия камък. Образците са потопени в сулфатни разтвори с различна концентрация.

Фиг. 7.а показва една реконструирана пукнатина, като се използва методът на тримерното разпознаване на образи. На фиг. 7.б е показано примерното разположение на пукнатината в образеца. Оценката на развитието на пукнатината е качествена, но тя позволява да се извърши правдоподобна оценка на процесите на разрушаване на материала.



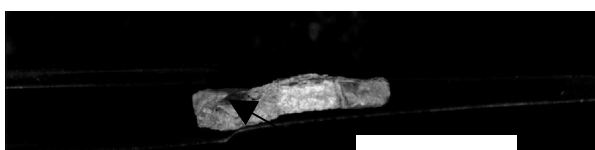
a) b) c)

Фигура 4. Раздуване, разрохване и деградация на материала: а)-3%-тов воден р-р на  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; б)-5%-тов воден р-р на  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; в) 10%-тов воден р-р на  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;

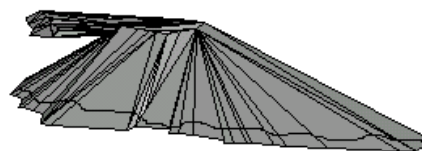


Фигура 5. Промяна на теглото на образците G и на плътността на материала ρ: ○ - G и ◆ - ρ

Друг важен резултат от сулфатната деградация е появата на смущения (пукнатини, пори, празнини) в образеца и по повърхността му – фиг. 6.



пукнатина



а)

б)

Фигура 7. Реконструкция на пукнатина в образец от циментов камък, отчитайки сулфатната концентрация на р-ра. а) реконструкция на пукнатината; б) разположение на пукнатината в образеца

#### ТЕОРЕТИЧЕН МОДЕЛ НА СУЛФАТНАТА ДИФУЗИЯ

Моделирането на корозията, която е резултат от сулфатна агресия срещу циментовия камък, е изследвана от редица автори – напр. Atkinson, Haxby et al, 1988 и

Ratinov, Ivanov, 1977. Теоретичните модели се основават на уравнението на дифузия, като се пренебрегват хетерогенните химични реакции между йоните и циментовия камък. Дифузията на слаби електролити в порести среди е разглеждана в (Sherwood, Pigford et al, 1982) и (Zaykov, Yordanskiy et al, 1984). Едномерният случай на запълване на пори в катализатори и влиянието му върху скоростта на химичната реакция е анализиран в (Matros, 1982). Двумерният модел на дифузия на сулфатни йони в циментови композити е разработен в (Gospodinov, Kazandjiev et al, 1999) и (Mironova, Gospodinov et al, 2002). Тук даваме възможност за подобряването на модела на пренос на йони, като следваме няколко последователни етапа – отчитане на порьозността на материала, отчитане на преноса на йони и протичането на химични реакции, отчитане на изтласкването на течността от порите и капиллярите на материала. Този подход е даден в (Mironova, Gospodinov et al, 2002) и (Kazandjiev, Gospodinov et al, 2002). В настоящото изложение разглеждаме тримерен модел на дифузия на йони в призматичен образец от циментов камък. Той обобщава разработените до този момент едномерни и двумерни модели на масов пренос. Преди потапяне в сулфатни разтвори, образецът е бил задържан в чиста вода, която е запълнила празнините му и след това е бил потопен веднага в сулфатния разтвор. Прието е, че обемът на съда с разтвор на натриев сулфат е достатъчно голям, така че концентрацията на разтвора остава постоянна. Поради концентрационните движещи сили, йоните навлизат в течността, запълваща празнините на циментовия камък. В случая последните се разглеждат като капилляри с формата на прави кръгови цилиндри, чиито оси на симетрия са успоредни на координатните оси. В резултат на хетерогенните химични реакции, продуктите им се отлагат върху стените на капиллярите, като ги запълват частично. Това предизвиква намаляването на напречното сечение на капиллярите и изтласкването на течността от тях. Посоката на изтласкване на течността е противоположна на тази на дифузия на йони в материала. Разглеждаме уравнението на баланс на масите в елементарен обем от областта, което обобщава 1D и 2D случаи на масов пренос:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div}(D_{\text{eff}} \text{grad} c) - \text{div}(Vc) \quad (1)$$

$$- k(1 - k_z q)^2 c$$

където пространствените оператори  $\text{div}(\ )$  и  $\text{grad}(\ )$  имат вида

$$\text{div}(\ ) \equiv \sum_{i=1}^R \frac{\partial}{\partial x_i} (\ )_i \quad (2)$$

$$\text{grad}(\ ) \equiv \sum_{i=1}^R \mathbf{j}_i \frac{\partial}{\partial x_i} (\ )_i$$

а  $R \in [1,2,3]$  са размерите на разглежданата област  $x_1 = x$ ;  $x_2 = y$ ;  $x_3 = z$ . Последният член в дясната страна на уравнение (1) представлява източников член, който моделира хетерогенната химична реакция между сулфатните йони в разтвора и материала. Членът отчита, също така, и промяната на реагиращата повърхност на

