

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Mr Milica M. Vlahović, dipl.inž.

SINTEZA BETONA
NA BAZI SEKUNDARNOG SUMPORA I
ISPITIVANJE NJEGOVE OTPORNOSTI U
AGRESIVNOJ SREDINI

Doktorska disertacija

Beograd, 2012.

**UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY**

M.Sc. Milica M. Vlahović, chem.eng.

**SINTHESYS OF SECONDARY SULFUR
BASED CONCRETE AND
EXAMINING ITS DURABILITY IN
AGGRESSIVE ENVIRONMENT**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2012

Mentor:

Dr Tatjana Volkov Husović, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Komisija:

Dr Radmila Jančić Heinemann, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Branko Matović, naučni savetnik

Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke "Vinča"

Dr Predrag Jovanić, naučni savetnik

**Univerzitet u Beogradu, Institut za multidisciplinarna
istraživanja**

Kandidat:

Mr Milica Vlahović, dipl.inž.tehn.

Datum odbrane doktorske disertacije: _____

PREDGOVOR

Tokom dva ciklusa finansiranja, bila sam angažovana na sledećim projektima Ministarstva nauke Republike Srbije:

”Valorizacija sekundarnog sumpora kao otpadnog materijala u rafinaciji nafte” (TR 6705 B, 2005.-2007.),

”Eliminacija i korišćenje sumpora dobijenog kao sporedni proizvod pri preradi nafte” (TD 7020 B, 2005.-2007.),

”Razvoj komercijalnih proizvoda na bazi sumpornog betona i sumpor – modifikovanog asfalta” (TR 19016, 2008.-2010.).

Iako smo se više godina timski bavili načinima korišćenja sekundarnog sumpora i tehnologijom dobijanja proizvoda na bazi sumpornog betona, ideju o doktorskoj disertaciji u kojoj bi se objedinili ostvareni rezultati, a u želji da i ja svoje školovanje završim doktoratom tehničkih nauka, izneo mi je početkom 2010. godine Prof. dr Velislav Vidojković, rukovodilac projekata i Centra za hemijske tehnologije Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina (ITNMS) u Beogradu.

U dotadašnjim istraživanjima primenjen je inženjerski pristup pomoću koga se ovladalo, pre svega, procesom modifikacije sumpora i tehnološkim postupkom dobijanja sumpornog betona čime su ostvarena praktično primenljiva rešenja. Za to su zaslužni, pored Prof. dr Velislava Vidojkovića, našeg idejnog vođe i učitelja, Tamara Boljanac, dipl. inženjer, dr Sanja Martinović i dr Nataša Đorđević. Ovaj deo eksperimenata urađen je u laboratoriji Centra za hemijske tehnologije ITNMS.

Cilj daljeg rada bio je da se ”zaviri” u strukturu sumpornog betona i objasne promene izazvane dejstvom agresivnog agensa kako bi istraživanja dobila i naučni ton.

U tome je najvažniju ulogu imala Prof. dr Tatjana Volkov Husović, izuzetan pedagog i istraživač, koja je na osnovu svog velikog iskustva iz oblasti vatrostalnih materijala predložila metode

karakterizacije koje su primenjene na sumporni beton. Tokom izrade doktorske disertacije, Prof. dr Tatjana Volkov Husović bila mi je najznačajniji učitelj i srdačno joj zahvaljujem na naučno-stručnoj pomoći, a naročito na prijateljskom odnosu, strpljenju koje joj nikada ne manjka, savetima i bezgraničnoj podršci u rešavanju neizbežnih problema sa kojima sam se susretala.

Veliku zahvalnost dugujem dr Predragu Jovaniću, koji je sam ponudio ideje i uključio metode koje je razvijao tokom svog naučno-istraživačkog rada čime je ova doktorska disertacija upotpunjena i obogaćena. Posebno moram da istaknem njegovu prijateljsku podršku i dobronamernost pri izradi ove disertacije kao i tokom naše višegodišnje saradnje.

Zahvaljujem se Prof. dr Radmili Jančić Heinemann i dr Branku Matoviću na detaljnom pregledu doktorske disertacije i korisnim sugestijama u cilju sveobuhvatne analize dobijenih rezultata.

Eksperimentalni deo doktorske disertacije koji se odnosi na karakterizaciju materijala urađen je na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu, u Laboratoriji za materijale INN "Vinča", na Rudarsko-geološkom fakultetu u Beogradu i u Institutu za multidisciplinarna istraživanja u Beogradu. U tome su učestvovali Prof. dr Tatjana Volkov Husović, dr Aleksandar Devečerski, mr Jelena Majstorović, dr Zorica Branković, dr Goran Branković i dr Predrag Jovanić i ja im se na tome najiskrenije zahvaljujem.

Želim da naglasim da posebnu zahvalnost dugujem Prof. dr Velislavu Vidojkoviću- Buci, čoveku širokog obrazovanja i nemirnog istraživačkog duha i intuicije. Upravo zbog toga što nas je iznenada napustio krajem 2010. godine, ponosna sam što ideje našeg Buce, utkane u ovu disertaciju, nastavljaju da žive i čuvaju sećanje na divno vreme kada smo svi zajedno radili u skromnim uslovima, ali uz inventivnost i improvizaciju postizali mnogo.

Naročito želim da se zahvalim dr Sanji Martinović i Tamari Boljanac, dipl. inž. na strpljenju, razumevanju i toleranciji koje su mi pružili tokom izrade doktorske disertacije.

Mojim prijateljima koji su me hrabрили i nisu dali da posustanem, kao i kolegama takođe zahvaljujem.

Zahvaljujem se mojim roditeljima, mami koja mi je uvek i u svemu bila oslonac, a posebno tati koji me je godinama savetovao da radim doktorat i žalim što mu za života nisam ispunila želju.

Na kraju, zahvaljujem se mojoj porodici, suprugu i deci, koji su mi pomagali i podržavali me, svako na svoj način, čime su u velikoj meri zaslužni za završetak ove disertacije.

SINTEZA BETONA NA BAZI SEKUNDARNOG SUMPORA I ISPITIVANJE NJEGOVE OTPORNOSTI U AGRESIVNOJ SREDINI

REZIME

Građevinski materijali dolaze u fokus interesovanja u vreme kada otpad, bilo industrijski, bilo komunalni, dobija na značaju kao potencijalna sirovina. Verovatan razlog za to je osnova građevinskog materijala- cement, koji u svom sastavu ima i veliki broj uslovno otpadnih materijala koji mogu da vode poreklo od sastojaka ili od energenata koji se koriste za njegovu proizvodnju. S jedne strane, primarna primena građevinskih materijala sve se više širi, ali pored njih i alternativni materijali dobijaju svoje mesto. Modifikacija konvencionalnih građevinskih materijala uglavnom se vrši korišćenjem nekih od sekundarnih sirovina iz različitih industrijskih procesa. Generalno gledajući, građevinski materijali i njihovi proizvodi značajni su akceptori otpadnih materija ukoliko mogu u potpunosti da izvrše njihovu imobilizaciju, pri čemu mora biti ispunjen uslov da ne dolazi do degradacije osnovnih svojstava samog materijala. Danas se najveći broj istraživanja u svetu odnosi na korišćenje pepela iz termoelektrana i ostalih velikih insineratora u cilju dobijanja kvalitetnog građevinskog materijala široke primene.

Prateći sličnu koncepciju, u ovom radu prikazana je i analizirana mogućnost korišćenja sekundarnog sumpora kao alternativnog sastojka betona. Sumpor često predstavlja zapostavljen otpad, iako je veliko pitanje da li količina proizvedenog sekundarnog sumpora na svetskom nivou premašuje količinu pepela kome se pridaje veliki značaj. Zahvaljujući tehnološkoj revoluciji, došlo je do vraćanja sumpora u atmosferu preradom nafte, prirodnog gasa i

ruda, što predstavlja reverzibilan proces prirodnom uklanjanju sumpora iz atmosfere. Tako se kao nusproizvodi dobijaju sumpor i sumporna kiselina koji danas predstavljaju ozbiljan ekološki problem. Zbog toga je bilo neophodno razmatrati alternativne načine valorizacije sumpora i sumporne kiseline u realnom procesu (large scale). U tom slučaju, rešenja se mogu naći u korišćenju pomenutih vrsta sekundarnog sumpora u proizvodnji đubriva, imobilizaciji otpadnih materijala prevođenjem u nerastvorna jedinjenja i kao dodatak odgovarajućim građevinskim materijalima.

U prikazanim istraživanjima analiziran je aspekt korišćenja sekundarnog sumpora kao veziva u betonima čije su mogućnosti primene široke. Polazna osnova bila je činjenica da je sumpor poznat kao vezivna supstanca i da ga je sasvim moguće koristiti kao vezivno sredstvo i u građevinskim materijalima. Prva istraživanja bila su usmerena ka modifikaciji sumpora za primenu u sumpornom betonu. Sledeći korak bio je analiza tehnologija odnosno procesa dobijanja sumpornog betona u cilju optimizacije tehnoloških parametara radi dobijanja kvalitetnog materijala. Usledilo je ispitivanje svojstava sumpornog betona i, što je u ovom slučaju bilo značajnije, održivosti kvaliteta novodobijenog materijala tokom eksploatacije. Poznata je činjenica da pod dejstvom atmosferilija svi materijali, pa i građevinski, doživljavaju određeni stepen destrukcije, pa samim tim i degradaciju osnovnih svojstava. Kad je reč o metalima, ti procesi poznati su kao korozija, što se može generalizovati na sve neorganske materijale. Kada su u pitanju organski materijali, taj proces poznat je kao starenje materijala pod dejstvom spoljnih faktora. Druga činjenica je da u vremenu povećanog atmosferskog, vodenog i zemljišnog zagađenja postoje indukovani procesi ubrzavanja korozije, odnosno starenja, tako da je bilo prirodno da se ispitivanje novodobijenog materijala, sumpornog betona, usmeri ka analizi njegovog ponašanja u prisustvu agensa ubrzane destrukcije.

Pri primeni ove metodologije postoje dva ključna elementa. Prvi je izbor supstance kao agensa ubrzane destrukcije, a drugi je izbor metoda, metodologije praćenja i kvantifikovanja promena koje se dešavaju pod uticajem izabranog agensa.

Kada je u pitanju izbor agensa ubrzane destrukcije za neorganske materijale, opredeljujući faktor može biti agresivnost same supstance, pri čemu tipičan izbor predstavljaju jake kiseline ili baze. U okviru ispitivanja, odnosno selekcionog eksperimenta u cilju izbora agensa ubrzane destrukcije, korišćeni su: hlorovodonična kiselina, sumporna kiselina i natrijumhlorid. Drugi selekcionim eksperiment urađen je korišćenjem hlorovodonične kiseline kao izabranog agensa ubrzane destrukcije i ispitivanjem vremena potrebnog za potpunu degradaciju referentnog materijala, Portland cementnog betona. Rezultati su pokazali da je referentni materijal izgubio svojstva posle 21 dan tretmana, a da je sumporni beton zadržao svojstva i posle godinu dana tretmana. Selekcionim eksperimentima izvršen je i izbor punioca i određeno je vreme tretmana. Na taj način, posle selekcionih eksperimenata bili su jasno definisani materijal, agens ubrzane destrukcije i vreme tretmana.

Pri ispitivanju svojstava materijala, kao i izboru metoda kvantifikacije promena svojstava, odstupilo se od klasičnog načina. Ideja je bila da se primeni veći broj destruktivnih i nedestruktivnih metoda i korelišu svojstva materijala sa strukturom. Struktura dobijenog materijala analizirana je metodologijom kvantifikacije vizuelnih informacija pri čemu su korišćene slike dobijene optičkim i skenirajućim elektronskim mikroskopom. U istraživačkom smislu, to znači da su svojstva strukture materijala analizirana različitim rezolucijama. Za ispitivanje ponašanja materijala pod dejstvom agensa ubrzane destrukcije korišćene su i ultrazvučna metoda, kao metoda za definisanje promena homogenosti uzoraka tokom vremena, i termovizija za ispitivanje termičkih svojstava.

Rezultati mehaničkih ispitivanja pokazali su da je sumporni beton posedovao i sačuvao zadovoljavajuća mehanička svojstva i posle tretmana agensom ubrzane destrukcije.

Na osnovu ultrazvučnih ispitivanja, zaključeno je da su se posle određenog vremena desile značajne kvalitativne promene u strukturi sumpornog betona, pri čemu je najintenzivnija promena homogenosti u prvih 21 dan delovanja agensa, posle čega njegovo dejstvo slabi. To je ukazalo na rearanžiranje sastojaka u materijalu.

Skening elektronska mikroskopija (SEM) pokazala je rearanžiranje strukture tokom vremena. Primenjena je i energodisperzivna X-ray elementarna analiza (EDS). Jedna od metoda, mapiranje pokazala je koncentrisanje sumpora na određenim lokacijama. Zaključak SEM analize bio je da delovanjem agensa dolazi do rearanžiranja, a da u tome glavnu ulogu ima sumpor.

Rezultati termovizijske analize ukazali su na postojanje značajnih strukturnih razlika između uzoraka sumpornog betona podvrgnutih različitim vremenima tretmana agensom ubrzane destrukcije. Takođe, ista ispitivanja pokazala su bitne razlike u termičkim svojstvima između sumpornog i Portland cementnog betona što je rezultat strukturnih promena tokom vremena izlaganja uzoraka agensu ubrzane destrukcije.

Dobijeni rezultati omogućili su postavljanje radnih modela za definisanje korelacija između mehaničkih i strukturnih svojstava ispitivanih materijala.

Kao prilog ispitivanju mogućnosti korišćenja sekundarnog sumpora za dobijanje građevinskih materijala, prikazana je sinteza sumpor-modifikovanog asfalta kao i karakterizacija standardnim metodama koja je pokazala prednosti u poređenju sa konvencionalnim asfaltom.

Jedan deo dobijenih rezultata objavljen je u referentnim svetskim časopisima.

Ključne reči: sumporni beton, modificovani sumpor, Portland cementni beton, analiza slike, optička mikroskopija, skening elektronska mikroskopija (SEM), energodisperzivna X-ray elementarna analiza (EDS), mapiranje, ultrazvuk, termovizija.

Naučna oblast: Hemija i hemijska tehnologija.

UDK: 666.972: 546.22: 66018.

SINTHESYS OF SECONDARY SULFUR BASED CONCRETE AND EXAMINING ITS DURABILITY IN AGGRESSIVE ENVIRONMENT

RESUME

Building materials come into the focus of interest at the time when waste, industrial or municipal, is becoming increasingly important as a potential raw material. Probable cause for that is the base of building materials- cement which contains numerous waste materials originating from the ingredients or the fuel used for its production. On the one side, the primary application area of building materials has been constantly expanding, but beside these materials, the alternative materials are also taking their place. Modification of conventional building materials is commonly realized using some of the secondary raw materials from various industrial processes. Generally, building materials and their products are important recipients of waste as long as they can provide complete immobilization without degradation of their basic properties. Nowadays, most researches in the world are devoted to using ashes from power plants and other large incinerators in order to obtain high-quality building material with wide range of applications.

By following the similar concept, possibility of using secondary sulfur as an alternative component of concrete was analyzed in this thesis. Waste sulfur is often neglected despite the large amount of globally produced secondary sulfur which possibly exceeds the amount of ash to whom a great importance is given. Technological revolution has brought a reversible process to the natural process of sulfur removing from the atmosphere, that is sulfur restoring by processing of crude oil, natural gas and ores. The by-products

thereby obtained, sulfur and sulfuric acid, present serious environmental problem. Therefore, it was necessary to consider alternative ways of sulfur and sulfuric acid valorization in the real process (large scale). In this case, the solutions can be found in application of these types of secondary sulfur for fertilizers production, immobilization of waste materials by conversion into insoluble compounds, and as an additive in building materials.

In the research presented in this thesis, the use of secondary sulfur as binding agent in concrete for wide application possibilities was analysed. The starting point was the fact that sulfur is known as a binder and that it can quite possibly be used as a binding agent in building materials. The initial studies were directed towards modification of sulfur for the application in sulfur concrete. The next step was the analysis of technology ie. process of sulfur concrete obtaining in order to optimize the technological parameters for producing high- quality material. This was followed by the researches related to the examination of sulfur concrete properties, as well as testing the new material quality during the exploitation, which was more important. The fact is that the influence of various environmental factors causes a certain degree of destruction and therefore degradation of the basic properties of all materials, including the building materials. In case of metals, these processes are well-known as corrosion which can be generally attributed to all inorganic materials. In case of organic materials, the mentioned process is known as material aging under the influence of environmental factors. The other fact is that the processes of accelerated corrosion or aging are caused by high atmospheric, water, and soil pollution, so the investigation of the newly obtained material- sulfur concrete was directed towards the analysis of its behavior in the presence of the induced destruction agent.

There are two key elements during the application of this methodology. The first one is a selection of the induced destruction

agent, while the other one is a selection of methods, that means methodologies for monitoring and quantifying changes that occur under the influence of the certain agent.

When choosing the induced destruction agent for inorganic materials, the decisive factor can be aggressiveness of the substance, whereby strong acids or bases are usually selected. In the scope of this research, hydrochloric acid, sulfuric acid, and sodium chloride were used in screening experiment which was realized with the aim to choose the induced destruction agent. In the second screening experiment, which was performed using chosen induced destruction agent- hydrochloric acid, the time required for the complete degradation of the reference material, Portland cement concrete was investigated. The results showed that the reference material lost its properties after 21 days of treatment, while sulfur concrete kept its properties even after a year of treatment. The filler and the treatment time were also determined through screening experiments. In this way, after screening experiments, the material, the induced destruction agent, and the treatment time were precisely defined.

In examining the materials properties, as well as in selecting methods for quantifying their changes, classical aspect was not applied. The idea was to implement a number of destructive and nondestructive methods and correlate the material properties with the structure. The structure of the obtained material was analyzed by the methodology of quantification of visual information whereby the images obtained by optical and scanning electron microscopes were used. It means that properties of the material structure were analyzed by different resolutions. For testing the material behavior under the influence of the induced destruction agent, the ultrasonic method, which offers defining the homogeneity changes of the samples during the treatment time, and thermovision for examining the thermal properties were applied.

Mechanical testing results showed that sulfur concrete had possessed satisfactory properties and kept them after six months of treatment by the induced destruction agent.

Based on the ultrasonic examination, it was found that significant qualitative changes in the structure of sulfur concrete occurred after a certain period, whereby the most intensive homogeneity change happened during 21 days of the agent influence, and after that period, its effect weakened. This indicated the rearrangement of the constituents in the material.

Scanning electron microscopy showed a rearrangement of the structure during the treatment. Energy dispersive X-ray analysis (EDS) was also performed. The mapping showed the concentration of sulfur in some locations. Based on the SEM analysis, it was concluded that sulfur had a major role in rearrangement that was occurring as a consequence of the agent influence.

The thermovision analysis results pointed out significant structural differences among the sulfur concrete samples treated by the agent during the different time periods. Also, the same analysis showed noticeable differences in thermal properties between sulfur concrete and Portland cement concrete samples owing to the structural changes during the exposure to the agent.

Based on the obtained results, working models for defining correlations between mechanical and structural properties of the tested materials were developed.

As an additon to the study of possible secondary sulfur application in production of building materials, synthesis of sulfur modified asphalt and its characterization by standard methods were presented. The tests showed advantages of sulfur modified asphalt over the convetional asphalt.

Part of these results was published in relevant international journals.

Keywords: sulfur concrete, modified sulfur, Portland cement concrete, image analysis, optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDS), mapping, ultrasonic, thermovision.

Scientific field: Chemistry and chemical technology.

UDK: 666.972: 546.22: 66018.