капиляра. Величината  $c(x_1, \dots, x_R, t)$  в уравненията (1)-(2) е текущата стойност на концентрацията, а  $q(x_1, \dots, x_R, t)$  е количеството химически реагирани йони в точка  $(x_1, \dots, x_R)$  и в момент от време  $t$ .  $k$  е коефициент на скоростта на химичната реакция,  $k_z$  обозначава коефициента на запълване на капиллярите. Ефективният коефициент на дифузия на йони в целия обем, отчитащ запълването на йони, има вида:

$$D_{\text{eff}} = D(1 - k_z q)^2 \quad (3)$$

където

$$D = k_{\text{diff}} \exp[\beta (c(x_1, \dots, x_R, t) - 0.5c_0)] \quad (4)$$

Множителят  $k_{\text{diff}}$  в уравнение (3) представлява коефициентът на дифузия на сулфатни йони в целия обем, състоящ се от циментова матрица и кухини, запълнени с течност. Той отчита порьозността на материала, структурата му и формата на капиллярите. Константата  $\beta$  е параметър, а  $c_0$  е характерна стойност на концентрацията – концентрацията на разтвора, в който е потопен образецът. Проекциите  $V_i, i = 1, R$ , на скоростта  $V$  от уравнение (2) обозначават средната скорост на движение на течността в капиляра по осите  $x_i, i = 1, R$ .

Стойността на концентрацията на разтвора е дадена като гранично условие върху междупазовата граница “воден разтвор-циментов камък”. Поради това, че областта е симетрична, условията за симетрия са зададени върху границите  $x_i = L_i / 2, i = 1, R$ .

Прието е, че началната концентрация на йоните в образца е нула, тъй като образецът е бил предварително потопен в чиста вода.

Количеството химически реагирани йони  $q$ , в момент от време  $t$  и в точка с фиксирани координати  $(x_1, \dots, x_R)$ , може да се определи чрез интегрирането на стойността на концентрацията в тази точка, считана за функция на времето  $t$ :

$$q(x_1, \dots, x_R, t) = \int_0^t k c(x_1, \dots, x_R, \tau) d\tau \quad (5)$$

Ако  $V_i$  е компонента на скоростта, при фиксирани стойности на останалите координати  $x_m, m \neq i$ , то трябва да изчислим следния интеграл по дължината на капиляра, в границите  $[0, x_i]$ .

$$V_i = \int_{\eta=U}^{\eta=G} -2kk_z(1 - k_z q) c d\eta \quad (6)$$

$$U = L_i / 2 - x_i, \quad G = L_i / 2, \quad i = 1, R$$

Тъй като началото на координатната система е центърът на симетрия на образца, скоростта е равна на нула за  $x_i = 0$  и е максимална при  $x_i = L_i / 2$ . Посоката на

скоростта съвпада с положителната посока на оста  $Ox_i$ .  $V_i$  се определя чрез пресмятането на интеграла (6). Трябва да се отбележи, че тук долната граница на интегриране е  $L_i/2 - x_i$ , докато горната граница на интегриране е  $L_i/2$ . По този начин може да се получи скоростта  $V_i(x_1, \dots, x_R, t)$  във всяка точка от разглежданата област. Компонентите на скоростта  $V_m(x_1, \dots, x_R, t)$ ,  $m \neq i$ ,  $m \in [1, \dots, R]$  се получават по същия начин.

### ЧИСЛЕНО РЕШЕНИЕ

Уравнението на пренос (1) - (2), заедно с началните и граничните условия, задават нестационарната гранична задача. Тя се допълва от интегралните съотношения (5), определящи количеството химически реагирани йони, както и от интегралните зависимости (6), необходими за пресмятането на полета на скорости на течността, изтласкана от капиллярите. Задача се решава по метода на крайните разлики чрез използването на неявна числена схема, като се редуцира до линеаризирана система от алгебрични уравнения с диагонална и слабо запълнена матрица. Алгоритъмът позволява численото моделиране на под-области с различна проводимост – инертни пълнители, включения, арматура и пр.

Числените резултати са получени за следните стойности на размерните и безразмерните коефициенти – (Mironova, Gospodinov et al, 2002):

-коефициент на дифузия на йоните във водния разтвор

$$k_{diff} = 0.361 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s};$$

-параметър, включен в уравнение . (11):

$$\beta = 0.2917 \text{ m}^3/\text{kg};$$

-коефициент на скорост на химичната реакция:

$$k = 0.305 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1};$$

- коефициент на запълване на порите:

$$k_z = 0.05 \text{ m}^3/\text{kg}$$

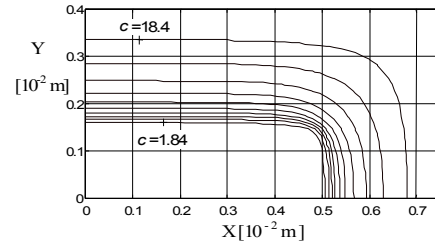
Тези стойности са получени за образци от циментов камък, марка 35, тип “Девня” – вж. Таблица 1.

### РЕЗУЛТАТИ И ИЗВОДИ

Както беше подчертано, експерименталните резултати свидетелстват за редица механизми, които се развиват в циментовия камък – промяна на материалната структура поради запълване на порите с йони и химични продукти, изтласкване на течността от тях, набъбване, разрохване и разрушаване на циментовия камък и съответно изменение на якостните му характеристики. Тези механизми могат да бъдат проследени достатъчно точно, като се използва моделът на масов пренос, зададен с уравненията (1)-(4) и зависимостите (5) и (6).