SADRŽAJ

REZIME	I
I UVOD	1
II TEORIJSKI DEO	5
1. SUMPOR	5
1.1 Istorijat i otkriće sumpora	5
1.2 Izvori sumpora	6
1.3 Dobijanje sumpora	10
1.3.1 Dobijanje elementarnog sumpora preradom nafte i prirodnog gasa Claus-ovim postupkom	10
1.4 Mogućnosti valorizacije sekundarnog sumpora	13
1.4.1 Primena sekundarnog sumpora u građevinarstvu	16
1.5 Zaključne napomene	19
2. BETON NA BAZI SUMPORA	20
2.1 Beton na bazi elementarnog sumpora	21
2.1.1 Terminologija	21
2.1.2 Istorijski razvoj betona na bazi elementarnog sumpora	22
2.1.3 Sirovine za dobijanje betona na bazi elementarnog sumpora	24
2.1.4 Svojstva betona na bazi elementarnog sumpora	26
2.1.5 Otpornost betona na bazi elementarnog sumpora	30
2.1.6 Zaključne napomene	33
2.2 Beton na bazi modifikovanog sumpora- sumporni beton	34
2.2.1 Terminologija	38
2.2.2 Istorijski razvoj sumpornog betona	39
2.2.3 Sirovine za dobijanje sumpornog betona	42

2.2.4 Sastav smeše	51
2.2.5 Proces mešanja	54
2.2.6 Svojstva sumpornog betona	59
2.2.7 Otpornost sumpornog betona	63
2.2.8 Zaključne napomene	68
3. SUMPOR-MODIFIKOVANI ASFALT	69
3.1 Istorijski razvoj sumpor-modifikovanog asfalta	69
3.2 Sastav sumpor-modifikovanog asfalta	71
3.2.1 Proces mešanja	74
3.3 Svojstva sumpor-modifikovanog asfalta	76
3.4 Zaključne napomene	78
LITERATURA	79
III EKSPERIMENTALNI DEO	89
1. METODOLOGIJA EKSPERIMENTALNOG RADA	89
2. EKSPERIMENTALNE METODE KARAKTERIZACIJE	
MATERIJALA	94
2.1 Destruktivne metode karakterizacije	95
2.1.1 Hemijska analiza	95
2.1.2 Analiza granulometrijskog sastava	96
2.1.3 Rendgenska difrakciona analiza (XRD)	96
2.1.4 Zapreminska masa, upijanje vode, prividna poroznost	97
2.1.5 Mehanička svojstva	99
2.1.6 Morfologija- mikro i makro struktura	101
2.2 Nedestruktivne metode karakterizacije	103
2.2.1 Analiza slike	105
2.2.2 Ultrazvučna ispitivanja	107
2.2.3 Modeli za proračun promene mehaničke čvrstoće	111
2.2.4 Termovizijska analiza	113
3. SINTEZA SUMPORNOG BETONA	117
3.1 Karakterizacija sirovina	117

3.1.1 Sumpor i modifikovani sumpor	117
3.1.2 Agregat	120
3.1.3 Punioci	121
3.2 Postupak dobijanja sumpornog betona	123
4. DOBIJANJE UZORAKA REFERENTNOG MATERIJALA- PORTLAND CEMENTNOG BETONA	129
5. ISPITIVANJE OTPORNOSTI BETONA U AGRESIVNOJ SREDINI	131
LITERATURA	133
IV REZULTATI I DISKUSIJA	140
1. SELEKSIONI EKSPERIMENTI	140
1.1 Otpornost sumpornog betona sa različitim puniocima u tri agresivne sredine	140
1.1.1 Svojstva dobijenih uzoraka sumpornog betona	141
1.1.2 Vizuelna inspekcija uzoraka sumpornog betona	142
1.1.3 Tumačenje otpornosti sumpornog betona u kiseloj i slanoj sredini	143
1.1.4 Promena mase sumpornog betona	144
1.1.5 Degradacija mehaničke čvrstoće sumpornog betona	147
1.1.6 Prividna poroznost sumpornog betona	149
1.2 Otpornost Portland cementnog betona u tri agresivne sredine	152
1.3 Zaključak selekcionih eksperimenata	154
2. OTPORNOST SUMPORNOG BETONA SA GLINICOM I REFERENTNOG PORTLAND CEMENTNOG BETONA U HLOROVODONIČNOJ KISELINI	155
2.1 Degradacija mehaničke čvrstoće i gubitak mase	155
2.2 Analiza slike površine uzoraka snimljenih digitalnom kamerom	158
2.2.1 Makro analiza slike	158

2.2.2 Mikro analiza slike	162
2.2.3 Zavisnost mehaničke čvrstoće od stepena destrukcije površine	165
2.2.4 Modelovanje promene mehaničke čvrstoće	166
2.2.5 Zaključak rezultata analize slike površine uzoraka snimljenih digitalnom kamerom	174
2.3 Analiza slike površine i unutrašnjosti uzoraka snimljenih stereomikroskopom	176
2.3.1 Makro analiza slike	176
2.3.2 Mikro analiza slike	181
2.3.3 Zavisnost mehaničke čvrstoće od stepena destrukcije površine i unutrašnjosti	183
2.3.4 Zaključak rezultata analize slike površine i unutrašnjosti uzoraka snimljenih stereomikroskopom	184
2.4 Ultrazvučna merenja	185
2.4.1 Promene brzine ultrazvuka i dinamičkog Jungovog modula elastičnosti	185
2.4.2 Analiza homogenosti	190
2.4.3 Modelovanje promene mehaničke čvrstoće	202
2.4.4 Zaključak rezultata ultrazvučnih merenja	207
2.5 Matematička morfološka analiza površine i unutrašnjosti uzoraka snimljenih stereomikroskopom	208
2.5.1 Analiza rezultata dobijenih za sumporni beton	215
2.5.2 Analiza rezultata dobijenih za Portland cementni beton	223
2.5.3 Poređenje rezultata dobijenih za sumporni i Portland cementni beton- zbirna analiza	225
2.6 SEM	228
2.6.1 SEM sumpornog betona	230
2.6.2 SEM Portland cementnog betona	237

2.6.3 Poređenje rezultata dobijenih za sumporni i Portland cementni beton- zbirna analiza	238
2.6.4 Zaključak SEM analiza	239
2.7 Termovizijska analiza	240
2.7.1 Analiza rezultata dobijenih za sumporni beton	242
2.7.2 Analiza rezultata dobijenih za Portland cementni beton	246
2.7.3 Poređenje promena sumpornog i Portland cementnog betona tokom termičkog opterećenja	247
2.7.4 3D- grafici raspodela temperatura	252
2.7.5 Zaključak termovizijske analize	256
3. SINTEZA I KARAKTERIZACIJA	
SUMPOR-MODIFIKOVANOG ASFALTA	257
3.1 Karakterizacija sirovina	257
3.2 Postupak dobijanja sumpor-modifikovanog asfalta	260
3.3 Ispitivanje dobijenih uzoraka sumpor-modifikovanog asfalta	264
3.3.1 Fizičko-mehanička ispitivanja	264
3.3.2 Dinamička ispitivanja	268
3.4 Zaključak ispitivanja sumpor-modifikanog asfalta	272
LITERATURA	273
V ZAKLJUČAK	277
LITERATURA	282
BIOGRAFIJA	284
Prilog 1. Izjava o autorstvu	285
Prilog 2. Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada	286
Prilog 3. Izjava o korišćenju	287

I UVOD

Tehnološki napredak i razvoj materijala nove generacije, kao i sve strožiji propisi vezani za zaštitu životne sredine usloveli su intenzivno razvijanje tehnologija i metoda za uklanjanje sumpora iz prirodnog gasa, sirove nafte i naftnih derivata. Kao rezultat, usledila je separacija i akumulacija velikih i rastućih količina sumpora iz nafte i prirodnog gasa. Fizičko-hemijska i mehanička svojstva sumpora omogućavaju široku lepezu njegove primene. Skorija istraživanja, koja najčešće finansiraju naftne kompanije, fokusirana su na nalaženje novih mogućnosti primene sekundarnog sumpora. Imajući u vidu porast godišnje proizvodnje sumpora u svetu, problem njegovog nagomilavanja može se rešiti isključivo kroz dobijanje visokotonažnih proizvoda. Najveća potrošnja sumpora, prema analizama svetskih tržišta, očekuje se u budućoj proizvodnji sumpornog betona i sumpor-modifikovanog asfalta. U realizaciji industrijske proizvodnje i široke primene, ove oblasti zahtevaju minimalna investiciona ulaganja, pri čemu ne unose bitnije promene u dugogodišnju praksu primene klasičnog betona i asfalta.

U današnje vreme, jedan od najpopularnijih načina valorizacije sumpora iz procesa rafinacije nafte je za dobijanje modifikovanog sumpornog veziva koje se pretežno koristi u proizvodnji betona za raznovrsne primene.

Sumporni beton (SB) je relativno nov građevinski materijal koji može da zameni konvencionalni beton na bazi Portland cementa kao veziva u različitim granama građevinarstva. Savremena iskustva širom sveta pokazuju da beton sa sumporom kao vezivom umesto

cementa ima značajne fizičko-mehaničke prednosti u poređenju sa Portland cementnim betonom (PCB), tako da predstavlja adekvatnu, a u nekim slučajevima i bolju zamenu za Portland cementni beton. Sumporni beton je već u upotrebi u SAD i Kanadi, ali ne i u Evropi, tako da bi njegova primena u našoj zemlji predstavljala pionirski korak. Analize svetskih tržišta pokazuju da se najveća potrošnja sekundarnog sumpora očekuje za proizvodnju sumpornog betona, što zahteva minimalna ulaganja, a predstavlja adekvatnu, a u nekim slučajevima bolju zamenu za Portland cementni beton.

Sumporni beton je termoplastični kompozitni material napravljen od mineralnog agregata i punioca, sa sumporom kao vezivom (umesto cementa i vode) na temperaturama iznad tačke očvršćavanja sumpora.

Sumporni beton može da se koristi kao izuzetno postojana zamena za građevinske materijale, posebno Portland cementni beton, u industrijskim postrojenjima gde kiseline i soli izazivaju ubranu destrukciju, kao i na mestima gde su česte ciklične temperaturne promene.

U ovoj tezi biće prikazana sinteza betona na bazi sekundarnog sumpora i njegova karakterizacija u agresivnoj sredini.

U prvom delu istraživanja posebna pažnja biće posvećena modifikaciji sumpora koji će se koristiti za dobijanje betona pošto je iz literature poznato da upotreba modifikovanog sumpora doprinosi postojanosti ovog materijala. Zatim će se pristupiti analizi procesa dobijanja sumpornog betona radi optimizacije tehnoloških parametara sa ciljem dobijanja kvalitetnog materijala. Kroz seriju laboratorijskih eksperimenata, savladaće se osnovne tehnike i doće će se do formulacija sumpornog betona zadovoljavajućih svojstava.

Drugi deo istraživanja baviće se ispitivanjem postojanosti sumpornog betona. Izabrana metodologija ubrane destrukcije zasnovana je na korišćenju agensa povećane koncentracije u cilju što

bržeg indukovanja promena svojstava materijala. Osnova metodologije ubrzane destrukcije je izbor svojstava materijala čija će se promena pratiti, kao i metoda koje će to omogućiti.

Težište će biti stavljeno na savremene metode i metodologije kvantifikovanja svojstava materijala bazirane pre svega na principima planiranja eksperimenata i definisanju radnih modela. Planiranje eksperimenata je metodologija kojom se unapred definišu ciljevi budućih eksperimenata, kao i metode kvantifikacije. Osnovu plana će činiti selekcionirani eksperiment kojim će biti definisan materijal, agens ubrzane destrukcije i vreme tretmana.

Početne metode biće bazirane na postojećim metodama primenjenim na istoj ili sličnoj grupi materijala kojoj pripada sumporni beton. S obzirom da je reč o betonima, logičan izbor referentnog materijala je Portland cementni beton. Pri izboru metodologije ispitivanja treba početi od ključnih svojstava betona, a to su u ovom slučaju mehanička. Da bi se adekvatno merila mehanička svojstva, biće napravljeni polazni materijali, sumporni beton i Portland cementni beton, sa istom pritiskom čvrstoćom u tolerantnim granicama, a u cilju ispitivanja promene čvrstoće tokom ubrzane destrukcije.

Ideja je da se primeni veći broj destruktivnih i nedestruktivnih metoda i korelišu svojstva materijala sa strukturom.

Struktura sumpornog betona analiziraće se metodologijom kvantifikacije vizuelnih informacija. Osnova kvantifikacije biće morfološka analiza strukture materijala, pri čemu će se koristiti slike površine uzoraka dobijene digitalnom kamerom. Analiza će biti proširena na zapreminu sečenjem kriški uzoraka pri čemu će se koristiti i snimci površine i unutrašnjosti dobijeni optičkim stereomikroskopom u cilju definisanja načina zapreminskog delovanja agensa ubrzane destrukcije.

U slučaju nehomogenih materijala, kakvi su betoni, poželjno je koristiti neke od nedestruktivnih metoda. U ovim ispitivanjima primeniće se ultrazvučna metoda koja se bazira na merenju promene svojstava ulaznog signala u sva tri pravca na osnovu kojih se dobijaju informacije o promenama homogenosti ispitivanog materijala.

To će ukazati na potrebu posmatranja strukture povećanom rezolucijom. Primeniće se skening elektronska mikroskopija i energodisperzivna X-ray elementarna analiza u cilju potvrde promena uočenih ultrazvučnom metodom.

Kao još jedna nedestruktivna metoda, biće primenjena termovizijska analiza zasnovana na termičkom opterećenju materijala i praćenju odgovora materijala na spoljnu pobudu. I ova metoda će na indirektan način dati podatke o strukturnim promenama u materijalu.

Rezultati praćenja stepena destrukcije površine i prostiranja brzina ultrazvuka biće iskorišćeni za modelovanje promene mehaničke čvrstoće materijala tokom delovanja agensa ubrzane destrukcije. Ispravnost dobijenih modela izvršiće se na osnovu eksperimentalno dobijenih vrednosti pritisne i savojne čvrstoće standardnom metodom.

Primenjene metode ispitivanja u okviru ove teze predstavljaju dopune standardnim metodama ispitivanja.

Na osnovu rezultata ovih ispitivanja, definisaće se svojstva sumpornog betona, kao i oblast primene, a moguće je predvideti i vek trajanja.

U okviru poslednjeg dela istraživanja, biće prikazana valorizacija sekundarnog sumpora kroz dobijanje sumpor-modifikovanog asfalta. Ispitivanja standardnih fizičko-mehaničkih i dinamičkih karakteristika pokazaće da je dobijen sumpor-modifikovani asfalt koji ima bolje karakteristike u odnosu na konvencionalni asfalt.

II TEORIJSKI DEO

1. SUMPOR

1.1 Istorijat i otkriće sumpora

Sumpor je bio poznat od davnina. Primitivni čovek ga je koristio za svoju umetnost na zidovima pećina zbog svojstva da svetli u mraku. Sumpor se javlja i u Bibliji gde se navodi da je Bog kaznio zločince u Sodomi i Gomori kišom sumpora i vatrom. U verskim obredima Egipćana sumpor je igrao značajnu ulogu, a takođe su koristili njegova lekovita svojstva, za boje i beljenje platna (kao SO₂) [II1].

Smatra se da reč sumpor potiče od sanskritskog *sulvere*. Stanovnici Kampanje, drevne zemlje u kojoj se nalazio Vezuv sa bogatim naslagama sumpora, nazvali su ga *sulpur* na latinskom, a kasnije *sulphur* [II2].

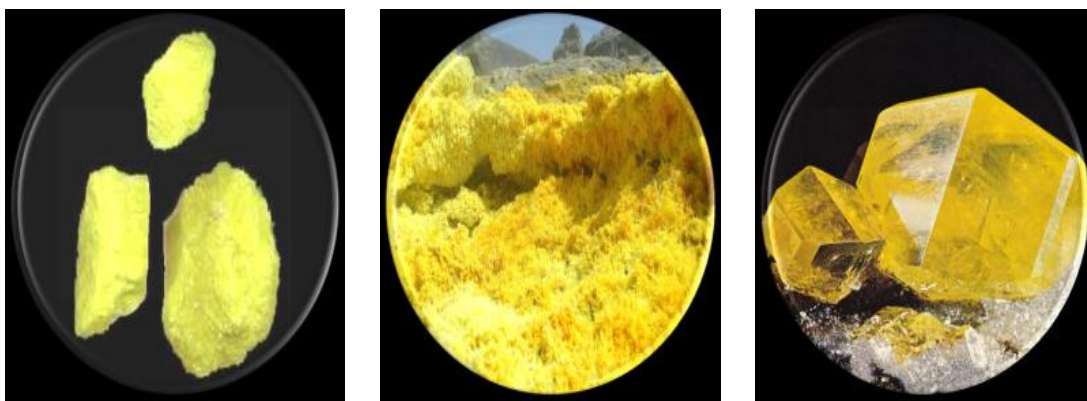
Kada se zapali, sumpor prelazi u crvenu tečnost. Nije iznenađujuće da su Grci i Rimljani bili fascinirani ovim žućkastim kristalnim kamenom i koristili ga za gorenje plavim plamenom, kao i za vatromet u cirkusima i na karnevalima, ali i kao dezinfekciono sredstvo i lek. Tokom 6. veka pre nove ere, Kineze su interesovala zapaljiva svojstva sumpora i reakcije sa metalima. U konfučijanskoj

eri, shvatili su da mešanjem kalijum nitrata, uglja i sumpora, nastaje barut koji su pakovali u bambusove cevi.

Sa industrijskom revolucijom izuzetno je povećana potražnja za sumporom širom sveta.

Iako je upotreba sumpora bila prilično rasprostranjena među alhemičarima od pamtiveka, za otkrivanje sumpora zaslužan je Hennig Brand (1669.), a identifikovao ga je Antoine Lavoisier 1777. godine i ubedio svet da sumpor nije jedinjenje nego elementarna supstanca. Određeno je da sumpor bude element 1809. godine [II2].

Na Slici II1 prikazani su kristali sumpora.



Slika II1. Kristali sumpora.

1.2 Izvori sumpora

Sumpor je hemijski element, veoma rasprostranjen u prirodi i to u elementarnom obliku i u obliku neorganskih i organskih jedinjenja. Neophodan je za život i u malim količinama nalazi se u svim živim bićima kao sastavni deo masti, telesnih tečnosti i skeletnih minerala. Sumpor je 13. element po zastupljenosti u Zemljinoj kori i čini njenih 0,05 %. Takođe je 5. element po zastupljenosti u unutrašnjosti Zemlje i često se akumulira u velikim

količinama u blizini vulkana. Sumpor je 10. element po zastupljenosti u galaksiji Mlečni put [II2,II3].

Sumpor se takođe nalazi u različitim količinama u nafti i prirodnom gasu. Ovi resursi često sadrže značajan nivo sumpornih jedinjenja koja iz zdravstvenih i bezbednosnih razloga, kao i radi zaštite životne sredine moraju biti uklonjena pre komercijalne upotrebe gasa ili nafte pri čemu se sumpor dobija u elementarnom obliku [II4].

Sumpor je jedna od najvažnijih sirovina u hemijskoj industriji. Sumpor ne nastaje kao primarni već kao nusproizvod iz nafte, gasa i naftne industrije, koksa i metalurških postrojenja. Godišnja količina sumpora koja se ovako proizvodi je u porastu. Najveći deo sumpora koristi se za proizvodnju sumporne kiseline. Ogromne količine sumporne kiseline troše se u proizvodnji fosfatnih đubriva kao velikoj i jedinoj konačnoj upotrebi sumpora, zatim za akumulatore i u mnogim hemijskim i industrijskim procesima. Na đubriva odlazi oko 50 % svetske proizvodnje sumpora. Manje količine sumpora koriste se za vulkanizaciju gume i kao insekticid [II1].

Sumpor se može naći u sledećim oblicima:

a) Sulfati, sulfidi i organski sumpor prisutni su u zemljištu, vodi i stenama, kao i u telima živih organizama i hrani (pasulj, prokelj, kupus, karfiol, meso, jaja, mlečni proizvodi, riba, luk, beli luk, ren, mahunarke, soja, repa, pšenične klice).

Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i anhidrovani oblik potencijalno su veliki izvor sumpora zbog ogromnih resursa ovog minerala, kao i sulfati magnezijuma, stroncijuma i barijuma.

Sulfidne rude, kao što su rude bakra, olova, cinka, nikla i molibdena značajan su izvor sumpora. Njihovom preradom dobija se sumpordioksid. Pošto su troškovi redukcije SO_2 do elementarnog sumpora previsoki, obično se on koncentriše i na kraju prevodi u

sumpornu kiselinu. Neki proizvođači na tržištu nude tečni sumpor dioksid.

Još jedan izvor je H₂S koji se direktno koristi za proizvodnju sumporne kiseline, ili kao polazna sirovina za druga sumporna jedinjenja kao što su merkaptani. Direktna upotreba H₂S, za kiselinu ili druga jedinjenja, relativno je mala.

b) Oksidi sumpora prisutni su u atmosferi zbog korišćenja fosilnih goriva i vulkanskih emisija. Vozila, grejanje u domaćinstvima i industrija glavni su izvori zagađenja vazduha. Visoke koncentracije sumpornih oksida u vazduhu utiču na okolinu reagujući sa vodom i stvarajući kiselinu koja se nađe u kiselim kišama. Oni takođe mogu da iritiraju oči ljudi i disajne organe.

c) Elementarni sumpor nastaje u vulkanskim oblastima, gde su gasovi H₂S i SO₂ često rasprostranjeni i mogu da reaguju u skladu sa jednačinom:



Ovaj sumpor je ponekad u obliku lepo formiranih kristala. Vulkanska nalazišta elementarnog sumpora postoje u Andima Južne Amerike, u Japanu i na Siciliji, ali oni nisu glavni izvor sumpora zbog otežanog pristupa. Već početkom XX veka, ovaj izvor je postao nedovoljan, pa je zaliha povećana sumporom koji se vadi iz zemlje. Ovaj sumpor se ne iskopava, ali se dobija pomoću tzv. Frasch-ovog procesa, u kome se sumpor topi pod zemljom toplom vodom i smeša stiže na površinu u tečnom obliku.

Velika nalazišta elementarnog sumpora u prirodi formiraju se redukcijom gipsa [II5].

Većina izvora elementarnog sumpora su biogeni. U nalazištima gipsa i anhidrita prisutne su anaerobne bakterije, naročito tamo gde

su ugljovodonici dostupni kao njihova hrana, pri čemu se redukuje sulfat do sumpora uz emisiju CO₂ i H₂S [II4].

Glavni izvori elementarnog sumpora su fosilna goriva (ugalj, prirodni gas i nafta).

Ugalj je vekovima goreo, ali uz malo pažnje usmerene ka regeneraciji sadržanog sumpora. Tek poslednjih godina je briga zbog atmosferskog zagađenja dovela do opsežnog istraživanja procesa za potpunije uklanjanje sumpora iz uglja ili gasovitih produkata sagorevanja. Mnogi procesi su tehnološki uspešni i omogućavaju regeneraciju sumpora u korisne oblike, međutim teško se može ekonomski opravdati dalja primena ovog sumpora. Umesto toga, upotreba je ograničena na situacije u kojima alternativna rešenja za problem zagađenja ne postoje, pa čak i u tim slučajevima regeneracijom nastaju oblici male ili nikakve vrednosti. Najveći izvori SO₂ su veliki pogoni u kojima se koriste fosilna goriva.

Postoje dve osnovne vrste sirove nafte:

- 1) Nafta sa visokim sadržajem sumpora (više od 1 %) koju čine aromatični ugljovodonici i asfalteni (smeše pretežno aromatičnih velikih molekula), a uglavnom se nalazi u Severnoj i Južnoj Americi i na Bliskom istoku;
- 2) Nafta sa niskim sadržajem sumpora (manje od 1 %) koju čine aromatični ugljovodonici, nafteni (cikloalkani) i smole, a uglavnom se nalazi u Africi [II2].

Prirodni gas je gas koji se sastoji uglavnom od metana i obično 0-20 % viših ugljovodonika, pre svega etana. Nalazi se zajedno sa drugim fosilnim gorivima, u naslagama uglja, u močvarama, tresetištima, kao i na deponijama.

Pre nego što se upotrebi kao gorivo, prirodni gas mora da se podvrgne procesu uklanjanja gotovo svih materija osim metana. Nusproizvodi te prerade su etan, propan, butan, pentan, ugljovodonici veće molekulske mase, elementarni sumpor, ugljendioksid, vodena para, a ponekad helijum i azot [II1].

1.3 Dobijanje sumpora

Sumpor se danas proizvodi kao:

- elementarni sumpor iz proizvodnje nafte i prirodnog gasa;
- elementarni sumpor iz nalazišta Frasch-ovim procesom;
- sumporna kiselina pri dobijanju obojenih metala;
- sumporna kiselina iz pirita.

Sirovi sumpor koji nastaje preradom prirodnog gasa i nafte ili Frasch-ovim procesom čistoće je minimum 99,5 % pa je kao takav pogodan većinu primena. Nečistoće se uglavnom sastoje od zarobljenih organskih materija.

1.3.1 Dobijanje elementarnog sumpora preradom nafte i prirodnog gasa Claus-ovim postupkom

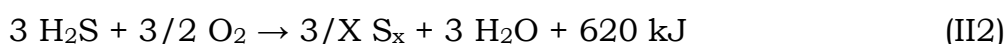
Elementarni sumpor, nusprodukt prerade nafte i prirodnog gasa prvobitno se proizvodio zbog ekoloških propisa koji su se odnosili direktno na emisije iz ovih postrojenja ili indirektno ograničavanjem sadržaja sumpora u gorivu.

Dobijanje sumpora iz nafte i prirodnog gasa, kao najvažnijih izvora u svetu, prevazišlo je Frasch-ov process. Očekuje se povećana proizvodnja sumpora ovog porekla s obzirom na sve strožije zahteve u vezane za emisiju iz goriva.

Dobijanje sumpora zasniva se na konverziji vodoniksulfida (H_2S) u elementarni sumpor. Vodoniksulfid je nusprodukt prerade nafte i prirodnog gasa. Najčešći postupak za konverziju je Claus-ov proces kojim se prerađuje 95 - 97 % vodoniksulfida i dobija oko 90-95% proizvedenog sumpora.

Postrojenja za uklanjanje sumpora nalaze se pri većini postrojenja za preradu nafte i gasa širom sveta. Ovaj postupak ne donosi pravi profit, ali predstavlja suštinski korak koji omogućava kompletnoj proizvodnji da se odvija u skladu sa ekološkim propisima koji strogo ograničavaju ispuštanje sumpornih jedinjenja u atmosferu. Proizvođači nafte i gasa pokušavaju da maksimiziraju proizvodnju uz minimalne troškove pri čemu su sve više prisiljeni da se povinuju propisima o smanjenju nivoa sumpora u proizvodima. Tako mnoga postrojenja za uklanjanje sumpora nemaju dovoljan kapacitet.

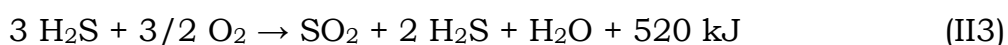
Prema Claus-ovom postupku elementarni sumpor se dobija delimičnom oksidacijom vodoniksulfida prema hemijskoj jednačini:



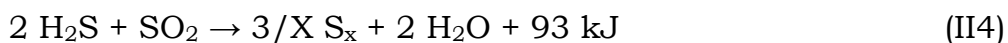
Prvobitno se proces vršio u jednom stepenu uz katalizator. Međutim, toplota reakcije se rasipala, a prinos sumpora je iznosio 75-90%.

Većina modernih postrojenja zasnovana je na modifikovanom Claus-ovom postupku u kome se reakcija (II2) odvija u dva koraka:

Prvi korak se odvija prema hemijskoj jednačini:



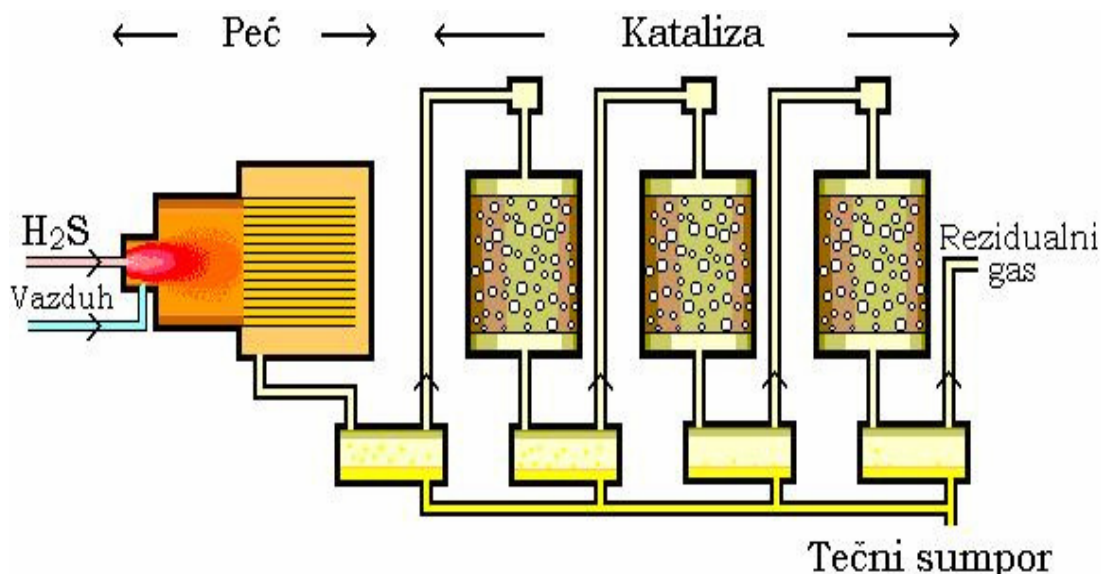
Drugi korak se odvija prema hemijskoj jednačini:



Para visokog pritiska generiše se u izmenjivaču otpadne toplote koji hladi gasove sa visoke temperature plamena na nižu temperaturu katalitičkog reaktora- konvertora. Pošto primenom jednog konvertora prinos sumpora ne može da bude veći od 75-90 %,

moderna postrojenja imaju dva ili tri (ponekad i četiri) konvertora u seriji pri čemu svaki naredni radi na nižoj temperaturi, a sumpor se uklanja između konvertora. Sva tri mehanizma pomeraju ravnotežu na desno, tako da je prinos sumpora iznad 98 % dostižan.

Šema Claus-ovog postrojenja prikazana je na Slici II2.



Slika II2. Šema Claus-ovog postupka [II2].

U ovom postrojenju, vodoniksulfid u struji vazduha delimično sagoreva do sumpordioksida. Tako nastala smeša vodoniksulfida i sumpordioksida prolazi kroz reaktor sa aktivnom glinicom kao katalizatorom, na kojoj komponente uzajamno reaguju gradeći elementarni sumpor i vodu.

Reakcija se obično odvija na atmosferskom pritisku. Dobijeni sumpor se kondenzuje i prelazi, u uslovima reaktora, u rastop i kao takav se odvođuje iz reaktora na skladište.

Claus-ovo postrojenje obično ima tri reaktora u nizu, kako bi se postiglo uklanjanje 90-95 % pa čak i do 98 % sumpora iz napojne struje. Gasovita faza se posle reakcije odvođuje na spaljivanje čime se povećava emisija sumpordioksida, kao u Rafineriji nafte Pančevo, ili

se u savremenim rafinerijama šalje u postrojenje za dalju redukciju sadržaja sumpora. Za ove svrhe mogu da se primene razni procesi, ali najčešći su SCOT postupak, Beaven ili Wellman-Lord procesi [II1].

1.4 Mogućnosti valorizacije sekundarnog sumpora

Osamdesetih godina prošlog veka, zakonska regulativa o zaštiti životne sredine, uslovila je prečišćavanje prirodnog gasa, rafinerijskih tokova i naftnih derivata u smislu uklanjanja sumpora. Ovim procesima milioni tona sumpora izdvojeni su iz nafte i prirodnog gasa i skladišteni u očekivanju boljih uslova na tržištu i uspostavljanja ravnoteže ponude i potražnje. Međutim potražnja je rasla sporo, zalihe sumpora su se povećavale, a cena mu je padala na nivo troškova prevoza. To je uslovalo praktično zatvaranje rudnika za eksploataciju sumpora, a proizvodnja sumpora u naftnoj industriji daleko je prevazilazila potrebe.

Danas je više od 90 % proizvodnje sumpora nepotrebno i predstavlja višak koji verovatno nikad neće izaći na tržište. Sumpor se na taj način pojavljuje kao visoko-tonažni finalni proizvod koji zahteva plasman. Njegova fizičko-hemijska i mehanička svojstva postaju sve interesantnija u traženju novih tržišta. Naučno-istraživački rad, koji najčešće finansiraju naftne kompanije, usmeren je ka traženju novih mogućnosti primene sumpora. Danas su naftne kompanije suočene sa problemom skladištenja ogromnih količina sumpora, kome se, do pojave novih tržišta, pristupa sa dva različita aspekta. Prema prvom aspektu, sumpor je vredna sirovina i treba ga skladištiti za kasniju upotrebu, ali tako da ni ljudi, ni životna sredina ne budu izloženi nekom štetnom uticaju. Drugi aspekt tretira proizvedeni sumpor kao otpad, te se razmatraju tehnologije njegovog trajnog odlaganja kako ne bi uticao na životnu sredinu [II6].

Zbog važne uloge sumpora u globalnoj ekonomiji i lakšeg pristupa u odnosu na druge industrijske sirovine, sumporu i njegovoj primeni je posvećena posebna pažnja međunarodne zajednice.

U Tabeli II1 prikazane su količine proizvedenog sumpora koji potiče iz različitih izvora za period 2009.-2011. god., kao i procena za 2012. i 2013. god. [II2].

Tabela II1. Proizvodnja elementarnog sumpora za period 2009.-2013. god. [II2].

Proizvodnja elementarnog sumpora iz različitih izvora (milioni t)					
	2009.	2010.	2011.	2012.	2013.
Nafta	22,6	24	25,1	26,8	28,1
Gas	24,4	27	27,9	29	30,7
Ostalo	3,4	4,2	4,6	4,8	4,9
Ukupno	50,4	55,1	57,5	60,6	63,7

Analiza proizvodnje i potrošnje elementarnog sumpora za period 2009.-2013. godine ukazuje da svetska proizvodnja raste prosečno za 6,6 % i da će dostići 63,7 miliona tona 2013. god.

Rafinerija nafte Pančevo ima kapacitet prerade od 4 500 000 t sirove nafte godišnje. Za svako od postojećih postrojenja definisan je kapacitet prema ulaznoj sirovini, a količina izlaznih tokova se menja u zavisnosti od vrste nafte koja se prerađuje. Ovi izlazni tokovi i nisu krajnji produkti rafinerije, već sirovine čijom će se daljom obradom i mešanjem u određenim odnosima i dodavanjem aditiva u postrojenju blendinga dobiti komercijalni proizvodi.

Prikaz procesa proizvodnje ukazuje na raspodelu sumpora:

- deo ostaje u proizvodima i taj deo će morati s vremenom da se smanji kako bi se kvalitet goriva uskladio sa evropskim standardima,
- deo odlazi u vazduh u obliku emisija sumpornih jedinjenja,
- deo odlazi u otpadne vode, a

- obradom otpadnih gasova nekih postrojenja uklanja se vodoniksulfid u procesu alkalnog pranja, a gas dobijen regeneracijom alkalija, koji je bogat vodoniksulfidom, upućuje se u postrojenje za proizvodnju sumpora.

Ukupna količina sumpora koja sa naftom uđe u Rafineriju nafte Pančevo lako bi mogla da se izračuna iako Rafinerija ne koristi naftu samo sa jednog lokaliteta odnosno sa istim sadržajem sumpora. Korišćenjem nafte različitog porekla menja se ne samo sadržaj sumpora, već i udeo jedinjenja koja su nosioci sumpora što utiče na proces proizvodnje, menjaju se vrednosti emisija u vazduh i otpadnu vodu, menja se raspodela sumpora u emisijama u vazduh i otpadne vode, pa i količina sumpora koja može da se proizvede po toni prerađene nafte. Pošto sve emisije u vazduh, vodu i čvrsti otpad nisu pod stalnom kontrolom, kako u smislu vrednosti, tako i sadržaja sumpora u njima, postavljanje bilansa proizvedenog sumpora predstavlja problem sa velikim brojem promenljivih. Treba reći da je kapacitet postojećeg postrojenja za proizvodnju sumpora dovoljno veliki čak i za uslove rada Rafinerije punim kapacitetom i pri preradi nafte bogatije sumporom [II6].

S obzirom da podaci ukazuju da najveći deo proizvedenog sumpora potiče iz nafte i prirodnog gasa, oko 92 %, kao i da je godišnja proizvodnja u porastu, rešenje problema nagomilavanja sumpora treba tražiti u dobijanju visokotonažnih proizvoda.

U tom smislu, mogućnosti valorizacije sekundarnog sumpora su sledeće:

- proizvodnja i primena sumpornog betona i asfalta,
- za impregnaciju betona, cigle, crepa,
- primena sumpora za stabilizaciju i solidifikaciju opasnog otpada, kao i
- proizvodnja đubriva na bazi sumpora.

Analize svetskih tržišta pokazale su da se najveća potrošnja sumpora očekuje u budućoj proizvodnji sumpornog betona i sumpor-

modifikovanog asfalta. Ove dve oblasti, u realizaciji industrijske proizvodnje i široke primene, zahtevaju najmanja investiciona ulaganja, a ne donose znatnije promene u dugogodišnjoj praksi primene klasičnog betona i asfalta.

1.4.1 Primena sekundarnog sumpora u građevinarstvu

Istraživanja u okviru ove teze imala su za cilj valorizaciju sumpora proizvedenog u procesima prerade sirove nafte kroz primenu u građevinarstvu. Već više od tridesetak godina poznata je primena sumpora za obradu zidova sumpornim umesto standardnim krečnim malterom, obeležavanje saobraćajnica, u proizvodnji sumpornog betona i asfalta, ali još uvek ne u širokim razmerama. Naime, elementarni sumpor, relativno jeftin materijal jedinstvenih svojstava, ima važnu primenu u proizvodnji građevinskih materijala koji pretenduju da zauzmu mesto konvencionalnim materijalima, Portland cementnom betonu i malteru, kao i asfaltu [II4].

U završnim građevinskim radovima, upotreba klasičnog maltera za pripremu zidova izrađenih od betonskih blokova zamenjena je bojama koje su napravljene sa sumporom u kombinaciji sa klasičnim bojama. Ovakve prevlake su dekorativne, otporne na vodu, obezbeđuju dobra mehanička svojstva zidova i isključuju dugo vreme sušenja maltera da bi zid mogao da se podvrgne bojenju.

Poznati su i hidroizolacioni i antikorozioni premazi na bazi sumpora [II7].

Formulacija koja se koristi za bojenje zidova sadrži 97 % sumpora, 1% plastifikatora, 1% fiber glasa, a ostatak dekorativnog materijala čini boja. Sastojci se zagrevaju u otvorenoj posudi na temperaturi malo višoj od temperature topljenja sumpora, a nanose se rasprskavanjem ili četkom po površini betonske podloge u što

tanjem sloju. Već 5 minuta nakon nanošenja, materijal postiže maksimalnu čvrstinu. Ovaj materijal pogodan je za objekte koji treba da su otporni na vodu i udare vetra. Primjenjuje se u oblastima podložnim zemljotresima, tornadu ili sličnim potresima. Postupak ima mnogo prednosti jer je jeftin, brz i efikasan.

Za obeležavanje saobraćajnica koriste se razne formulacije boja, lakova i plastičnih materijala. Neke od boja ne vezuju se za beton ili asfalt, zahtevaju dugo vreme sušenja, a neki plastični materijali su skupi. Boje na bazi sumpora praktično eliminišu sve nedostatke. Sumpor se za ove svrhe modifikuje polisulfidima što unapređuje njegova polimerna svojstva. Smeša sumpora, boje i modifikatora zagreva se uz mešanje na 150 °C, a nanosi se na kolovoz uobičajenim tehnikama. Ova boja dobro prijanja za asfalt, kao i za beton, bez prethodne pripreme. Premaz je pokazao zadovoljavajuće rezultate u uslovima visoke i niske temperature, na vlažnom i suvom vazduhu. Nedostatak ovog materijala je što se za sada proizvodi u svim nijansama žute, crvene ili crne boje, ali ne i bele.

Pored toga, moguća je i primena elementarnog sumpora kod impregnacije cigli i crepa čime se sprečava apsorpcija vode, unapređuju mehanička svojstva i produžava vek ovim građevinskim elementima. Konstatovano je unapređenje kvaliteta ovog građevinskog materijala, definisani su uslovi impregnacije i formulisane su jednačine kojima se određuje debljina sloja sumpora za zadata propustljivost vode.

U zemljama Bliskog istoka, pesak, koji raznosi vetar, zasipa naselja. Stabilizaciju peska, u cilju sprečavanja raznošenja, moguće je izvršiti bituminoznim materijalom, a postignuti efekti su različiti u zavisnosti od kvaliteta peska i količine bituminoznog materijala. Nedostaci ovakvih sistema objašnjavaju se neodgovarajućim vezama između komponenti sistema i visokim temperaturama ambijenta. Dodatak sumpora povećava vezu između komponenti u smešama sumpor/asfalt-pesak i sprečava raznošenje peska.

Elementarni sumpor je moguće primeniti i za vezivanje čestica letećeg pepela [II8,II9]. Dodavanjem elementarnog sumpora letećem pepelu, zagrejanom na 150 do 170 °C, smanjena je emisija čestica letećeg pepela manjih od 63 µm. Sa porastom količine dodatog sumpora od 4 do 22%, emisija letećeg pepela opada sa 17,5 na 1%. Ne treba zaboraviti da na ovaj način raste ukupna količina otpadnog materijala i nije određena vremenska efikasnost ovakvog sistema na smanjivanje prašine letećeg pepela.

Rastopljeni elementarni sumpor meša se sa otpadnim, često opasnim, materijalom, fino usitnjenim, prevlači njegovu površinu i tako ga kapsulira. Nije potrebno dodavati hemijski stabilizator da bi se obezbedila sitnozrnasta struktura sumpora; pošto je otpadni materijal vrlo sitan on istovremeno predstavlja i centre kristalizacije. Otpadni materijal koji se obrađuje na ovaj način čine ugljovodonici, metalurški mulj, otpad iz naftne industrije, teški metali, hloridi, pesticidi i njihove smeše. Hlađenjem ovog sistema dobija se sintetički agregat koji može da se koristi kao prirodni šljunak u proizvodnji standardnog betona sa Portland cementom, za asfaltiranje sumpornim asfaltom, sumpornim betonom kao i za nasipanje puteva. Drobljenjem može da se svede na potreban granulometrijski sastav. Pre upotrebe trebalo bi da se ispita na toksičnost, odnosno na spiranje komponenti opasnog otpada vodom [II4].

Solidifikacija je postupak kapsuliranja zagađujućih supstanci, a njihova stabilizacija hemijskom reakcijom sa stabilizacionim agensom je proces kojim im se smanjuje pokretljivost. Mnoge štetne materije mogu da se odlažu stapanjem sa modifikovanim sumpornim vezivom koje se otopi, dodaju se štetne materije, homogenizuje se, hladi i posle očvršćavanja odlaže u pogodne kontejnere [II10].

U oblasti građevinarstva, proizvodi koji značajnije mogu da utiču na potrošnju sumpora su sumporni beton, sumporni asfalt i sintetički agregati.

1.5 Zaključne napomene

Sumpor se razlikuje od ostalih minerala u smislu eksploatacije nalazišta i problema zaliha. Održiva proizvodnja sumpora se ne dovodi u pitanje sve dok svetskom ekonomijom diriguje nafta. Vađenje sumpora iz zemlje je prestalo, ne zbog osiromašenih resursa, već zato što količina koja se može povratiti u vidu nusproizvoda pri preradi nafte i prirodnog gasa više nego zadovoljava potražnju za sumporom širom sveta. Sumporna kiselina, kao nusproizvod iz metalnih topionica, omogućava dodatne zalihe.

Dok je proizvodnja sumpora u porastu širom sveta kao rezultat rastuće ekološke svesti, korišćenje sumpora u mnoštvu krajnjih primena raste sporije. Ogromne količine sumpora i sumporne kiseline troše se u mnogim industrijama, ali ne onoliko koliko se proizvodi. Ekspanzivna svetska trgovina prenosi ogromne količine sumpora iz velikih proizvodnih oblasti do velikih potrošača. Zalihe se, međutim, akumuliraju na udaljenim mestima gde rastojanja do tržišta čine transport nedopustivo skupim ili kada je infrastruktura neadekvatna za prenos velike količine proizvedenog sumpora.