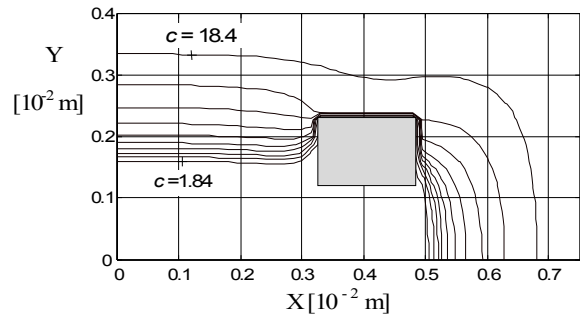
Основните числени резултати са пресметнати за призматичен образец от циментов камък, потопен в 3%-тов воден разтвор на натриев сулфат. Съдържанието на сулфатни йони в разтвора е  $20.282 \text{ kg/m}^2$ . Прието е, че сулфатната концентрация на разтвора остава постоянна с

течение на времето. Първоначално, разглеждаме проникването на йони в образец без включения и в такъв, съдържащ включение с произволна форма. Пресметнатите изо-линии на постоянна концентрация са показани на фиг. 8 и фиг. 9.



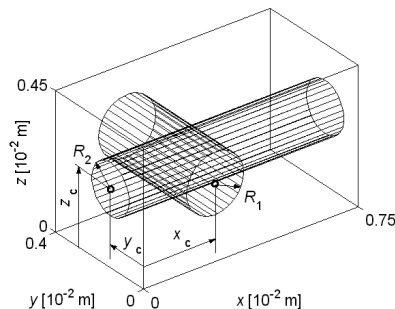
Фигура 8. Изолинии на постоянна концентрация на сулфатни йони в образец от циментов камък, несъдържащ включения

Сравнението между двете фигури показва, че изолиниите се деформират около включението – фиг. 9, т.е. ефектите на деградация, дължащи се на проникването на сулфатни йони в материала, трябва да се очакват в тази област.



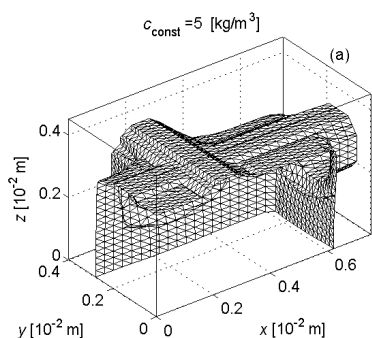
Фигура 9. Изолинии на постоянна концентрация на сулфатни йони в образец от циментов камък, съдържащ включение .

За да илюстрираме възможностите на 3D модела и на разработения числен алгоритъм, пресмятаме изолиниите на постоянна концентрация на сулфатни йони в образец, съдържащ включение с по-сложна форма (напр., арматура). На фиг. 10 е показан образец, който съдържа два пресичащи се цилиндъра.

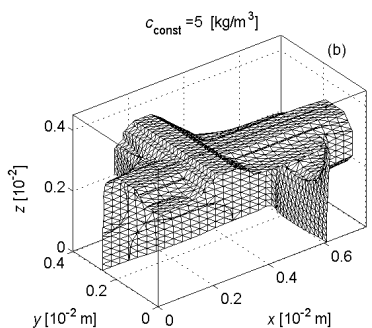


Фигура 10. Схематично представяне на включение в образец от циментов камък, състоящо се от два пресичащи се кръгови цилиндъра (арматура)

Изчисленията са проведени за време на пропиване 3 и 6 месеца. Фиг. 11.а и фиг. 11.б показват съответните изоповърхнини, съответстващи на концентрацията на сулфатни йони  $c_{const} = 5$  [kg/m<sup>3</sup>]. Ясно се вижда влиянието на включението върху формата на изо-повърхнините.



Фигура 11.а. Изоповърхнини на концентрацията на сулфатните йони  $c_{const} = 5$  [kg/m<sup>3</sup>], след 3-месечно задържане на образеца в разтвора



Фигура 11. б. Изоповърхнини на концентрацията на сулфатните йони  $c_{const} = 5$  [kg/m<sup>3</sup>], след 6-месечно задържане на образеца в разтвора

## ЗАКЛЮЧЕНИЯ

Представеното обзорно изследване задава математичен модел на пренос на сулфатни йони в циментов камък, който обхваща редица процеси, съпътстващи дифузията (запълване на кухините на материала с йони и химични продукти, изтласкване на течността от тях и пр.). Указана е възможност за моделирането на дифузионния процес в многосвързани области, т.е. в образци, които съдържат

различни включения. Разработеният числен алгоритъм позволява ефективното решаване на редица практически проблеми и изследването на реални процеси, протичащи в строителни конструкции.

## БЛАГОДАРНОСТ

Това изследване е финансирано от Националния съвет "Научни изследвания", МОН, Договор № 1106/20001.

## ЛИТЕРАТУРА

- Atkinson, A., A. Haxby, J. A. Hearne, The chemistry and expansion of limestone-Portland cement mortars exposed to sulfate containing solutions, *Safety Studies, Nirex Radioactive Waste Disposal, Harwell Lab., UKAEA*, 1988
- Gospodinov, P., R. Kazandjiev, M. Mironova, The effect of sulfate ion diffusion on the structure of cement stone, *Cem. Conc. Composites*, 1996, vol. 18, 401-407.
- Gospodinov, P., R. Kazandjiev, T. Partalin, M. Mironova, Strength changes occurring in cement stone under sulfate attack, *Journ. Theoret. Applied mechanics*, 1998, vol. 3, 70-76.
- Gospodinov, P., R. Kazandjiev, T. Partalin, M. Mironova, Diffusion of sulfate ions into cement stone regarding simultaneous chemical reactions and resulting effects, *Cem. Conc. Research*, 1999, vol. 29, 1591-1596.
- Gospodinov, P., Numerical simulation of 3D sulfate ion diffusion and liquid push out of the material capillaries in cement composites, *Cem. Conc. Research*, 2003 (in print).
- Kazandjiev, R., P. Gospodinov, M. Mironova, Cement stone behaviour under sulfate attack, *Proc. of the 9<sup>th</sup> Nat. Congr. TAM.*, 2002, vol. 1, 511-516.
- Kazandjiev, R., P. Gospodinov, M. Mironova, N. Sirakov, Crack development in sulfate-corroded cement stone, *Proc. of the 9<sup>th</sup> Nat. Congr. TAM.*, 2002, vol. 1, 517-521.
- Matros, Yu., Non Steady Processes in Catalytic Reactors, *Nauka, Novosibirsk*, 1982 (in Russian).
- Mironova, M., P. Gospodinov, R. Kazandjiev, T. Partalin, Estimation of the depth of sulfate ion penetration in cement stone, *Proc. 3dIntern. Symp. "Textile composites in building constructions"*, 1996, Seoul, Korea, 137-144.
- Mironova, M., Elastic modulus of cement stone beam subjected to sulfate attack, *Journ. Theoret. Applied mechanics*, 1997, vol. 2, 51-59.
- Mironova, M., P. Gospodinov, R. Kazandjiev, The effect of liquid push-out of the material capillaries under sulfate ion diffusion in cement composites, *Cem. Conc. Research*, 2002, vol. 32, 9-15.
- Ratinov, V., F.M. Ivanov, Chemistry in Civil Engineering, 2d ed., *Stroyizdat, Moscow*, 1977 (in Russian).
- Sherwood, T. G., P.Pigford, C.P. Wilke, Mass Transfer, *Himya, Moscow*, 1982 (Russian translation).
- Zaykov, G., A.L. Yordanskiy, V.S. Markin, Diffusion of Electrolytes in Polymers, *Himya, Moscow*, 1984 (in Russian).

Препоръчана за публикуване от  
катедра " ", МТФ

# SULFATE-INDUCED DEGRADATION OF CEMENT STONE

Robert Kazandjiev\*

\*Institute of Mechanics,  
Bulgarian Academy of Sciences,  
Sofia 1113, Bl.4. G. Bonchev str.,  
Bulgaria

Peter Gospodinov\*, Mirona Mironova\*\*

\*\*Centr. Lab. of Phys. Chem. Mechanics  
Bulgarian Academy of Sciences  
Sofia 1113, Bl. 1 G. Bonchev str.  
Bulgaria

## ABSTRACT

The study treats sulfate ion transport in cement stone and resulting material degradation. Those phenomena are essential for the safety assessment of concrete containers for nuclear waste disposal, for the rehabilitation of civil and industrial constructions, for preserving ancient cultural heritage etc. The process is studied theoretically and experimentally, and a survey of various experimental approaches is made. A diffusion model is designed, considering change of the material structure- void filling with ions and precipitants, liquid push-out of capillaries etc. Long-term experiments of cement stone saturation with sulfate ions are performed and material degradation is registered. Specimen degradation is explained, considering liquid motion within the material pores, which accompanies the transfer process.

## INTRODUCTION

Cement-based composites have been always in researchers' focus, since they constitute the basic material for building industrial and civil constructions, means of protecting cultural heritage etc. Then, the assessment of the mechanism of chemical corrosion of cement-based composite materials becomes crucial. This paper presents a survey of some experimental and theoretical studies of sulfate attack on cement stone, performed by our research group. The interest to sulfate aggression is verified by the fact that sulfates are common pollutants of environment, and local mineral waters are sulfate-containing, too. The results seem useful in following damage of cement-based structures which undergo sulfate attack and in assessing structure durability.

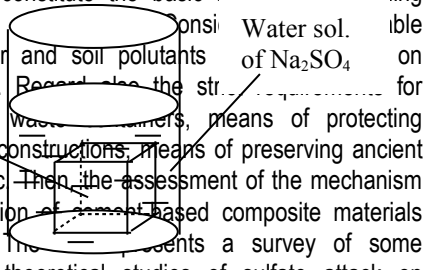


Figure 1. Scheme of specimen immersion in sulfate solution

Table 1. Mineral composition of SRP cement, type 35 Devnya, (% by weight)

## EXPERIMENTAL STUDIES OF SULFATE ATTACK ON CEMENT STONE

Consider sulfate degradation of cement stone. Sulfate attack develops in time and to model it, one needs to perform long-term experiments of saturating cement stone specimens with sulfate ions. The scheme of specimen saturation is shown in Fig. 1. Cement-stone prisms and/or plates are immersed in water solution of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and kept there for a definite period of time. Note also that the concentration of the solution is different, so that its effect on material degradation can be assessed. Material is sulfate resistant cement 35, type "Devnya", whose chemical composition is given in Table 1. Material compression strength is found after keeping the specimens in solutions of different sulfate concentration. The results are shown in Fig. 2 and discussed in detail by Gospodinov, Kazandjiev et al (1996).