Kumulativni efekti proizvodnje sumpora takođe se razlikuju od rezultata proizvodnje drugih minerala. Savremena proizvodnja sumpora zapravo rezultira boljim ekološkim uslovima. Njome se sprečava emisija SO₂ i drugih štetnih jedinjenja u atmosferu.

Izazovi sa kojima se suočava industrija sumpora su jedinstveni. U drugim industrijama, glavni problem je obezbediti kontinuitet proizvodnje i istovremeno zaštititi životnu sredinu što je više moguće. Industrija sumpora suočava se sa pitanjem šta da se radi sa svim proizvedenim sumporom. Uz činjenicu i da se ekološki propisi pooštavaju, u ovom veku će morati da se poveća potrošnja sumpora, ali i da se pronađu prihvatljivi načini za odlaganje viška sumpora bez ugrožavanja životne sredine [II1].

2. BETON NA BAZI SUMPORA

Betoni i malteri na bazi sumpora su termoplastični kompozitni materijali koji se sastoje od mineralnog agregata, punioca i sumpora kao vezivnog sredstva, umesto cementa i vode kao u konvencionalnom Portland cementnom betonu, a dobijaju se na temperaturama iznad tačke očvršćavanja sumpora.

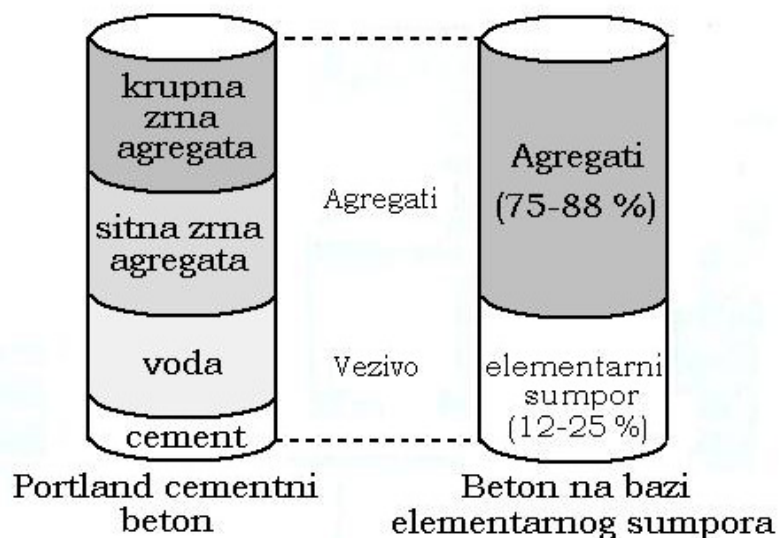
Beton na bazi sumpora je novi građevinski materijal koji u nekim oblastima gradnje zamenjuje beton dobijen sa Portland cementom. Konvencionalni betoni pokazali su veliku osetljivost na dejstvo mineralnih i organskih kiselina i soli u poljoprivredi. Zbog toga, a i iz higijenskih razloga, površine Portland cementnog betona često su izložene pranju vodom pri povišenom pritisku, što prouzrokuje abraziju, pojavu pukotina, uništavanje pojedinih ploča i stvaranje rupa koje ugrožavaju životinje. Primenjene su i mere za zaštitu ovog betona površinskom obradom epoksi prevlakama. Procesi su u nekim uslovima usporeni, ali ne i zaustavljeni. Brzina razgradnje nezaštićenog standardnog betona je drastična u ovim uslovima, kao i na objektima koji su izloženi dejstvu morske vode. Za razliku od Portland cementnog betona, beton na bazi sumpora, koji se javlja kao alternativa, neosetljiv je na većinu hemikalija i mehanički je otporan.

Pregledom literature može se zaključiti da su u ovoj oblasti korišćeni različiti termini. U okviru teorijskog dela ove teze usvojeni su termini kojima se služe Mohamed i El Gamal [II4].

2.1 Beton na bazi elementarnog sumpora

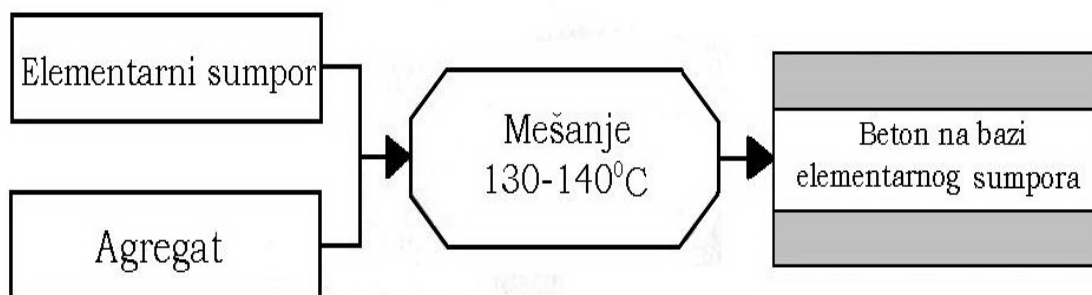
2.1.1 Terminologija

Standardni beton sa Portland cementom predstavlja mešavinu precizno određenog udela cementa, mineralnog agregata (pesak i šljunak) i vode. Kod ovih betona zrna agregata povezana su hidrauličnim vezivom- Portland cementom. Za dobijanje betona na bazi sumpora, kao vezivno sredstvo za povezivanje zrna agregata koristi se sumpor u istopljenom stanju, pa se stoga može reći da zamenjuje cement i vodu u regularnoj Portland cementnoj mešavini, Slika II3 [II4].



Slika II3. Poređenje sastava Portland cementnog betona i betona na bazi elementarnog sumpora [II4].

Ukoliko se koristi sumpor u svom elementarnom obliku, bez dodatka hemijskih aditiva, dobija se materijal poznat pod nazivom *beton na bazi elementarnog sumpora*, Slika II4 [II4].



Slika II4. Tehnološki postupak dobijanja betona na bazi elementarnog sumpora sa usvojenom terminologijom [II4].

Prema proceduri ACI (American Concrete Institut) [II11,II12], beton na bazi elementarnog sumpora u svom sastavu, pored agregata (peska i šljunka) i elementarnog sumpora kao veziva, može imati i leteći pepeo ili neki drugi punilac.

2.1.2 Istorijski razvoj betona na bazi elementarnog sumpora

Godinama unazad elementarni sumpor je kao vezivno sredstvo korišćen zajedno sa različitim agregatima za pripremu građevinskih materijala na bazi sumpora: maltera, betona i asfalta. Kao i kod klasičnih Portland cementnih betona, za pripremu sumpornih betona kao agregat je moguće koristiti "teške" agregate (pesak, šljunak, kamen ili drobljeni kamen) ili "lake" agregate (sinterovani leteći pepeo ekspanzirana glina, šljaka). Sumporni beton se dobija hlađenjem mešavine agregata i istopljenog sumpora, nakon čega ona očvršćava dajući proizvodu čvrstoću sličnu Portland cementnom betonu.

Primena sumpora kao istopljenog vezivnog sredstva u konstrukcionim materijalima datira još od praistorije [II13]. Tokom XVII veka u Latinskoj Americi sumpor je korišćen da bi povezo metal

sa kamenom. Tokom I svetskog rata, zbog potreba za sumporom, eksploatisano je nekoliko novih nalazišta u Severnoj Americi čime je godišnja proizvodnja sumpora u SAD udvostručena. Ovo je imalo za posledicu višak sumpora usled čega je povećan interes za razvojem novih primena sumpora. Potencijalno korišćenje viška sumpora u proizvodnji konstrukcionih materijala publikovali su još 1921. godine Bacon i Davis [II14]. Oni su otkrili da mešavina 60 % peska i 40 % elementarnog sumpora daje materijal odlične čvrstoće i velike otpornosti na dejstvo kiselina. Pomenuti materijal bio je i predmet istraživanja Dueckera (1934.) [II15], koji je otkrio da prilikom cikličnih promena temperature kod ovakvog materijala dolazi do porasta zapremine i gubitka savojne čvrstoće. Metode za ispitivanje materijala na bazi sumpora objavio je 1940. godine McKinney [II16], što je detaljno opisano u ASTM dokumentu i odnosilo se na hemijski otporan sumporni malter [II17]. Kasnih šezdesetih godina XX veka, Dale i Ludwig [II18-II21] su postavili temelje istraživanju vezanom za dobijanje sumpor agregatnih sistema, što se svodilo na veoma precizno definisanje granulometrijskog sastava agregata čime je bilo moguće postići optimalnu čvrstoću betona. Nakon toga, Crow i Bates su nastavili istraživanja vezana za razvoj bazaltnog betona na bazi elementarnog sumpora velike čvrstoće [II22]. Kasnije su mnogi istraživači počeli da se bave raznim istraživanjima koja su omogućavala primenu sumpora u konstrukcionim materijalima.

2.1.3 Sirovine za dobijanje betona na bazi elementarnog sumpora

Elementarni sumpor

Za dobijanje betona na bazi elementarnog sumpora može se koristiti primarni ili sekundarni sumpor u kristalnom ili amorfnom obliku [II23]; oblik i čistoća sumpora nisu od značaja pod uslovom da sadržaj glina ili drugih primesa koje upijaju vodu ne čini više od oko 4 %. Istraživanja su pokazala da nečistoće nemaju uticaja na čvrstoću sumpora [II24]. Pošto se sumpor koristi u istopljenom stanju, veličina čestica praktično je nebitna.

Sadržaj sumpora u mešavini treba da bude 10-25 tež. % da bi se postigli efekti "lepljenja" zrna agregata [II25].

Punioci

Izbor mineralnog punioca je značajan jer on sa vezivom gradi pastu koja prekriva i vezuje krupnije i sitnije čestice agregata dajući čvrst i gust proizvod.

Funkcije punioca su sledeće [II26]:

- Kontrolise viskoznost tečne paste sumpor-punioc;
- Omogućava obradivost i izlivanje vrelog betona;
- Obezbeđuje centre nukleacije za formiranje i rast kristala u pasti i minimizira rast velikih, igličastih kristala;
- Popunjava šupljine između zrna mineralnog agregata koje bi inače bile ispunjene sumporom;
- Smanjuje skupljanje pri očvršćavanju, kao i koeficijent termičkog širenja;
- Deluje kao sredstvo za zgušnjavanje smanjujući tendenciju za razdvajanjem i obezbeđuje dobijanje homogenog proizvoda;
- Deluje kao sredstvo za ojačavanje matriksa čime se povećava čvrstoća.

Stoga punioc mora da bude gusto pakovan i odgovarajuće granulacije da bi obezbedio veliki broj čestica po jedinici mase, naročito centre nukleacije.

Agregat

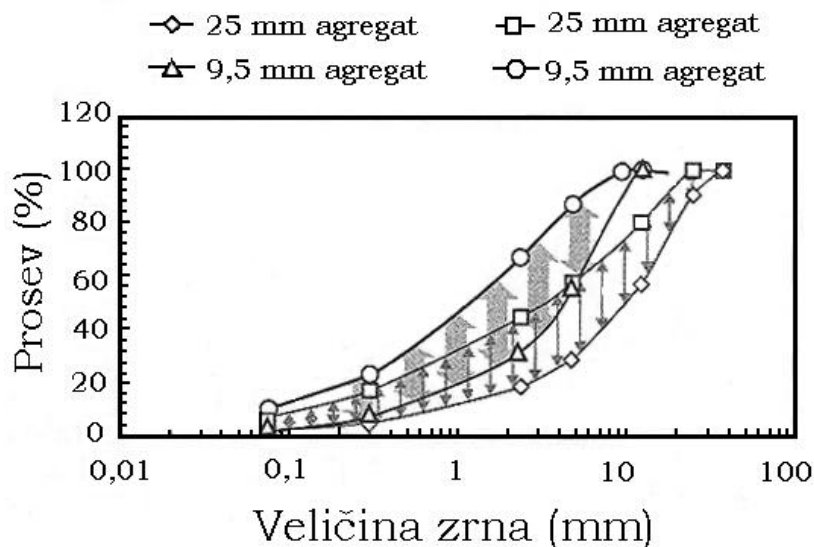
Za dobijanje betona na bazi elementarnog sumpora mogu se koristiti različiti agregati: šljunak, pesak, drobljeni kamen, šljaka, vulkanski pepeo i lava, drobljene opeke, kao i razni otpadni materijali iz eksploatacije ruda. Kao nečistoće, u manjoj količini mogu se tolerisati soli, organske materije, dok sadržaj glinenih materijala treba da bude <1%. Morski i pustinski pesak mogu da se koriste bez prethodne pripreme tj. pranja.

Granulometrijski sastav i oblik zrna takođe u velikoj meri ima uticaj na čvrstoću betona na bazi elementarnog sumpora, što je analogno sa Portland cementnim betonom [II25].

Sferična zrna obezbeđuju veliku kompaktnost mešavine, stoga i malu poroznost i veću čvrstoću. Takođe, potrebna količina veziva se smanjuje.

Granulometrijski sastav se određuje sa ciljem da se obezbedi najmanji mogući razmak između zrna agregata. Prema ACI [II12], da bi se postiglo gusto pakovanje, sve čestice agregata su svrstane u tri grupe: krupne i sitne čestice agregata i mineralni punioci. Na Slici II5 prikazane su preporučene frakcije i njihov udeo sa ciljem postizanja optimalnog pakovanja u betonu.

Agregat igra ključnu ulogu u dobijanju otpornog materijala. Apsorpcija vlage može se ograničiti upotrebom gusto pakovanih mineralnih agregata. Neophodan je izbor kvalitetnih agregata koji će biti odgovarajući za određene primene. U cilju određivanja pogodnosti agregata za neku primenu, preporučuju se preliminarna testiranja.



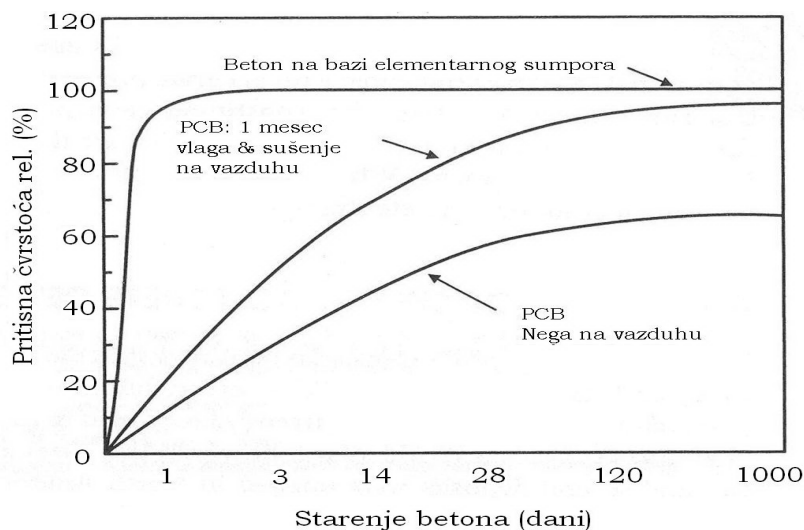
Slika II5. Preporučena raspodela veličine zrna agregata 25-9,5 mm [II4].

2.1.4 Svojstva betona na bazi elementarnog sumpora

Beton na bazi elementarnog sumpora pokazuje prednost u odnosu na Portland cementne betone za neke određene primene. Jedna od najvažnijih prednosti je brz razvoj čvrstoće, zbog čega se ovi betoni mogu uspešno koristiti za ugradnju na niskim i visokim temperaturama.

Rezultati istraživanja pokazali su da betoni na bazi elementarnog sumpora sa različitim agregatima dostižu maksimalnu pritisnu čvrstoću tokom nekoliko sati nakon izlivanja. Nije primećen značajan porast čvrstoće prilikom očvršćavanja uzoraka na vazduhu na sobnoj temperaturi. Vidljive pukotine javljaju se na uzorcima izrađenim od agregata koji sadrže sastojke koji upijaju vodu [II4].

Portland cementni betoni dostižu maksimalnu čvrstoću posle nekoliko nedelja nege u vlagom zasićenoj atmosferi, Slika II6.

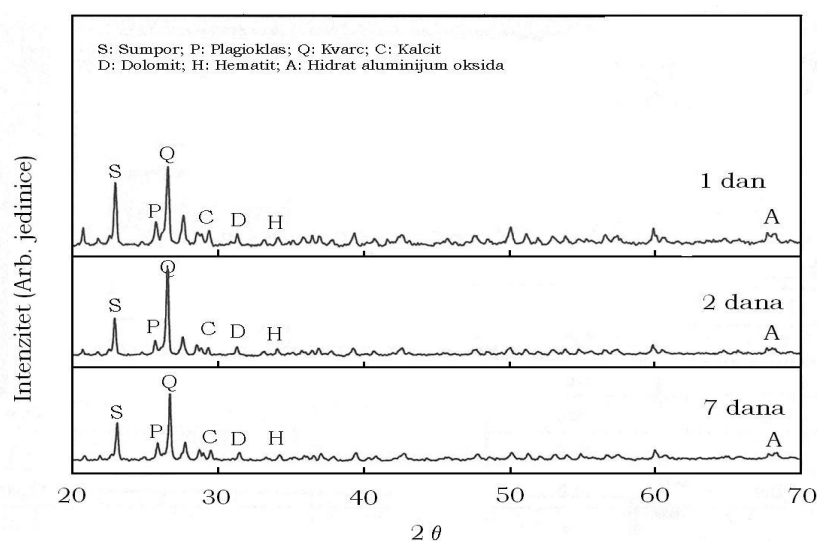


Slika II6. Razvoj čvrstoće sumpornog i Portland cementnog betona sa vremenom starenja i u zavisnosti od uslova nege [II25].

Naime, hidratacija Portland cementnih betona traje 28 dana u uslovima odgovarajuće vlage i temperature, nakon čega se postiže 90% konačne čvrstoće betona [II4]. Sa druge strane, beton na bazi elementarnog sumpora postiže konačnu vrednost čvrstoće nakon samo nekoliko sati, dok parametri kao što su temperatura ili vlažnost sredine nemaju uticaj na razvoj čvrstoće [II25]. Treba istaći da se pritisna čvrstoća betona na bazi elementarnog sumpora kreće u opsegu 40 - 50 MPa [II4].

Razvoj pritisne čvrstoće betona na bazi elementarnog sumpora može se posmatrati i tumačiti praćenjem promene mineraloškog sastava XRD analizom. Rezultati XRD analize testiranih uzoraka posle 1, 2 i 7 dana na suvom vazduhu i temperaturi od 40 °C prikazani su na Slici II7.

Osnovne komponente koje ulaze u mineraloški sastav betona na bazi elementarnog sumpora su: sumpor (S) i kvarc (Q). Faze prisutne u manjoj meri su: plagioklas (CaAlSiO_3), hidrat aluminijum oksida ($5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), kalcit (CaCO_3), hematit (Fe_2O_3) i dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).



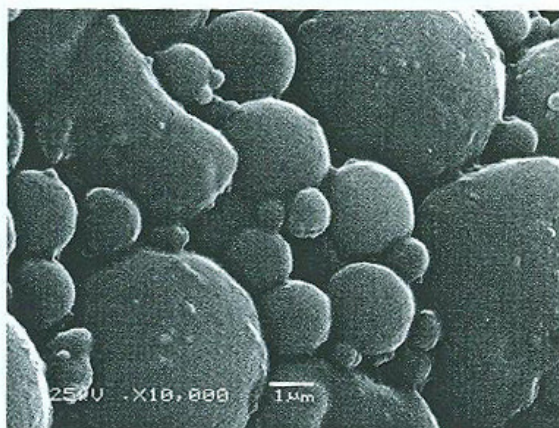
Slika II7. XRD analiza betona na bazi elementarnog sumpora tokom nege [II27,II28].

Velika pritiska čvrstoća betona na bazi elementarnog sumpora može se pripisati reaktivnim alumosilikatnim i kalcijumaluminosilikatnim fazama (Si, Al i Ca oksidi). Leteći pepeo takođe ima uticaj na razvoj čvrstoće betona tako što alumosilikatne komponente reaguju sa kalcijumoksidom gradeći cementni vezivni materijal. Treba napomenuti da je sadržaj molekula vode u nastalim hidratisanim jedinjenjima nepoznat jer se u procesu voda ne koristi. Pitanje koje zahteva dalje istraživanje je da li ta voda potiče od vlažnosti atmosfere ili od vezane vode u agregatu. Mineraloški sastav uzorka betona na bazi elementarnog sumpora posle 1 dan tretmana ne razlikuje se od mineraloškog sastava uzoraka tretiranih 2 i 7 dana na istoj temperaturi, što znači da nije došlo do pojave novih faza, odnosno da je mehanička čvrstoća postignuta u ranoj fazi.

Mehanička čvrstoća direktno je povezana sa defektima mikrostrukture.

Mikrostrukturna karakterizacija, izvedena skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM), pokazala je značajan stepen

gustine pakovanja sa nešto prisutnih malih i diskontinualnih pora, Slika II8 [II4].