As said, Fig. 2 illustrates change of the compression strength in time, which displays local maximums and minimums. One can explain this effect by material saturation with ions and chemical products, resulting in formation of micro-voids, i.e. in strength decrease. Then, subsequent void filling with compounds, i.e. subsequent material strengthening follows etc. The process seems to be periodical and reflects the change of material structure due to the sulfate attack. As said, the results are important for the assessment of the modification of cement stone structure. It is assumed that due to the sulfate attack, the



specimen divides into two layers - an external, corrupted one and an intact internal core of cement stone. Moreover, using the approach given in (Mironova, 1997; Gospodinov et al 1998; Gospodinov et al 1999), one can find the elasticity modulus of the corroded material, knowing in advance that of the cement stone. Fig. 3 shows specimen division into layers.

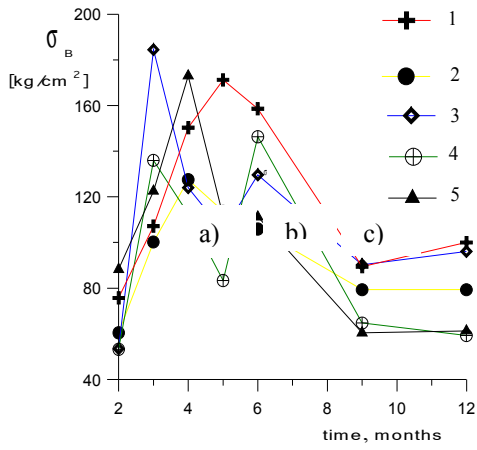


Figure 2 Change of material compression strength in time, depending on the solution concentration – 1-0.5 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 – 1% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 – 3% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4- 5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5 – 10% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ρ, g/cm<sup>3</sup>

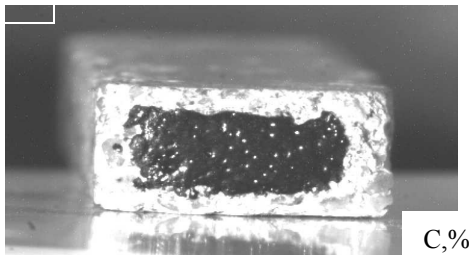


Figure 3. Specimen division into layers. Solution concentration- 3%; immersion time – 9 months.

Another effect of structure modification of the cement stone is material swelling due to the sulfate aggression. Data on the change of specimen weight and density are given in Table 2 and are shown in Fig. 4 and Fig. 5, as depending on the solution concentration, while immersion time is 5 years. As seen, material density decreases with the concentration increase. This is an important experimental fact, attributing to the clarification of the modification of the cement stone structure and proving that although voids are filled with chemical products and ions, void formation is prevailing over their filling. Hence, material is subject to total degradation in some cases, as the experiments show

Table 2. Change of specimen weight and material density

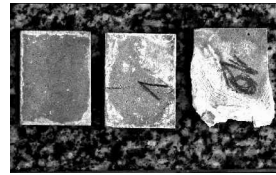


Figure 4. Material swelling and degradation due to the sulfate attack: a)-3% solution of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; b)-5% solution of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; c) 10% solution of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;

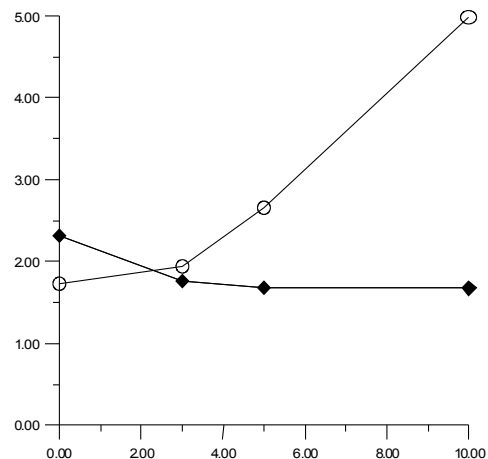


Figure 5. Change of specimen weight G and cement stone density ρ: o - G and ♦ - ρ

Another important phenomenon resulting from material degradation is the formation of disturbances (cracks, voids, pores etc.) within the specimen and on its surface-Fig. 6.



Figure 6. Crack formed on the specimen surface.

Their registration is important, since one can thus follow material degradation and change of the construction durability.

To estimate the degradation mechanism, Kazandjiev et al (2002) propose a model of reconstructing material cracks, following cement stone immersion in solutions of different concentration.

Fig. 7.a shows a reconstructed crack, accounting for the different concentration of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , while Fig. 7.b –its location within the cement stone specimen. The estimation is qualitative but enables one to assess the mechanism of cement stone corruption. The reconstruction is done, involving cracks formed under solution sulfate concentration of 3%, 5% and 10% and using 3D pattern recognition.