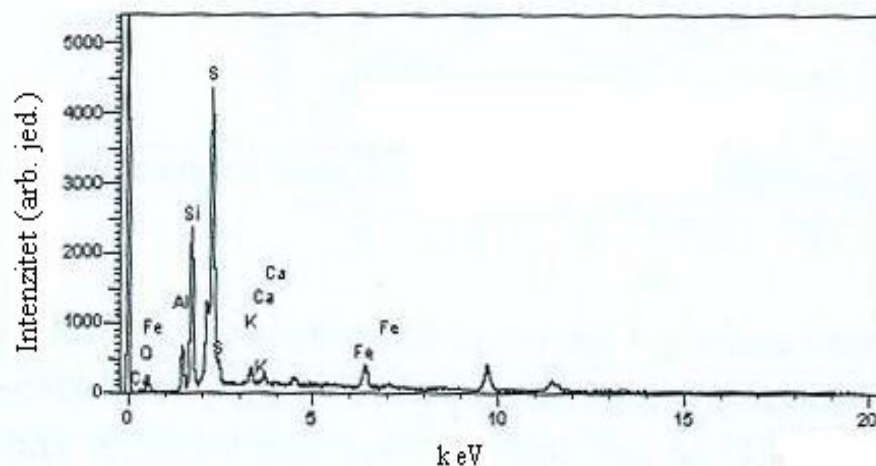


Slika II8. SEM snimak betona na bazi elementarnog sumpora [II4].

Hemijska analiza dobijena energodisperzivnom spektroskopijom (EDS), prikazana na Slici II9, pokazala je da se beton na bazi elementarnog sumpora pretežno sastoji od jedinjenja koja sadrže sumpor i silicijum. Uočavaju se oštri pikovi velikog intenziteta sa malim sadržajem atomskog sumpora, što ukazuje na izraženu kristalnu strukturu [II4].

Kumulativna raspodela pora, dobijena analizom slike, pokazala je da su u matriksu pore uniformno raspoređene [II4].

Na osnovu eksperimentalnih rezultata zaključeno je da je razvoj mehaničke čvrstoće kod betona na bazi elementarnog sumpora isključivo fizičke prirode. Osnovne komponente agregata prekrivene su rastopljenim sumporom i, nakon hlađenja, dobija se očvrstnut matriks. Posle samo jedan dan, postiže se 90 % mehaničke čvrstoće, a konačna čvrstoća tokom tri dana [II4].



Slika II9. EDS spektar betona na bazi elementarnog sumpora [II4].

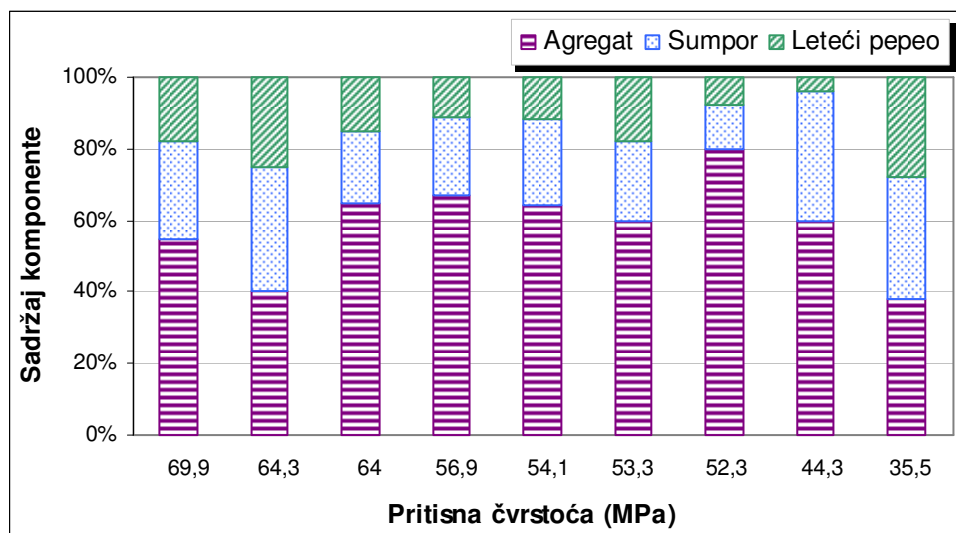
2.1.5 Otpornost betona na bazi elementarnog sumpora

Osnovni nedostatak betona na bazi elementarnog sumpora je veliko zapreminsko skupljanje koje se javlja prilikom hlađenja do sobne temperature [II4].

Beton na bazi elementarnog sumpora nije otporan na ciklična ponavljanja mržnjenja i odmrzavanja, vlagu ili potapanje u vodu.

Kada se elementarni sumpor i agregat mešaju na povišenoj temperaturi, izlivaju i hlade radi dobijanja betona na bazi elementarnog sumpora, sumporno vezivo, prilikom hlađenja iz tečnog stanja, prvo kristališe kao monoklinični sumpor (S_{β}) na 114°C uz smanjenje zapremine od 7 %. Pri daljem hlađenju na ispod 96°C , monoklinični sumpor počinje da se transformiše u ortorombični (S_{α}), stabilni oblik sumpora na sobnoj temperaturi. Ova transformacija je brza i generalno se dešava za manje od 24 časa. Pošto je S_{α} gušći od S_{β} , skupljanjem čvrstog sumpora, u materijalu se stvaraju naponi. Takva naprezanja u sumpornom vezivu dovode do propadanja materijala [II29].

Eksperimentalni rezultati pokazali su da pritisna čvrstoća betona na bazi elementarnog sumpora zavisi od sadržaja sumpora, pri čemu bitnu ulogu ima vrsta i sadržaj agregata, kao i sadržaj punioca [II30].



Slika II10. Varijacije pritisne čvrstoće betona na bazi elementarnog sumpora u zavisnosti od sastava [II30].

Rezultati ispitivanja uticaja vode na betone na bazi elementarnog sumpora izrađene od različitih agregata, pokazali su da širenje betona, a samim tim i čvrstoća, zavisi od vrste agregata i sadržaja sumpornog veziva [II31].

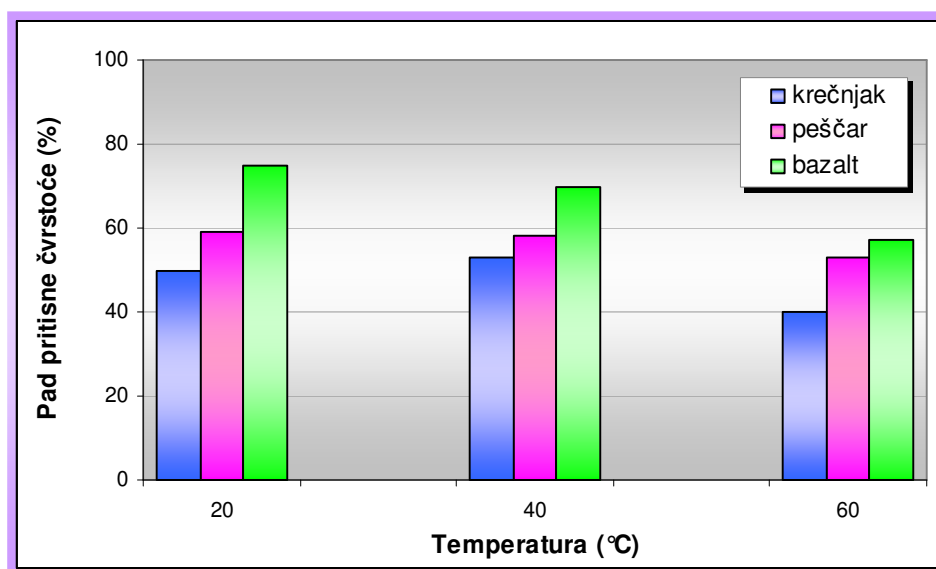
Učinjeni su pokušaji da se prevaziđe problem ekspanzije betona predtretmanom agregata različitim dodacima, pri čemu je smanjenje ekspanzije postignuto primenom glicerina i silana. Uopšteno, efekti primene dodataka zavisili su od vrste agregata [II31].

Pri potapanju u vodu betona na bazi elementarnog sumpora, pukotine su primećene samo kod uzoraka čiji su agregati sačinjeni od sastojaka koji upijaju vodu (glineni minerali). Upijanje vode dovodi do loše veze između sumpornog veziva i agregata. Nastale sile ekspanzije

prouzrokuju dezintegraciju betona. Formiranje prskotina i mikro-pukotina olakšava prodiranje vode.

Razvoj površinske dezintegracije i pucanja pripisuje se nekompatibilnim zapreminskim promenama usled razlika u koeficijentima termičkog širenja. Takođe, pri hlađenju betona, odnosno očvršćavanju, smanjenje zapremine sumpora mnogo je veće nego zapreminske promene čestica agregata, što rezultuje pojavom mikro-pukotina. Potapanjem betona u vodu, ove pukotine dozvoljavaju vodi da lako prodre do površine sumpor-agregat, usled čega dolazi do razdvajanja ovih komponenti.

Efekat kombinacije uticaja vode i temperature na čvrstoću betona na bazi elementarnog sumpora bio je predmet brojnih istraživanja. Uzorci betona izrađeni od različitih agregata i tretirani u vodi na različitim temperaturama nisu pokazali jasan trend redukcije čvrstoće. Vrednosti pada čvrstoće zavisile su od vrste agregata i temperature. Za skoro sve vrste agregata, najveći pad čvrstoće bio je za najnižu temperaturu, a najniži za najvišu temperaturu, kao što je prikazano na Slici II11 [II32].



Slika II11. Pad pritiskne čvrstoće sumpornog betona sa različitim agregatima posle 28 dana u vodi [II32].

2.1.6 Zaključne napomene

Beton na bazi elementarnog sumpora nije zadovoljio u mehaničkom smislu usled dezintegracije pri izlaganju vlažnim uslovima, ponovljenim ciklusima smrzavanja i odmrzavanja i potapanju u vodu.

Generalno, postoje dva načina da se materijal oslobodi napona usled kontrakcije- modifikovanjem sumpornog veziva, tako da se sumpor zadrži u β -obliku ili dozvoljavanjem prelaska u α -oblik, ali sprečavanjem formiranja makrokristala sumpora koji bi izazvali kontrakciju.

2.2 Beton na bazi modifikovanog sumpora- sumporni beton

Sumporni beton, dobijen mešanjem modifikovanog rastopljenog sumpora, odgovarajućeg agregata i punioca predstavlja kompozitni materijal izuzetnih svojstava koji treba da zameni upotrebu Portland cementog betona u građevinarstvu.

Ovaj jedinstveni materijal, pored niza istih ili sličnih karakteristika značajnih za betone, pokazuje brojne prednosti u odnosu na beton na bazi Portland cementa [II4]:

- Sumporni beton ima izuzetnu otpornost na dejstvo mnogih mineralnih i organskih kiselina i soli (koroziorna otpornost), čak i kada su u vrlo visokim koncentracijama, te je pogodan za primenu u agresivnim uslovima hemijskih postrojenja, životinjskih farmi i građevinskih objekata koji su u kontaktu sa morskom vodom i sl. [II33];
- Sumporni beton, zbog prisustva hidrofobnog sumpora, ima veoma nisku vodopropustljivost te može da se koristi i kao hidroizolacioni materijal;
- Očvršćava vrlo brzo i postiže minimum 70 – 80 % zahtevanih karakteristika u roku od 24 sata;
- Visoke vrednosti konačne čvrstoće;
- Može se primenjivati i na temperaturama ispod nule;
- Sile zatezanja, pritiska i savijanja, kao i vreme zamora materijala su bolji.
- Može da se reciklira tako što se izdrobi, zagreje do temperature topljenja i radi sa njim kao sa svežim materijalom.

Osnovni nedostatak je cena modifikovanog sumpornog veziva, koja je 2-3 puta viša od cene Portland cementa, što ograničava njegovu primenu. Primena se svodi na slučajeve gde visoka cena može da se opravda većom izdržljivošću i boljim svojstvima u određenim uslovima. Masovnoj primeni modifikovanog sumpora može da doprinese samo snižavanje troškova, što u ovom trenutku još ne izgleda moguće.

Drugi nedostatak sumpornog betona je temperatura smeše sa kojom se radi i koja zahteva primenu zaštitne opreme za radnike, kao i izdvajanje sumpordioksida i vodoniksulfida od kojih prvi iritira oči i organe za disanje, a drugi je otrovan.

Treći nedostatak sumpornog betona je neprijatan miris koji ga prati dugo po proizvodnji i ugradnji.

Proizvodnja sumpornog betona, iako se pojavio u SAD, Kanadi i Poljskoj kao komercijalni proizvod, ne predstavlja tačno definisan proces, niti je njegov sastav precizno određen (menja se od autora do autora). Uopšteno, pored sumpora, sumporni beton sadrži mineralni agregat (kamen, krečnjak, šljunak, šljaka, dolomit, drobljeni beton sa Portland cementom, kalcijumsilikat kao termički izolator, vlakna staklene vune, pesak, sintetički agregati, vulkanski materijal, keramički materijal i dr.), punilac (pesak, leteći pepeo, ugalj, dolomit, gips, krečnjak, pirit, mleveni granit, kalcit, barit i dr.) i različite aditive za modifikaciju, odnosno plastifikaciju sumpora, suzbijanje kristalizacije, suzbijanje nastajanja i izdvajanja sumpornih gasova, uklanjanje neprijatnog mirisa betona, povećanje mehaničke čvrstoće i dr. (diciklopentadien (DCPD), površinski aktivne materije, bitumen, olefinski polisulfidi, metalni sulfidi, nafta, glicerol, silani, stiren, vinil-toluen, gline, 1,5,9-ciklododekatrien ili reakcioni proizvod difenoksiditiofosfinske kiseline sa sumporom i α -metilstirenom i dr.). Za određeni agregat, koji se bira tako da bude najbliži mestu primene, treba definisati veličinu i oblik čestica, njihovu teksturu, optimalnu količinu sumpora u smeši i količinu i tip aditiva.

Primenom sumpornog betona isključena je upotreba vode, koja je često u nedostatku (zemlje Bliskog istoka) ili je raspoloživa zagađena i sa viškom mineralnih soli, što prouzrokuje brže propadanje betona sa Portland cementom i utiče negativno na njegova svojstva.

Razvijanje tehnologije dobijanja sumpornog betona, tj. betona na bazi modifikovanog sumpora, bilo je uslovljeno nedostacima koje je ispoljavao beton na bazi elementarnog sumpora. Naime, proizvodi od betona na bazi elementarnog sumpora, pored toga što imaju izuzetno veliku čvrstoću i dobru otpornost na dejstvo kiselina, pokazuju nakon vrlo kratkog vremena (manje od mesec dana) izvesnu krtost koja je posledica kristalnih transformacija sumpora i krunjenja pod dejstvom temperaturnih stresova, što je ograničavalo njihovu komercijalizaciju. Ova pojava se mogla tumačiti porastom stepena kristalizacije polaznog amornog sumpora. Stoga se radilo na razvoju metoda kojima bi bilo moguće sprečiti kristalne promene sumpora dodavanjem različitih organskih i neorganskih dodataka, kao što su: ugalj, pesak, bitumen, olefinski polisulfidi ili njihova smeša. Pomenuti dodaci stavljaju se u rastop sumpora pri dobijanju sumpornog betona ili su prethodno sa sumporom dali produkt polimerizacije. Poslednjih godina modifikacija sumpora se najčešće vrši reakcijom sumpora sa diciklopentadienom (DCPD) i oligomerima, pri čemu nastaje modifikovani ili plastificirani sumpor. Modifikovani sumpor je termoplastični polimer koji se sastoji iz smeše elementarnog sumpora (~95 %) i oko 5 % mešavine diciklopentadiena i oligomera u odnosu 1:1. Primenom ovako modifikovanog sumpora u pripremi sumpornog betona smanjena je krtost betona i omogućena je kontrola njegove sklonosti ka kristalnim transformacijama čime su mu znatno poboljšana svojstva, posebno dugotrajnost i životni vek. Međutim, modifikovani sumpor nije naišao na dobar prijem na tržištu zbog visoke cene i neprijatnog mirisa [II4].

Sumporni beton koristi se kao građevinski konstrukcioni materijal, za izradu, cigli, crepova, ivičnjaka za autoputeve i parkinge, ploča za pešačke staze, ograda, slivnika, oluka, drenažnih i melioracionih sistema za poljoprivredu, podova i slivnika na farmama životinja, delova naftnih platformi, lučkih i priobalnih konstrukcija izloženih dejstvu morske vode, platformi na mostovima, podova, slivnika i temelja za opremu u hemijskoj i prehrambenoj industriji, kanalizacionih cevi, bazena za plivanje, septičkih jama, industrijskih rezervoara za otpadne vode, železničkih pragova. Rasprskavanjem toplog sumpornog betona postiže se zaštita od vode i erozije kod autoputeva i železnice, kanala za navodnjavanje, prihvatnih bazena za tečni stajnjak na farmama [II4].

Najveći razvoj u pogledu proizvodnje sumpornog betona desio se u poslednjih desetak godina, pri čemu su se sva istraživanja bazirala na pretpostavci da je sumporni beton pogodan za primenu kao konstrukcioni materijal, s tim što se radilo na poboljšanju njegove otpornosti, razvoju boljeg sumpornog cementa kao veziva i pripremi bolje betonske mešavine.

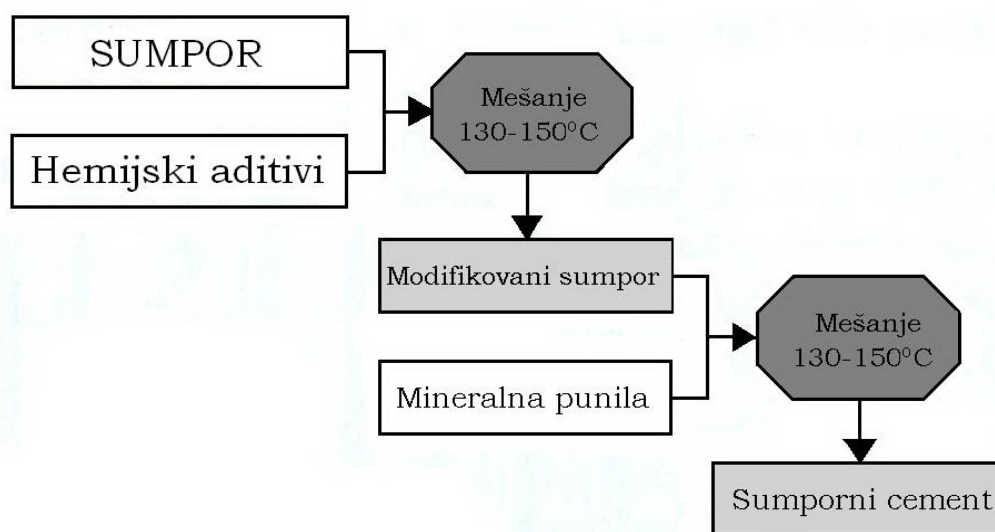
Saudijska Arabija i ostale zemlje Srednjeg istoka predstavljaju jedan od najvećih proizvođača sumpora u svetu koji nastaje tokom procesa desulfurizacije iz prerade nafte i proizvodnje gasa (petrohemijska industrija) [II4]. Zbog stalnog smanjenja potražnje sumpora kao sirovine, organizovana su na King Fahd Univerzitetu već od 1970. godine obimna istraživanja u oblasti proizvodnje i primene sumpornog betona. Opredeljenje za sumporni beton zasnovano je na činjenicama da se u svetu sumporni beton već koristi kao građevinski materijal sa dobrim svojstvima u specijalnim konstrukcijama, da Saudijska Arabija ima nedostatak vode, posebno kvalitetne vode za proizvodnju standardnog betona, da ima agresivnu i surovu klimu i da raspolaže ogromnim količinama sumpora.

2.2.1 Terminologija

Modifikovani sumpor je polimerizovani oblik sumpora koji nastaje dodatkom malih količina hemijskih aditiva elementarnom sumporu.

Sumporni cement nastaje dodatkom mineralnih punioca modifikovanom sumporu.

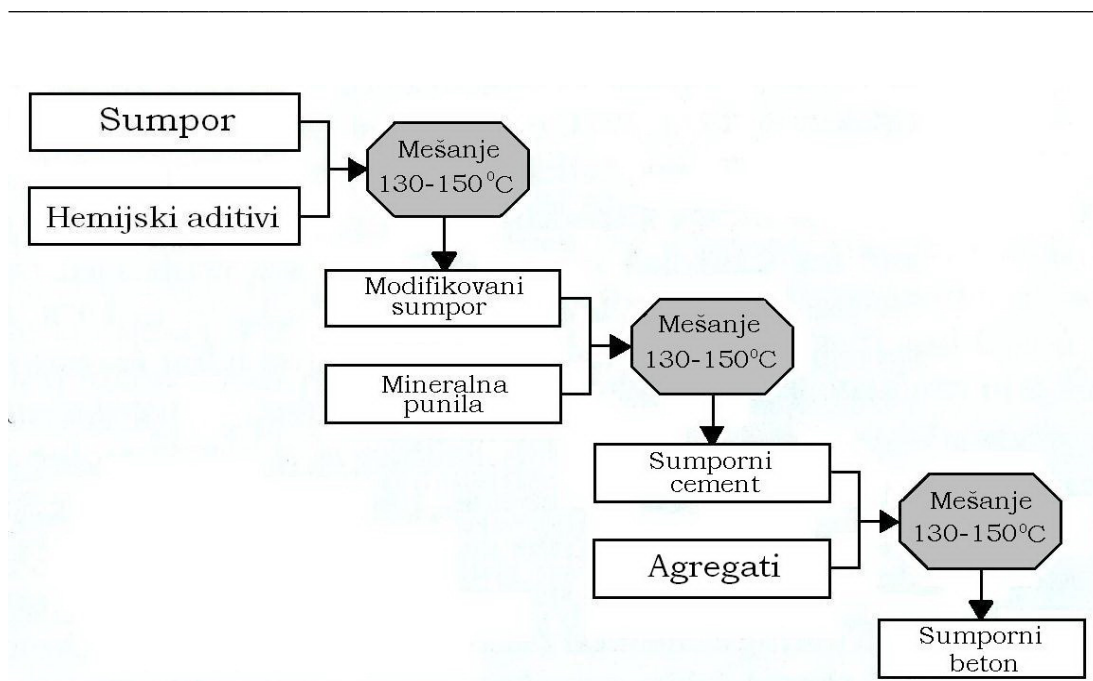
Na Slici II12 šematski je prikazan tehnološki postupak dobijanja sumpornog cementa sa primenjenim terminima [II4].



Slika II12. Tehnološki postupak dobijanja sumpornog cementa [II4].

Sumporni beton nastaje dodatkom agregata sumpornom cementu.

Na Slici II13 šematski je prikazan tehnološki postupak dobijanja sumpornog betona sa primenjenim terminima [II4].



Slika II13. Tehnološki postupak dobijanja sumpornog betona sa usvojenom terminologijom [II4].

2.2.2 Istorijski razvoj sumpornog betona

Kao što je rečeno, primena sumpora za dobijanje građevinskih materijala bila je predložena posle I svetskog rata kada je napravljen malter sa 40 % elementarnog sumpora kao veziva i 60 % peska velike čvrstoće i postojanosti prema na dejstvu kiselina. Međutim, otpornost ovakvog materijala nije bila dobra- čvrstoća je opadala, posebno u vlažnim uslovima i pri temperaturnim promenama.

Potreba da se modifikuje, odnosno plastifikuje sumpor, prepoznata je još tokom tridesetih godina prošlog veka. Poboljšanja svojstava betona postignuta su primenom modifikovanog sumpornog veziva, dobijenog dodatkom modifikatora sumporu.

Sumporni cement počeo je da se razvija u SAD da bi se iskoristio sekundarni sumpor kao alternativa Portland cementu radi primene u građevinarstvu. Učinjeni su pokušaji da se dobije otporan

sumporni cement dodatkom različitih organskih supstanci, ali se samo nekoliko komercijalno primenjuje.

Šezdesetih godina XX veka došlo je do velikih ulaganja u zaštitu životne sredine vezano za ispuštanje viška sumpora u atmosferu, naročito u SAD i Kanadi. To je bio glavni momenat kada se pokrenulo istraživanje u pravcu korišćenja sumpora kao veziva. Kasnija istraživanja uglavnom su bila fokusirana na različita svojstva materijala, uključujući otpornost.

Kasnih šezdesetih godina, Dale i Ludwig započeli su istraživanja vezana za sisteme sumpor-agregat [II21] koja su se bavila neophodnošću odabira određenih frakcija radi postizanja optimalne čvrstoće betona. Njihov rad nastavili su Crow i Bates koji su se tokom sedamdesetih godina bavili razvojem sumpor-bazaltnih betona velike čvrstoće [II22].

Sedamdesetih i osamdesetih godina na više nivoa su se radili istraživački projekti vezani za razvoj sumpornih betona koje su finansirale vlade SAD i Kanade.

Dr Alan Vroom u kooperaciji sa National Reserach Council of Canada i McGill Univerzitetom započeo je 1972. godine istraživački program sa ciljem da se razreši problem trajnosti sumpornog betona kojim su se bavili i drugi istraživači (Beaudoin i Sereda, 1974.). Prvo postrojenje za proizvodnju sumpornog betona započelo je sa radom 1975. godine u Kalgariju u Kanadi [II34].

Nešto kasnije, 1976. godine, Diehl je došao do unapređene formulacije sumpornog betona dodatkom malih količina dicikolpentadiena kao modifikatora sumporu. Ovakav materijal sa sumpornim cementom ispoljio je poboljšana svojstva, posebno pritisnu čvrstoću [II35].

Kao rezultat istraživanja vezanih za korišćenje sumpora kao konstrukcionog materijala, 1978. god. održana je međunarodna konferencija CANMET i SUDIC [II36].

Tih godina su i brojni istraživači objavili veliki broj radova vezanih za različite aspekte ispitivanja sumpornog betona [II30,II37-II48]. Većina radova bazirala se na korišćenju nekoliko vrsta organskih polimera koji u reakciji sa sumporom stvaraju polisulfid i alterisane kristale sumpora, što je opisano u delu koji se bavio modifikacijom sumpora [II49,II50].

U SAD, Kanadi i Poljskoj sumporni beton se pojavio kao komercijalni proizvod, koji je zahvaljujući njegovoj izdržljivosti, brzom ugradnji i velikoj čvrstini imao prednost u specijalnim konstrukcijama.

Istovremeno, McBee i saradnici su kroz brojne radove (1981-1983) objavili istraživanja koja su razmatrala sumpor i sumporni beton sa različitih aspekata [II30,II40,II43-II46]. Oni su pokazali da različiti sastavi i formulacije sumpornog cementa mogu da imaju primenu za različite svrhe. Otkrili su i različite formulacije sumpornog betona i sumpornog asfalta, pri čemu je sumpor modifikovan diciklopentadienom [II51].

Czarencki i Gillott (1989.) pokazali su da modifikatori sumpora smanjuju krtost i poboljšavaju otpornost sumpornog betona jačanjem veza između sumpornog matriksa i agregata i između kristala sumpora u matriksu [II52,II53].

Makenya [II54] se u doktorskoj disertaciji 2001. godine bavio analizom svojstava modifikatora nazvanog SRX (koje je razvio Vroom), a koji prekida lance ortorombičnih kristala sumpora na manje delove i na taj način umanjuje skupljanje cementa.

Sullivan i saradnici takođe su radili na razvoju različitih formulacija sumpornog cementa korišćenjem raznih modifikatora kao što su: diciklopentadien, dipenten, metilciklopentadien, stiren, i tečni olefinski ugljovodonik [II37]. Iako su istraživanja pokazala da modifikacija sumpora različitim nezasićenim ugljovodonicima generalno obezbeđuje bolja svojstva sumpornog cementa, i dalje je

postojala potreba da se dođe do formulacije koja bi obezbedila dobru otpornost na zamrzavanje-odmrzavanje i čvrstoću betona.

Ključ otpornosti sumpornog betona pripremljenog korišćenjem modifikovanog sumpora leži u stabilnosti mikrokristalnog sumpora [II55], što je pokazalo praćenje ponašanja ovakvog betona tokom 20 godina u različitim agresivnim uslovima.

Počev 1984. godine, Američki institut za beton [II12] razvija vodič za primenu sumpornog betona. Takođe, ustanovljeni su i standardi (ASTM C1312-97(2008)), koji su se bavili dobijanjem i ispitivanjem sumpornog maltera i betona na bazi modifikovanog sumpora.

Poslednjih godina, istraživači Mohamed i El Gamal, bave se novim tehnologijama kojima je moguće poboljšati svojstva sumpornog betona. Oni su 2006. godine došli do novih formulacija sumpornog cementa poboljšane otpornosti, u kome je modifikacija sumpora izvedena bitumenom [II56-II69].

2.2.3 Sirovine za dobijanje sumpornog betona

Sumporni beton je nastao sa ciljem da zameni Portland cementni beton u različitim oblastima primene.

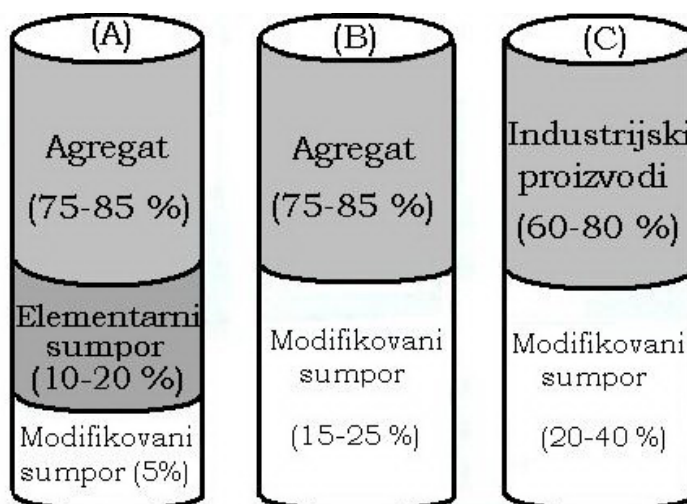
Optimalan sastav mešavine za pripremu sumpornog betona treba da bude određen u zavisnosti od njegove planirane primene. Uobičajeno, smeša za pripremu sumpornog betona treba da obezbedi sledeća svojstva: otpornost na dejstvo kiselih i/ili slanih rastvora, minimalnu adsorpciju vode, mehaničku čvrstoću jednaku ili veću nego kod Portland cementnog betona i dovoljnu tečljivost za dobru obradivost [II4].

S obzirom na to da se sastav sumpornog betona značajno razlikuje od Portland cementnog, odabir komponenata i njihov udeo, tehnologija dobijanja i ugradnje su jedinstveni.

Sirovine za dobijanje sumpornog betona su: sumpor, hemijski aditivi, mineralni punioci i agregati.

Sumporni beton se može pripremiti dodavanjem oko 5 mas.% hemijskog modifikatora sumporu istopljenom na 130 °C. Tako modifikovani sumpor zatim se dodaje agregatu zagrejanom na 155 °C, dobro homogenizuje i izliva kao beton. Uglavnom, u sastav sumpornog betona ulazi 15-25 mas.% modifikovanog sumpora i 75-85 mas.% agregata. Industrijske nusproizvode kao što su: leteći pepeo, šljaka, pepeo iz proizvodnje cementnog klinkera, talk, liskun, silika, grafit, čađ, plavi kamen, nerastvorne soli (barijum karbonat, barijum sulfat, kalcijum karbonat, kalcijum sulfat, magnezijum karbonat, itd.), magnezijum oksid i druge mešavine moguće je koristiti kao potencijalne agregate. Većina ovih materijala ima veličinu zrna ispod 100 meša (0,149 mm), odnosno ispod 200 meša (0,074 mm). U svakom slučaju, količina sumpora se menja od 20-40%.

Na Slici II14 prikazani su mogući sastavi sumpornog betona.



Slika II14. Mogući sastavi sumpornog betona [II4].

Modifikovani sumpor i sumporni cement

Modifikatori se dodaju da bi se sumpor održao u poželjnom kristalnom obliku koji tokom njegovih alotropskih transformacija pri hlađenju sprečava pucanje i obezbeđuje postojanost sumpornog betona. Različite vrste i koncentracije modifikatora obezbeđuju različit stepen otpornosti sumpornog betona na uslove sredine.

Postojali su pokušaji da se modifikacija sumpora izvede metalnim sulfidima i diciklopentadienom koji isparava i čije su pare i pri malim koncentracijama otrovne, a povećava i neprijatan miris sumpornom cementu. Zbog toga reakcija rastopa sumpora sa diciklopentadienom mora da se izvodi sa refluksom. Takav sumporni cement nema nabrojane nedostatke ili su oni izraženi u mnogo manjoj meri, ima veću izdržljivost, otporan je na dejstvo soli, kiselina, različitih rastvarača, ima svojstvo dobrog termičkog izolatora, postiže visoke vrednosti čvrstoće za kratko vreme, može da se priprema i od vanstandardnog sumpora. Beton dobijen korišćenjem ovakvog sumpornog cementa takođe pokazuje dobra svojstva kao i sam cement.

Patentom je zaštićen sumporni cement koji sadrži sumpor, čija je viskoznost povećana fino sprasanim stabilizatorima (kao stabilizatori koriste se površinski aktivne materije ili fino sprasene čvrste čestice), uz dodatak hemijskog stabilizatora koji se dobija reakcijom olefinskih ugljovodonika iz nafte u kojima je sadržaj neisparljivih komponenti veći od 50 mas.% i koji mogu da reaguju sa sumporom (reakcija traje oko 30 minuta na 140 °C), pri čemu nastaje sumporni polimer. Na 100 delova sumpora dodaje se 10 do 150 delova stabilizatora viskoznosti, a hemijskog stabilizatora se dodaje do 14 % u odnosu na ukupnu količinu sumpora. Ako je potrebno, za postizanje radne konzistencije, sumpornom cementu se dodaje kao punioci fino spraseni materijal– leteći pepeo, dolomit, gips, krečnjak, pirit, mleveni granit, kalcit, barit. Pripremljen sumporni cement može

da se nađe na tržištu kao komercijalni proizvod (Exxon Chemicals, Enjay Chemicals, CTLA i Escopol).

Takođe, patentom je zaštićen proces pripreme sumpornog cementa i sumpornog betona. Prvu fazu u pripremi sumpornog cementa čini reakcija olefinskih ugljovodonika iz nafte u kojima je sadržaj neisparljivih komponenti veći od 50 mas.% sa delom rastopljenog sumpora (155 °C) pri čemu dolazi do polimerizacije supstanci. Odnos olefinskih ugljovodonika prema sumporu je obično od 1 do 4. Pri hlađenju ove smeše dobija se tamna staklasta masa. U drugoj fazi, ostatku rastopljenog sumpora dodaje se polimerni materijal i stabilizator viskoznosti- leteći pepeo, dolomit, gips, krečnjak, pirit, mleveni granit, kalcit, barit.

Pored toga, inovacija u delu pripreme vezuje se uglavnom za definisanje granulacije smeše, koja sadrži 80 mas.% sumpora i 20 mas.% olefinskih ugljovodonika, tako što se kapi rastopa preko perforirane metalne ploče ispuštaju u prihvatno korito sa infuzorijskom zemljom, pri čemu se hlade i očvršćavaju. Ovakav granulat koristi se za proizvodnju betona, lakše se skladišti kod proizvođača, transportuje i lakše se njime rukuje pri proizvodnji sumpornog betona.

Hemijska reakcija polimerizacije sumpora izvodi se zagrevanjem smeše sumpora i olefinskih ugljovodonika na temperaturi između 115 i 150 °C, najčešće na 140 °C, zatim se masa hladi na 120 °C i podvrgava granulaciji. Odnos sumpora i olefina može da se menja, ali je patentom zaštićen odnos 4:1. Za proces granulacije vrlo je važna viskoznost rastopa koja treba da iznosi od 30 do 40 cP. Na taj način je stabilizator u granulisanom obliku i može da se primeni odmah ili da se skladišti.

Mnoga istraživanja i inovacije odnose se na samu proceduru i proces dobijanja sumpornog cementa, od kojih su neki i patentom zaštićeni. Jedan od takvih procesa počinje selektivnom oksidacijom vodoniksulfida do elementarnog sumpora pri čemu gas sa

vodoniksulfidom dolazi u kontakt sa gasom koji sadrži molekularni kiseonik i čestice katalizatora; struja iz ovog procesa, koja sadrži tečni i/ili čvrsti sumpor i čestice katalizatora meša se sa elementarnim sumporom, puniocem i modifikatorom da bi se posle, hlađenjem dobio sumporni cement ili dodatkom agregata zagrejanog na temperaturu topljenja elementarnog sumpora, sumporni beton.

Proces se sastoji iz sledećih faza:

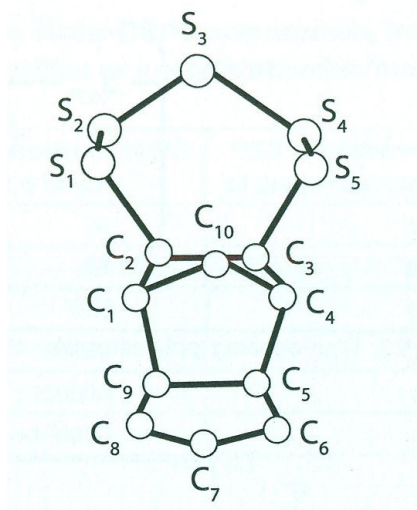
- Selektivna oksidacija vodoniksulfida do elementarnog sumpora,
- Izvođenje struje tečnog i čvrstog sumpora i čestica katalizatora za oksidaciju iz reakcione zone,
- Uvođenje struje rastopljenog sumpora i čestica katalizatora za oksidaciju u punioc i modifikator ili, ako se odmah priprema sumporni beton, u agregat na temperaturi na kojoj je rastopljeni sumpor,
- Očvršćavanjem ovih smeša dobija se sumporni cement ili sumporni beton.

Zaštićeni proces, kao i prethodni, uklanja vodoniksulfid iz ugljovodoničnih gasnih struja rafinerije, a razlikuje se od Claus-ovog procesa dobijanja sumpora, ali može da bude interesantan za neke manje rafinerijske tokove koji sadrže vodoniksulfid, a nisu povezani sa alkalnim pranjem. Ovaj proces parcijalne oksidacije obavlja se u jednoj fazi sa većom efikasnošću, te nije potrebno odvajanje vodoniksulfida od drugih gasova. Nedostatak mu je što se deaktivacijom katalizatora stvaraju grudve sa sumporom. Katalizator predstavlja smešu oksida i sulfida metala- vanadijuma, hroma, mangana, gvožđa, kobalta, molibdena, pojedinačno ili u smeši. Koncentracija čestica katalizatora u rastopljenom sumporu može da iznosi 2 - 50%, a preporučljivo je da bude 5 - 35%.

Pod standardnim uslovima, elementarni sumpor je mekan, žut, u obliku ortorombičnih kristala gustine $2,07 \text{ mg/m}^3$. Kristalni sumpor ima strukturu prstena sa formulom S_8 . Sa porastom temperature, istopljeni sumpor postaje viskozniji. Porast viskoznosti je rezultat razbijanja strukture prstena do lanaca koji mogu da polimerizuju sa porastom temperature u duge molekule ili ciklična jedinjenja [II4,II70]. Oblik i čistoća sumpora u sumpornom betonu su nebitni pod uslovom da sadržaj glina ili drugih supstanci koje upijaju vodu ne prelazi $\sim 4 \%$. Zadatak modifikatora je da sumpor zadrži u kristalnom obliku što čini da beton bude otporan na pucanje tokom hlađenja prolazeći kroz alotropske transformacije. Cyarnecki i Gillott su opisali modifikatore sumpora kao supstance koje povećavaju žilavost i otpornost sumpornog betona ojačavanjem veza između matriksa i agregata i između kristala sumpora u matriksu [II4,53,54]. Različite vrste i koncentracije modifikatora sumpora u sumpornom betonu pokazuju različit stepen otpornosti na delovanje okoline.

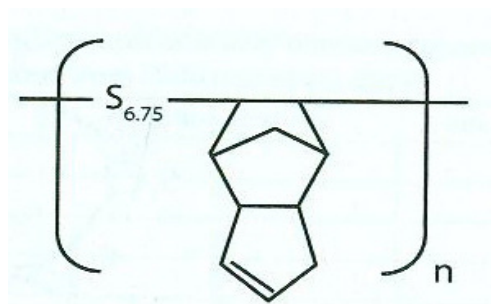
Mnogi naučnici isticali su dobre efekte modifikacije sumpora diciklopentadienom [II35,II37,II71]. U svom istraživanju Currell je pokazao da interakcijom sumpora i diciklopentadiena na $140 \text{ }^\circ\text{C}$ nastaje mešavina polisulfida i slobodnog elementarnog sumpora pri čemu strukturu sumpora sačinjavaju monoklinični, ortorombični i nanokristalni sumpor.

Kao rezultat interakcije između sumpora i DCPD dobija se mešavina cikličnog tri- i penta- sulfida, pri čemu svaki nastaje dodatkom sumpora kroz bicikloheptenil dvostruke veze. Struktura penta sulfida, prikazana na Slici II15, potvrđena je XRD analizom.



Slika II15. Struktura cikličnog penta-sulfida formiranog interakcijom sumpora i DCPD [II4,II72].

Pozicija dvorstruke veze, C_6-C_7 , može biti prouzrokovana delokalizacijom, pseudo-simetrijom ili činjenicom da proizvod predstavlja mešavinu dva izomera. Polimer se formira otvaranjem prstena cikličnog pentasulfida (ili nekog drugog cikličnog polisulfida), Slika II16. Procenjena je priroda rastvorljivog polisulfida i utvrđeno je da udeo molekula veće molekulske mase raste u zavisnosti od reakcionog vremena i količine dodatog DCPD.



Slika II16. Polimerizacija otvaranjem prstenova cikličnog penta sulfida [II4,II72].

Kao što je pomenuto, sumporni cement se dobija dodatkom fizičkog stabilizatora, punioca, kao što je leteći pepeo ili drugi sitni materijali, modifikovanom sumporu. Prema tome, za proizvodnju sumpornog cementa koriste se dve vrste stabilizatora: hemijski stabilizator (hemijski reagensi za modifikaciju sumpora), kao što su DCPD, DCPD uz dodatak oligomera ciklopentadiena, stirena, DCPD sa stirenom, bitumen, RP 220, RPO20, CTLA, bitumen i ENB i fizički stabilizator (površinski aktivne supstance za povećavanje viskoziteta-punioci) u obliku sitnozrnog materijala, kao što su leteći pepeo, šljaka, pepeo iz rotacione peći za proizvodnju cementa, talk, liskun, mikrosilika, grafit, plavi kamen, nerastvorne soli (barijum karbonat, barijum sulfat, kalcijum karbonat, kalcijum sulfat, magnezijum karbonat, itd.), magnezijum oksid i različite mešavine.

Punioci

Mineralni punioci su zajedno sa agregatom i vezivom neophodni da bi se obezbedila maksimalna gustina i ograničena adsorpcija betona [II73].

Glavne funkcije punioca date su u poglavlju II2.1.3 o betonu na bazi elementarnog sumpora.