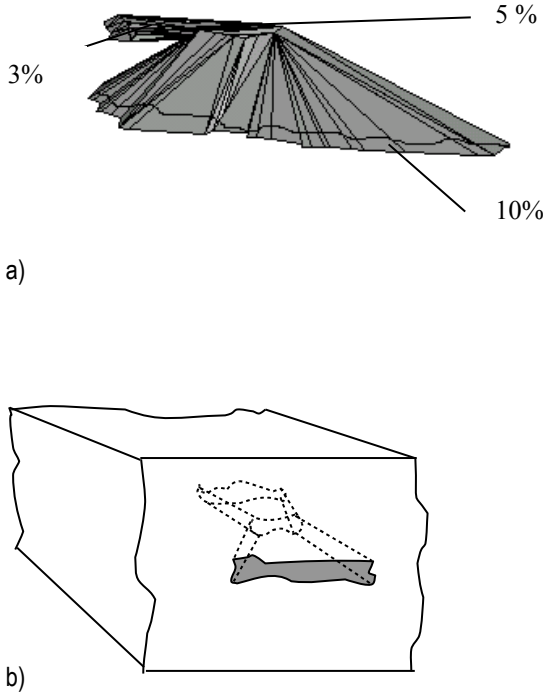


Figure 7. Reconstruction of a crack in cement stone specimen regarding the solution sulfate concentration; a) actual crack reconstruction; b) crack location

## THEORETICAL MODEL OF SULFATE DIFFUSION

Modelling of corrosion due to ion aggression on cement composite is studied in (Atkinson, Haxby *et al*, 1988) and (Ratinov and Ivanov, 1977). Theoretical models are based on the diffusion equation, disregarding the heterogeneous chemical reaction occurring between the ions and the composite matrix. Diffusion of weak electrolytes in a porous medium is considered in (Sherwood, Pigford *et al*, 1982) and (Zaykov, Yordanskiy *et al*, 1984). The 1D steady case of pore filling in a catalyst and its effect on the reaction rate is considered in (Matros, 1982). A 2D model of the diffusion of sulfate ions in cement composite is proposed in (Gospodinov, Kazandjiev *et al*, 1999) and (Mironova, Gospodinov *et al*, 2002). We refine the model of ion transport, following several successive steps - account for material porosity, account for ion transport and accompanying chemical reactions and further account for the liquid push out of the cement stone capillaries. This is shown in (Mironova, Gospodinov *et al*, 2002) and (Kazandjiev, Gospodinov *et al*, 2002). Hence, we consider here 3D model of sulfate ion diffusion in a prismatic specimen of cement stone, which gives plausible results and generalizes 1D and 2D models, designed so far. Before immersion, the specimen has been kept for some time in drinking water. The vessel volume is assumed to be large enough, and diffusion does not change the concentration of sulfate ions in the solution, which remains constant. Owing to the concentration driving force, ions enter the liquid that fills material pores. They are formally treated as capillaries, shaped as straight circular cylinders and with symmetry axes parallel to the coordinate axes. As a result of the occurring heterogeneous chemical reaction, chemical products precipitate on the walls of the capillaries, partially filling them. Capillary filling and volume decrease yields liquid push out of the capillaries. This process is directed from the specimen internal area to the solution, i.e. its direction is opposite to that of diffusion.

Thus, the following balance equation for an elementary volume of the area is considered, which generalizes the 1D and 2D transfer processes:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div}(D_{\text{eff}} \text{grad} c) - \text{div}(\mathbf{V}c) - k(1 - k_2 q)^2 c \quad (1)$$

where the spatial operators  $\text{div}(\ )$  and  $\text{grad}(\ )$  read

$$\text{div}(\ ) \equiv \sum_{i=1}^R \frac{\partial}{\partial x_i} (\ )_i$$

$$\text{grad}(\ ) \equiv \sum_{i=1}^R \mathbf{j}_i \frac{\partial}{\partial x_i} (\ )_i \quad (2)$$

and  $R \in [1,2,3]$  is the spatial dimensions of the area considered.  $x_1 = x$ ;  $x_2 = y$ ;  $x_3 = z$ . The last term in the RHS of equation (1) is a source term, which models the heterogeneous chemical reaction between the capillary wall material and the sulfate ions in the solution. The term accounts also for the change of the reacting surface, due to capillary filling. Quantity  $c(x_1, \dots, x_R, t)$  in equations (1)-(2) is the concentration current value, while  $q(x_1, \dots, x_R, t)$  is the

quantity of chemically reacted ions at point  $(x_1, \dots, x_R)$  and at moment  $t$ .  $k$  is the rate constant of the heterogeneous chemical reaction and  $k_z$  denotes the coefficient of capillary filling. The effective coefficient of ion diffusion in the whole volume, accounting for pore filling is:

$$D_{\text{eff}} = D(1 - k_z q)^2, \quad (3)$$

where

$$D = k_{\text{diff}} \exp[\beta(c(x_1, \dots, x_R, t) - 0.5c_0)] \quad (4)$$

The denominator  $k_{\text{diff}}$  in Eq. (4) is the coefficient of diffusion of sulfate ions in the whole solid volume, consisting of cement matrix and cavities filled with liquid. It accounts for the material porosity and grain structure, and for the capillary shape. Constant  $\beta$  is a fitting parameter, while  $c_0$  is a concentration characteristic value - the concentration of the solution where the specimen is immersed and kept for a definite period of time. Projections  $V_i, i = 1, R$ , of velocity  $V$  in eq. (2) denote the average velocity of the liquid flow in the capillary, along axes  $x_i, i = 1, R$ .

The value of the solution concentration is given as a boundary condition on the interface surface "water solution – cement stone". Due to symmetry of the areas considered, symmetry conditions are given on boundaries  $x_i = L_i / 2, i = 1, R$ .

The initial ion concentration within the specimen volume is taken to be zero, since the specimen is previously kept in drinking water.