Sadržaj punioca u smeši je uglavnom 5 mas.%, a veličina čestica <75 μm . Kao i agregat, i mineralni punioc treba da bude testiran na hemijsku otpornost da bi se proverila njegova pogodnost za primenu sumpornog betona u predviđenoj sredini [II74]. Treba naglasiti da je pogodnost mineralnog punioca u velikoj meri zavisna od izluživanja njegovih konstituenata u okolnu sredinu. Stoga je potrebno primeniti standardne testove izluživanja očvrslog matriksa pre primene u građevinske svrhe.

Punioci kao što su mikrosilika, neke vrste letećeg pepela, ugalj i čađ mogu da se koriste u kiseloj sredini. Kalcijumkarbonat, leteći pepeo i svi kiselo-otporni punioci pogodni su za dobijanje sumpornog betona namenjenog primeni u slanoj sredini [II26].

Agregat

Agregat je drobljeni mineralni materijal, najčešće prirodni kamen različitih tipova. U proizvodnji sumpornog betona koriste se slični agregati kao u proizvodnji Portland cementnog betona. Uopšteno, za dobijanje proizvoda dobre gustine koriste se tri različite krupnoće agregata: krupan agregat, sitan agregat i mineralni punilac.

Otpadne čvrste materije kao što su leteći pepeo, šljaka i pepeo iz rotacione peći za proizvodnju cementa mogu da se koriste kao agregat ili punilac za dobijanje sumpornog betona. Kvalitet agregata je od primarnog značaja za svojstva i otpornost sumpornog betona.

Neophodan je izbor kvalitetnih agregata koji će biti odgovarajući za konkretnu primenu sumpornog betona kako bi se obezbedila postojanost uz ograničene štetne sstance.

Uticaj granulometrijskog sastava i oblika zrna agregata na čvrstoću već je iznet u poglavlju II 2.1.3 koje se odnosi na beton na bazi elementarnog sumpora.

Prema [II11], agregati treba da zadovolje i da budu klasifikovani na osnovu sledećih kriterijuma:

- *Gustina pakovanja agregata:* U proizvodnji sumpornog betona treba da se koriste gusto pakovani agregati da bi se minimizirala potrebna količina veziva.
- *Koroziono postojani agregati:* Pri testiranju u kiselini određene koncentracije i na određenoj temperaturi ne treba da dođe do penušanja. Agregati nerastvorni u kiselinama, kao što je kvarc, koriste se za dobijanje kiselo-otpornog sumpornog betona; drobljeni kvarc ili krečnjak koriste se za dobijanje sumpornog betona otpornog na soli. Drobljeni kamen treba da se koristi jer se bolje vezuje sa sumporom nego pesak i šljunak.
- *Upijanje vlage agregata:* Agregati treba da budu izuzetno nepropustljivi i postojani na smrzavanje i odmrzavanje. Smatra se da glina sadržana u očvrslom sumpornom betonu ima adsorptivnu sposobnost koja će omogućiti vodi da se širi kroz

materijal. Kada glina adsorbuje vodu, dolazi do ekspanzije što rezultuje razaranjem materijala. Stoga, agregati koji sadrže gline ne treba da se koriste za dobijanje sumpornog betona. Uopšteno, ne treba koristiti porozne agregate. Postoje i hemijski aditivi koji kontroliću upijanje vlage glina.

2.2.4 Sastav smeše

Da bi se dobio postojan sumporni beton zadovoljavajuće mehaničke čvrstoće, udeo komponenata u smeši treba da bude određen tako da obezbedi apsorpciju vlage $<0,1$ mas. %. Kriterijumi koji se koriste za utvrđivanje najboljeg sastava smeše zasnivaju se na prilagođavanju udela veziva koji omogućava ravnotežu između pritisne čvrstoće, gustine (ograničene šupljine), apsorpcije i obradivosti smeše [II75]. Optimalan sastav će obezbediti potrebnu obradivost smeše uz minimiziranje udela sumpornog cementa što rezultuje ograničenim skupljanjem pri očvršćavanju sumpornog betona čime se eliminiše nastajanje pukotina. Tečan proizvod treba da bude dobro obložena homogena smeša. Ograničena apsorpcija očvrstlog proizvoda doprinosi dobroj otpornosti pod oštrim uslovima. Sadržaj veziva može da varira u zavisnosti od vrste, veličine i oblika zrna agregata.

U Tabeli II2 prikazani su opsezi udela sumpornog cementa u zavisnosti od maksimalne veličine zrna agregata, pri čemu je proračun rađen za slučaj apsorpcije vlage ispod $0,1$ mas.% [II12].

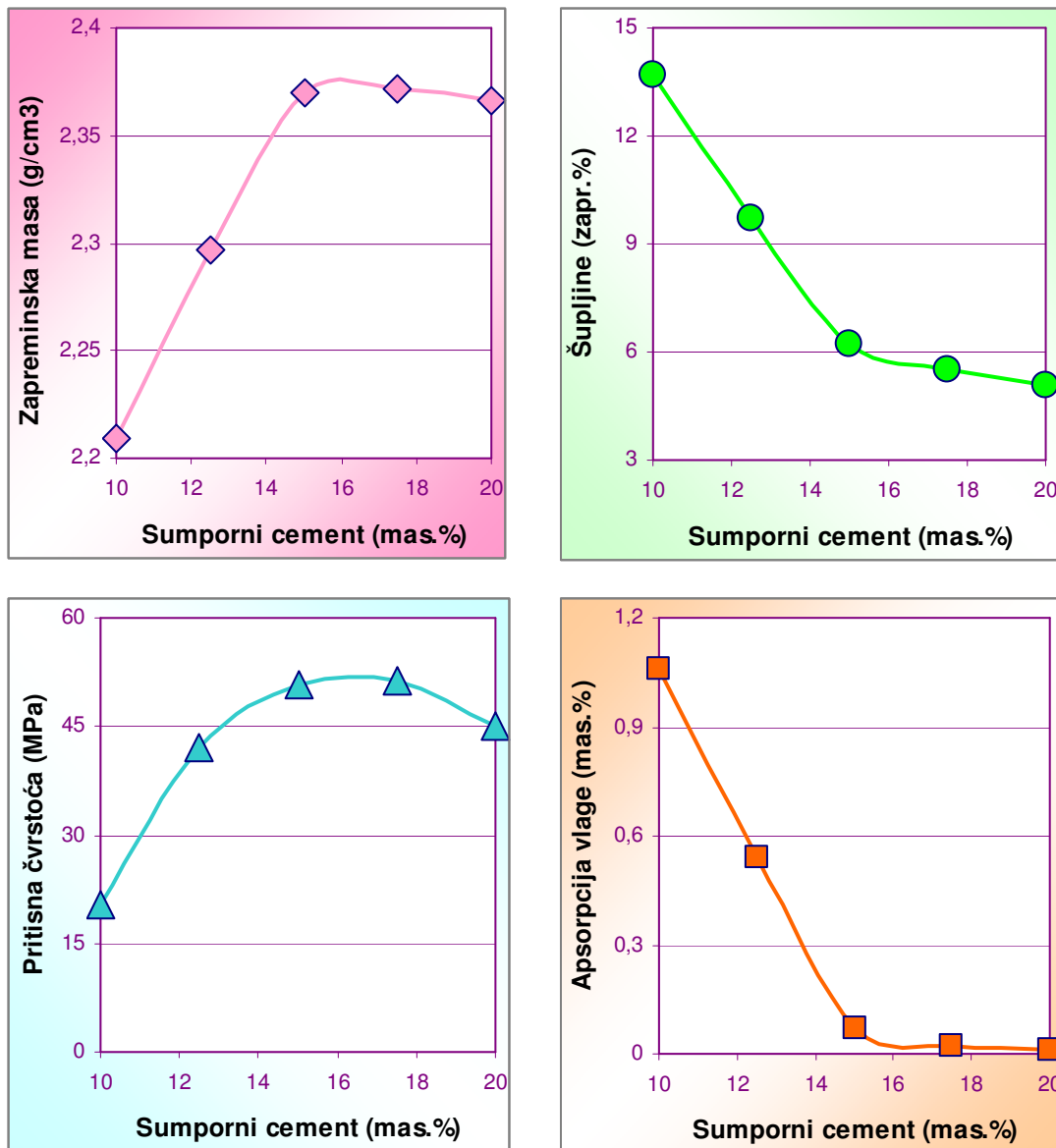
Tabela II2. Opseg udela sumpornog cementa u zavisnosti od maksimalne veličine zrna agregata [II12].

Maksimalna veličina zrna agregata (mm)	Sumporni cement (mas. %)
25,4	12-15
19,1	13-16
12,7	14-17
9,5	16-19

U Tabeli II3 prikazana je obradivost sumporne betonske smeše sa gusto pakovanim kvarcnim agregatom veličine 9 mm u zavisnosti od sadržaja sumpornog cementa, a na Slici II17 varijacije zapreminske mase, udela šupljina, pritisne čvrstoće i apsorpcije vlage sumpornog betona od istog agregata u zavisnosti od sadržaja sumpornog cementa [II12].

Tabela II3. Obradivost sumporne betonske smeše sa gusto pakovanim kvarcnim agregatom veličine 9 mm u zavisnosti od sadržaja sumpornog cementa [II12].

Agregat (mas.%)	Sumporni cement (mas.%)	Obradivost smeše
90,0	10,0	relativno suva
87,5	12,5	relativno suva
85,0	15,0	gusta
82,5	17,5	fluidna
80,0	20,0	retka



Slici II17. Fizičko-mehanička svojstva sumpornog betona sa gusto pakovanim kvarcnim agregatom veličine 9 mm u zavisnosti od sadržaja sumpornog cementa [II12].

2.2.5 Proces mešanja

Sumporni beton se dobija mešanjem krupnog i sitnog agregata, punioca i veziva na 130-150 °C. Može da se koristi bilo koji tip miksera koji ima mogućnost da održi smešu na zahtevanoj temperaturi ili u limitiranom temperaturnom intervalu. Poželjno je da se mešanje odvija na krajnjoj propisanoj temperaturi kako bi bilo više vremena za transport i izlivanje smeše pre očvršćavanja. Modifikovani cement se može dodati i u tečnom i u čvrstom obliku. Tečan sumporni cement, zagrejan na 140 °C, dodaje se agregatu zagrejanom na ~160 °C kako bi se dobila smeša temperature 140-150 °C. Hladan čvrst sumporni cement dodaje se agregatu zagrejanom na nešto višu temperaturu (170-190 °C) da bi se vezivo rastopilo i postigla željena temperatura mešanja. Istovremeno dodavanje veziva i punioca u čvrstom stanju zahteva višu početnu temperaturu krupnog i sitnog agregata.

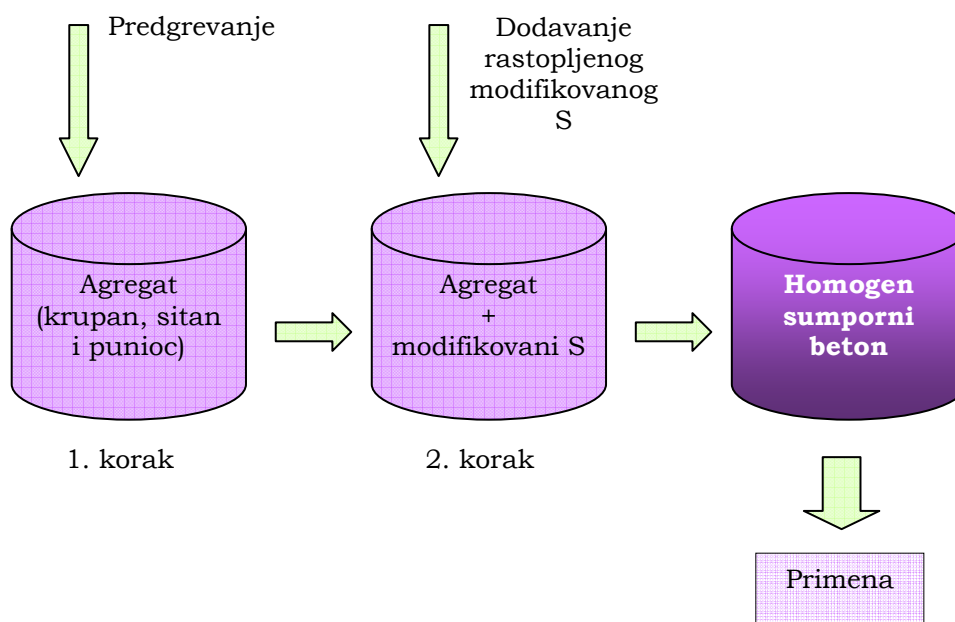
Kontrola temperature u mikseru je neophodna jer na temperaturama iznad 150 °C dolazi do razgradnje sumpornog cementa što za posledicu ima degradaciju kvaliteta sumpornog betona.

Najnovija dostignuća povezana su sa ekvivalentnim procesom mešanja asfalta u kome se punioc umešava posle veziva. Rane pokušaje u ovom smislu počeo je Malhotra (1983.) sa betonom na bazi elementarnog sumpora. Vreme mešanja, potrebno za dobijanje homogenog materijala, zavisi od opreme koja se koristi. Male šarže zahtevaju svega 1-2 minuta.

Postupak dobijanja sumpornog betona može da se odvija prema šemama prikazanim na Slikama II18-II23 [II76].

Prva šema

Agregat (krupan, sitan i punioc) se predgrevaju, a zatim se dodaje rastopljeni modifikovani sumpor, Slika II18.



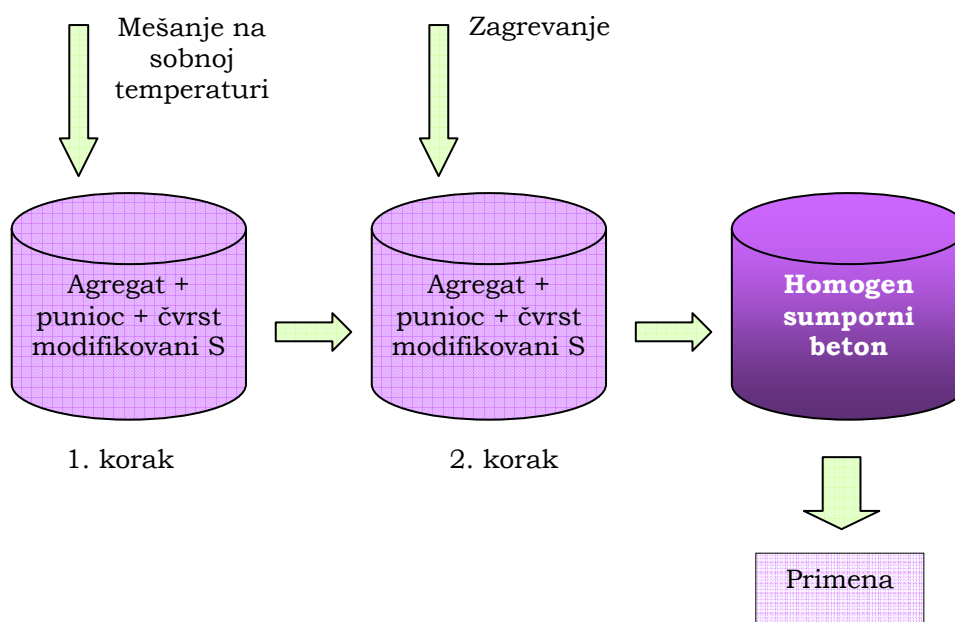
Slika II18. Chempruf ranija šema mešanja [II4].

Druga šema

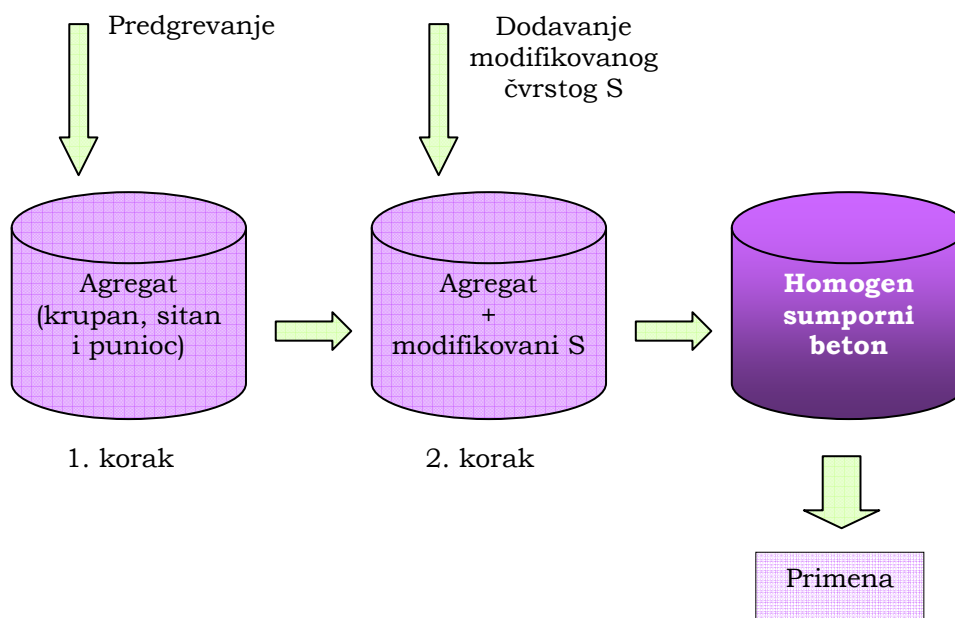
Sve komponente se mešaju na sobnoj temperaturi, a zatim se zagrevaju uz mešanje do postizanja tečnog stanja, Slika II19.

Treća šema

Agregat (krupan, sitan i punioc) predgreva se na nešto višoj temperaturi, a modifikovani sumpor se dodaje u čvrstom obliku, Slika II20.



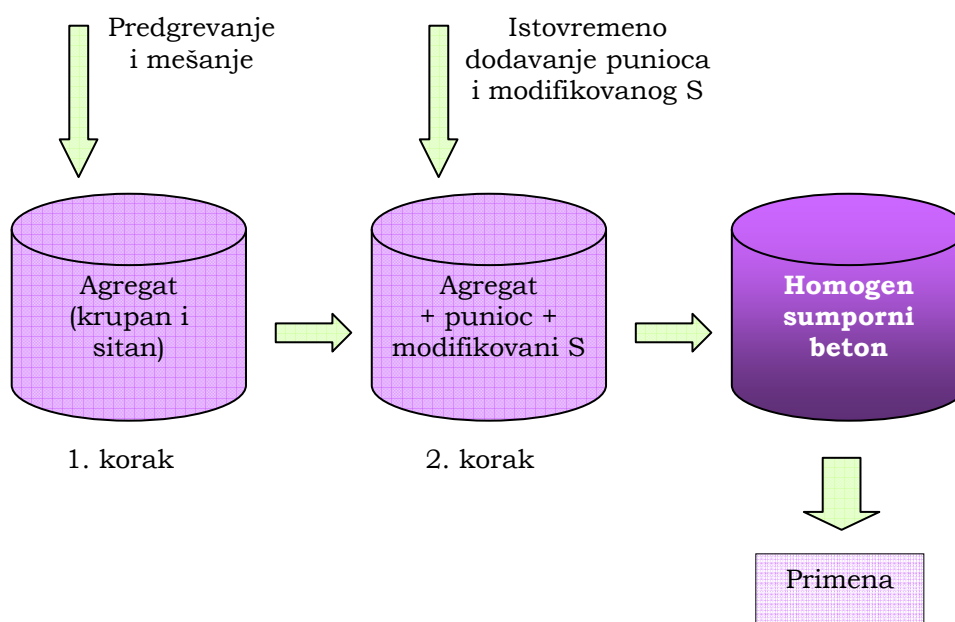
Slika II19. Sulcret šema mešanja [II4].



Slika II20. 4K A/S šema mešanja [II4].

Četvrta šema

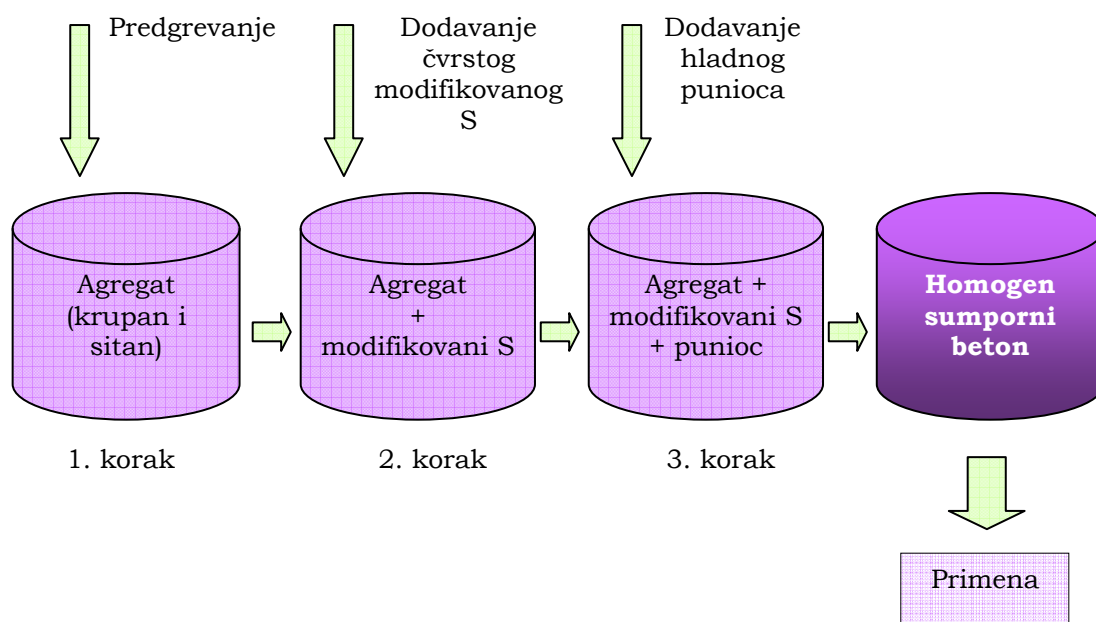
Krupan o sitan agregat se predgrevaju i mešaju, a zarim se punioc i modifikovani sumpor dodaju istovremeno, Slika II21.