The quantity of chemically reacted ions  $q$ , at a moment  $t$  and at a point with fixed coordinates  $(x_1, \dots, x_R)$ , can be found by integrating the concentration value at that point, taken as function of time  $t$ .

$$q(x_1, \dots, x_R, t) = \int_0^t k c(x_1, \dots, x_R, \tau) d\tau, \quad (5)$$

Consider the velocity component  $V_i$ , for fixed values of the other coordinates  $x_m, m \neq i$ . Then, the following integral along the capillary should be solved in the interval  $[0, x_i]$ .

$$V_i = \int_{\eta=U}^{\eta=G} -2kk_z(1 - k_z q) c d\eta, \quad (6)$$

$$U = L_i / 2 - x_i, \quad G = L_i / 2, \quad i = 1, R$$

Since the origin of the coordinate system is the symmetry center of the specimen, the velocity is zero for  $x_i = 0$  and maximal for  $x_i = L_i / 2$ . The velocity direction coincides here with the positive direction of axis  $Ox_i$ .  $V_i$  is found by calculating the integral (6). Note that the lower integration limit here is  $L_i / 2 - x_i$ , and the upper integration limit is  $L_i / 2$ . Thus, one can get the velocity  $V_i(x_1, \dots, x_R, t)$  at each point of the area under consideration. Velocity components

$V_m(x_1, \dots, x_R, t), m \neq i, m \in [1, \dots, R]$  are obtained in the same manner.

## NUMERICAL SOLUTION

The equation of transfer (1)-(2), together with the boundary conditions and the initial condition, pose the initial non-steady boundary-value problem. It is completed by the integral relations (5) needed to find the quantity of chemically reacted ions, as well as by integral relations of type (6), needed to find liquid velocity field in the capillaries. An implicit difference scheme to solve numerically the formulated diffusion problem is used. The difference value problem, for a given time  $t$ , is reduced to the solution of a linearized system of algebraic equations, which has a diagonal and weakly filled matrix. The algorithm enables one to model numerically volume sub-areas with completely different conductivity – inert filler, inclusions, reinforcement etc. Due to problem non-linearity, an internal iteration process is used.

The numerical results are found for the following values of the dimension and dimensionless constants, as given in (Mironova, Gospodinov et al, 2002):

-coefficient of ion diffusion in the water solution

$$k_{\text{diff}} = 0.361 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s};$$

-fitting parameter participating in Eq. (11):

$$\beta = 0.2917 \text{ m}^3/\text{kg};$$

-constant of the chemical reaction rate:

$$k = 0.305 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1};$$

- coefficient of pore filling:

$$k_z = 0.05 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Those values are obtained for specimens, molded of cement paste of sulfate resistant Portland cement 35, type "Devnya" - see Table 1.

## RESULTS AND DISCUSSION

As outlined above, the experimental evidence proves a number of mechanisms that develop in the cement stone – change of the material structure due to pore filling with ions and precipitants, liquid push out of the material capillaries, cement stone loosening due to the subsequent formation of material voids, resulting change of the material compression strength etc. One can plausibly account for these effects by using the model of ion transport (1)-(4) and relations (5) and (6).

The basic numerical results are found for a prismatic specimen, kept in 3% water solution of sodium sulfate. The content of the sulfate ions in the solution is 20.282 kg/m<sup>2</sup>. The solution sulfate concentration is assumed to remain constant in time. We consider at first ion transport in a cement stone bulk without and with an arbitrary inclusion. The calculated isolines of sulfate concentration are given in Fig. 8 and Fig. 9.

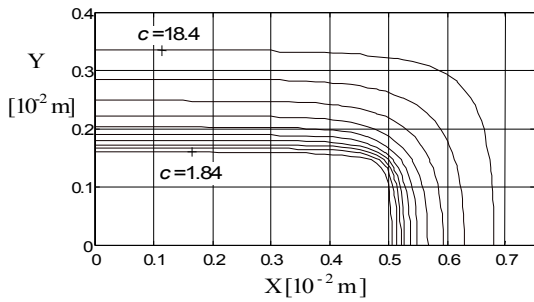


Figure 8. Isolines of sulfate concentration in a cement stone specimen without an inclusion

The comparison of both figures shows that the isolines deform due to the presence of an inclusion. Hence, some effects resulting from the sulfate attack can be established near the inclusion surface, where isolines compact as seen in Fig. 9.

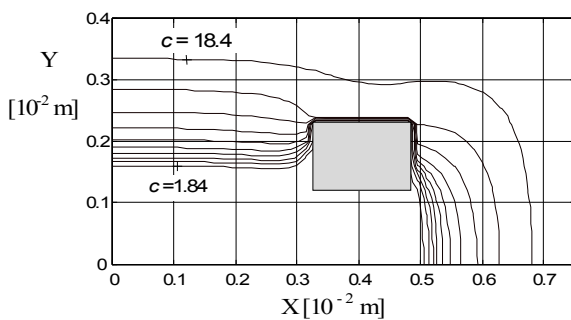


Figure 9. Isolines of sulfate concentration in a cement stone specimen with an inclusion.

Next, to illustrate the capabilities of the 3D model and those of the numerical algorithm, it is assumed that two cylindrical bodies (inert filler or reinforcement) are located in 1/8<sup>th</sup> of the specimen volume – Fig. 10.

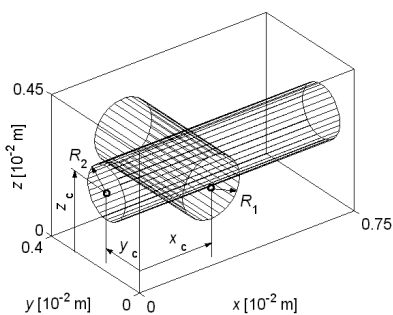


Figure 10. Schematic representation of the inclusion sub-area in 1/8<sup>th</sup> of the specimen volume

The calculations are performed for 3 and 6 months of specimen immersion in the solution. Fig. 11.a and Fig. 11.b show the isosurface corresponding to ion concentration within the specimen  $c_{const} = 5 \text{ [kg/m}^3\text{]}$ . The effect of the sub-

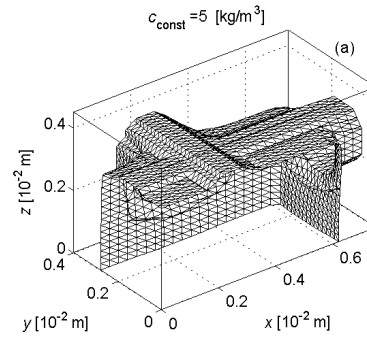


Figure 11.a. Isosurfaces for concentration  $c_{const} = 5 \text{ [kg/m}^3\text{]}$  after 3 months of specimen immersion

area of inert filler on the shape of the isosurface is clearly visible.

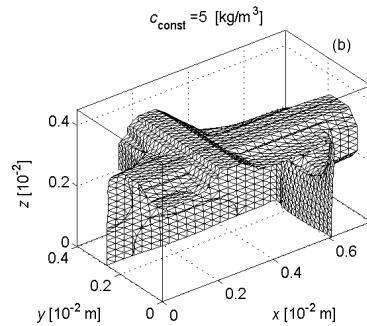


Figure 11.b. Isosurfaces for concentration  $c_{const} = 5 \text{ [kg/m}^3\text{]}$  after 6 months of specimen immersion

## CONCLUSIONS

The presented study outlines a mathematical model of ion transfer which comprises simultaneous effects, such as pore filling and liquid push out of the capillaries. It enables one to study processes of transfer of sulfate ions in cement stone, giving adequate explanation of some experimental data and allowing for a better account of the real conditions of mass transfer. The numerical algorithm developed is effective to solve different practical problems and to investigate real processes, which take place in structures or structural elements. The calculation results are in satisfactory agreement with the experimental evidence.

## ACKNOWLEDGEMENT

This work was sponsored by the National Council "Scientific Research", Grant No 1106/20001.

## REFERENCES

Atkinson, A., A. Haxby, J. A. Hearne, The chemistry and expansion of limestone-Portland cement mortars exposed to sulfate containing solutions, *Safety Studies, Nirex Radioactive Waste Disposal, Harwell Lab., UKAEA, 1988*

- Gospodinov, P., R. Kazandjiev, M. Mironova, The effect of sulfate ion diffusion on the structure of cement stone, *Cem. Concr. Composites*, 1996, vol. 18, 401-407.
- Gospodinov, P., R. Kazandjiev, T. Partalin, M. Mironova, Strength changes occurring in cement stone under sulfate attack, *Journ. Theoret. Applied mechanics*, 1998, vol. 3, 70-76.
- Gospodinov, P., R. Kazandjiev, T. Partalin, M. Mironova, Diffusion of sulfate ions into cement stone regarding simultaneous chemical reactions and resulting effects, *Cem. Concr. Research*, 1999, vol. 29, 1591-1596.
- Gospodinov, P., Numerical simulation of 3D sulfate ion diffusion and liquid push out of the material capillaries in cement composites, *Cem. Concr. Research*, 2003 (in print).
- Kazandjiev, R., P. Gospodinov, M. Mironova, Cement stone behaviour under sulfate attack, *Proc. of the 9<sup>th</sup> Nat. Congr. TAM.*, 2002, vol. 1, 511-516.
- Kazandjiev, R., P. Gospodinov, M. Mironova, N. Sirakov, Crack development in sulfate-corroded cement stone, *Proc. of the 9<sup>th</sup> Nat. Congr. TAM.*, 2002, vol. 1, 517-521.
- Matros, Yu., Non Steady Processes in Catalytic Reactors, *Nauka, Novosibirsk*, 1982 (in Russian).
- Mironova, M., P. Gospodinov, R. Kazandjiev, T. Partalin, Estimation of the depth of sulfate ion penetration in cement stone, *Proc. 3dIntern. Symp. "Textile composites in building constructions"*, 1996, Seoul, Korea, 137-144.
- Mironova, M., Elastic modulus of cement stone beam subjected to sulfate attack, *Journ. Theoret. Applied mechanics*, 1997, vol. 2, 51-59.
- Mironova, M., P. Gospodinov, R. Kazandjiev, The effect of liquid push-out of the material capillaries under sulfate ion diffusion in cement composites, *Cem. Concr. Research*, 2002, vol. 32, 9-15.
- Ratinov, V., F.M. Ivanov, Chemistry in Civil Engineering, 2d ed., *Stroyizdat, Moscow*, 1977 (in Russian).
- Sherwood, T. G., P. Pigford, C.P. Wilke, Mass Transfer, *Himiyia, Moscow*, 1982 (Russian translation).
- Zaykov, G., A.L. Yordanskiy, V.S. Markin, Diffusion of Electrolytes in Polymers, *Himiyia, Moscow*, 1984 (in Russian).