Slika II21. Chempruf kasnija šema mešanja [II4].

Peta šema

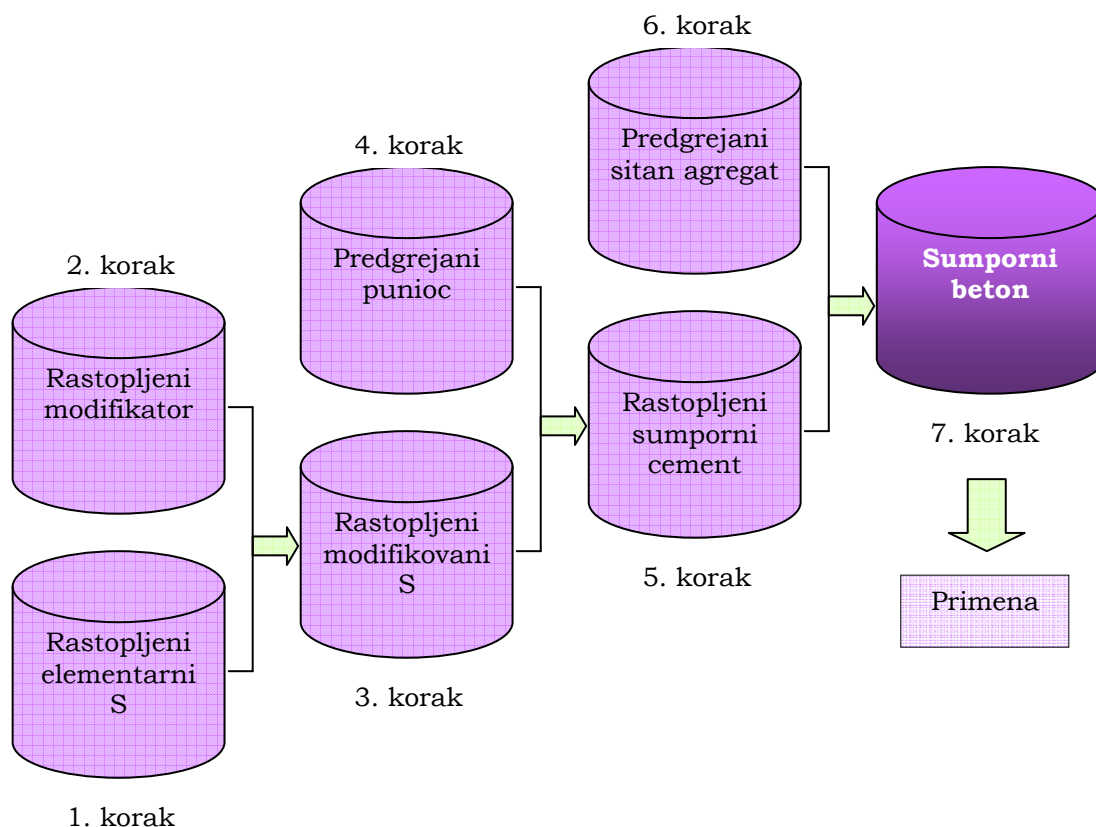
Krupan i sitan agregat se mešaju. Modifikovani sumpor se dodaje u čvrstom obliku, meša dok se ne rastopi i dok se sav agregat ne prekrije sumporom. Hladan punioc se dodaje u tečnu smešu uz kontinuirano mešanje i zagrevanje do homogenizacije. Dodavanje punioca posle sumpora sprečava probleme prašenja i zgrudvavanja punioca. Smatra se da je ovakav tok poželjan i zbog procesa očvršćavanja kada žilavost pomaže u sprečavanju mikroporskotina. Ovakvim postupkom se dobija i dobra površina materijala, Slika II22.



Slika II22. ACI šema mešanja [II4].

Šesta šema

Elementarni sumpor i modifikator se zagrevaju na 130-150 °C. Rastopljeni sumpor se meša sa modifikatorom kontrolisanom brzinom da bi se dobio modifikovani sumpor. Punioci se predgrevaju na višu temperaturu u odnosu na modifikovani sumpor i mešaju kontrolisanom brzinom sa modifikovanim sumporom dajući sumporni cement. Sitan agregat se predgreva na temperaturu kao i punioc i meša sa sumpornim cementom gradeći homogen sumporni beton, Slika II23.



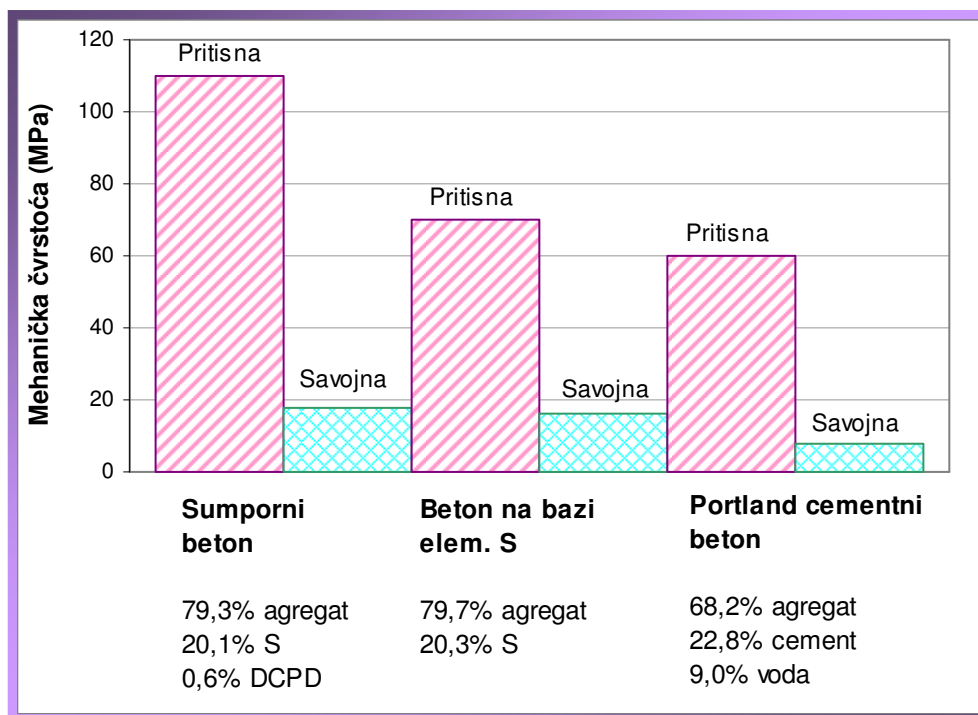
Slika II23. Mohamed i El Gamal šema mešanja [II4].

2.2.6 Svojstva sumpornog betona

Na Slici II24 uporedno su prikazane vrednosti mehaničke čvrstoće sumpornog betona (sa DCPD kao modifikatorom), betona na bazi elementarnog sumpora i Portland cementnog betona uz navedene sastave.

Sa Slike 24 je očigledno da od tri prikazana materijala sumporni beton ima ubedljivo najveću pritisnu i savojnu čvrstoću.

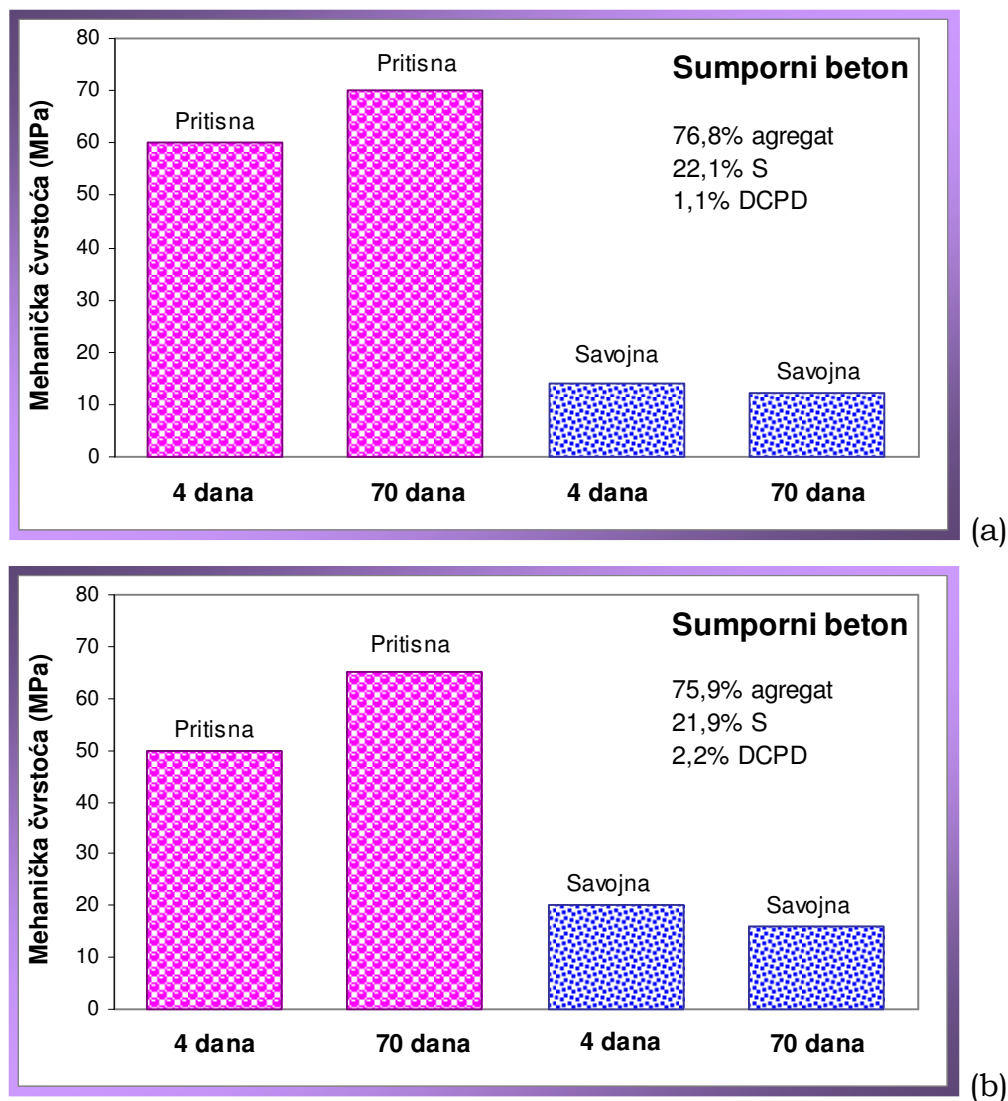
Sumporni beton sa DCPD kao modifikatorom ima prednost u odnosu na beton na bazi elementarnog sumpora zbog mehaničkih, hemijskih i fizičkih svojstava.



Slika II24. Poređenje mehaničke čvrstoće Portland cementnog betona, betona na bazi elementarnog sumpora i sumpornog betona [II25].

Sadržaj modifikatora u sumpornom betonu ima uticaj na razvoj mehaničke čvrstoće. Na Slici II25 prikazani su eksperimentalni rezultati promene pritisne i savojne čvrstoće sumpornog betona u kome je modifikacija sumpora izvršena sa 5, odnosno 10 % DCPD.

Ove promene mehaničke čvrstoće mogu se pripisati neproreagovalom sumporu, čiji je deo, na početku u amorfnom obliku i rekristališe proporcionalno sa povećanjem vremena i ojačava polimerni matriks.



Slika II25. Uticaj sadržaja modifikatora na razvoj mehaničke čvrstoće sumpornog betona

(a) modifikacija sa 5% DCPD; (b) modifikacija sa 10% DCPD [II25].

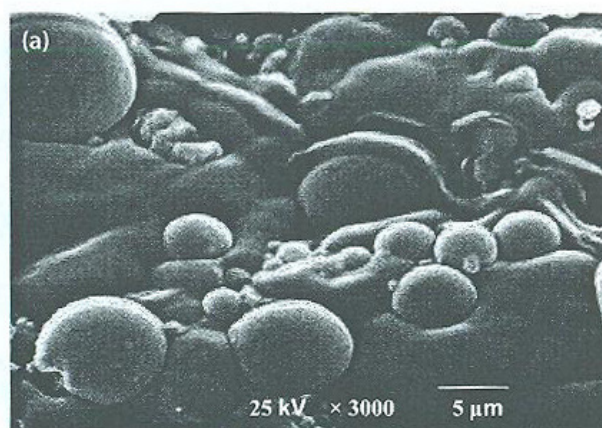
Na osnovu Slike 25 zaključuje se da se kod uzoraka sumpornog betona kod kojih je modifikacija izvedena sa 5 % DCPD, posle 70 dana na sobnoj temperaturi, pritisna čvrstoća povećala za 15,5 %, a savojna smanjila za 5,6 % u odnosu na period od 4 dana.

Kod uzoraka sumpornog betona kod kojih je modifikacija izvedena sa 10 % DCPD, posle 70 dana na sobnoj temperaturi,

pritisna čvrstoća se povećala za 35%, a savojna se smanjila za 18% u odnosu na period od 4 dana.

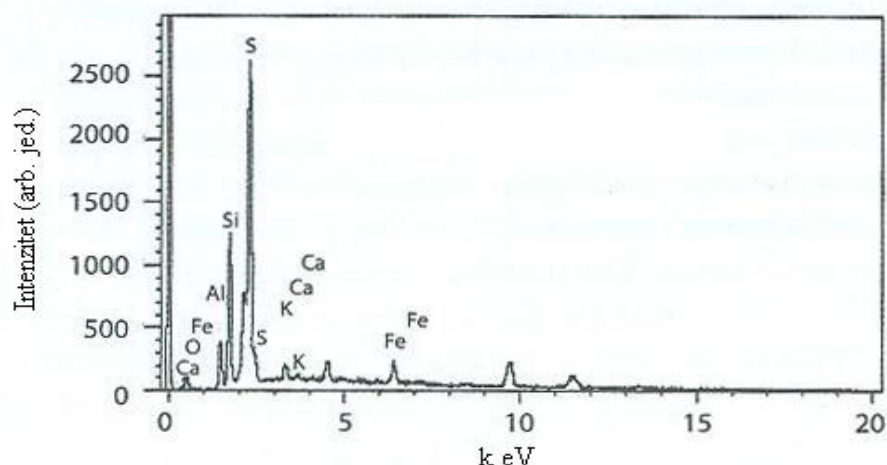
Ustanovljeno je da rastvoreni sumpor postepeno kristališe i tako povećava stepen kristaličnosti sumpornog betona. Stoga, početna plastična struktura transformiše se u rigidnu kristalnu strukturu što je praćeno promenom svojstava veziva- ono prelazi iz jednog reološkog statusa u drugi tipičan za svaku vrstu disperzne strukture [II77].

Mikrostrukturna karakterizacija sumpornog betona, izvedena skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM), prikazana na Slici II26, pokazala je da sumpor vezuje agregat prodirući duboko između čestica i popunjavajući unutrašnji prostor tako da su šupljine diskretne i homogene. Ovo dovodi do povećanja čvrstoće matriksa.



Slika II26. SEM snimak sumpornog betona [II4].

Hemijska analiza dobijena energodisperzivnom spektroskopijom (EDS), prikazana na Slici II27, pokazala je da se sumporni beton sastoji pretežno od jedinjenja koja sadrže sumpor i silicijum. Na osnovu pikova slabog intenziteta i porasta sadržaja atomskog sumpora, zaključuje se da je struktura niske kristaličnosti i poroznosti.



Slika II27. EDS spektar sumpornog betona [II4].

Kumulativna raspodela pora, dobijena analizom slike, potvrdila je nižu poroznost sumpornog betona, što uslovljava veću čvrstoću. Prisustvo modifikovanog sumpora doprinosi povećanju homogenosti, sprečavajući rast velikih kristala, kao i smanjenju poroznosti [II4].

2.2.7 Otpornost sumpornog betona

Otpornost sumpornog betona zavisi od različitih uslova: sastava smeše, sastava agregata i količine veziva, izbora agregata otpornog na oštre uslove, izbora punioca koji utiče na obradivost i termički stres, izbora sastava (sumporno vezivo, punioc, agregat) otpornog na kiselu, baznu i slanu sredinu, vodopropustljivosti i adsorpcije vlage, izlivanja, otpornosti na mraz, radne temperature, ojačanja i otpornosti na abraziju.

Ispitivan je uticaj vrste agregata, veličine i oblika čestica, njihove teksture, količine sumpora u smeši i različitih dodataka na jačinu sumpornog betona u suvim i vlažnim uslovima. Mnogi betoni gube i do 30 % svoje jačine u vlažnim uslovima. Porast količine sumpora u smeši negativno utiče na jačinu betona, ali takav beton

sporije gubi svoja mehanička svojstva pri potapanju u vodu. Tip agregata utiče na svojstva sumpornog betona, ali nije uočena korelacija između morfologije i petrografije agregata; najjači agregati ne daju uvek i najjači beton.

Uticao sastava agregata na otpornost sumpornog betona bio je predmet brojnih istraživanja.

Ispitivanja otpornosti uzoraka sumpornog betona izrađenih od različitih agregata pokazala su da u uslovima vlage kod nekih dolazi do izražene ekspanzije, pri čemu je razaranje praćeno smanjenjem dinamičkog Jungovog modula elastičnosti tokom vremena. Predtretmanom agregata može da dođe do poboljšanja. Zaključeno je da na čvrstoću sumpornog betona utiču faktori kao što su vrsta agregata, oblik i stanje površine zrna agregata, kao i sadržaj sumpornog veziva [II32].

Ispitivan je uticaj visokih temperatura i relativne vlažnosti, oštrih klimatskih uslova na primenljivost konstrukcija od sumpornog betona. Rezultati su pokazali da krečnjački agregati nisu pogodni za uslove visoke relativne vlažnosti. Objašnjenje ove pojave ne postoji, ali se pretpostavlja da bi jedan od razloga mogla da bude i razlika u zapreminskim dilatacijama krečnjaka i sumpora u vlažnim i suvim uslovima, što prouzrokuje razaranje strukture sumpornog betona.

Ispitivana je i korozija betonskog gvožđa u sumpornom betonu dobijenom sa elementarnim i modifikovanim sumporom. Rezultati su pokazali da je u sumpornom betonu sa modifikovanim sumporom korozija manja nego u standardnom betonu zbog male propustljivosti i malog specifičnog otpora u sumpor betonu.

Sastav sumporne betonske smeše treba da bude tako određen da optimalni udeli komponenata zadovolje specifične zahteve vezane za obradovost, čvrstoću i otpornost.

Prodiranje vode u sumporni beton teži da izazove njegovu dezinetgraciju. U kombinaciji sa temperaturnim promenama, voda predstavlja ozbiljnu opasnost. Zbog toga je od izuzetnog značaja

ograničiti apsorpciju vode. Modifikovani sumpor u tom smislu ne predstavlja problem. Ograničenje se odnosi na agregat, mineralni punioc i sumporni cement koji uključuje sumpornu komponentu i mogućnost da vezivo popuni šupljine i punioc površine zrna.

U poglavlju o betonu na bazi elementarnog sumpora detaljnije je opisan uticaj ovih faktora.

Preporučene granične vrednosti apsorpcije vode su 0,05 % posle jedan dan i 0,5 % posle 14 dana, korišćenjem metode propisane u ASTM C 642 [II26].

Pokazalo se da kada apsorpcija vode prelazi propisani limit od 0,05%, otpornost na mraz dramatično opada. Stoga je kontrola apsorpcije vode od presudnog značaja za dobijanje otpornog sumpornog betona.

Razmatranje radne temperature je od izuzetne važnosti jer sumporni beton omekšava sa povećanjem temperature- od sobne (20°C) do topljenja (120°C), tako da je svega 100° između čvrstog materijala i potpune dezintegracije. Osim značaja za čvrstoću sumpornog betona, radna temperatura može biti i krucijalni faktor za njegovu otpornost prema određenim hemikalijama.

Pošto se elementarni sumpor topi na ~119°C, izlaganje sumpornog betona toj ili višoj temperaturi dovodi do topljenja materijala i gubitka svojstava. Međutim, brzina prenosa toplote kroz materijal je mala zbog niske termičke konduktivnosti. Na temperaturama iznad 260°C sumporni beton se pali i gori plavim plamenom. Najveći deo oslobođene energije upija agregat, tako da temperatura ostaje niska i sagorevanje se lako zaustavlja [II76]. U prisustvu vazduha, sumpor sagoreva do sumpordioksida, toksičnog gasa oštrog mirisa. Zbog ovog nedostatka, sumporni beton se ne koristi za građevinske konstrukcije gde postoji rizik od požara, ali je dobar za podzemne i podvodne konstrukcije.

U toku procesa dobijanja sumpornog betona, smeši se mogu dodati aditivi koji imaju funkciju retardera gorenja. Dobri rezultati

postignuti su dodatkom dekabromodifeniloksida. Kombinacijom dekabromodifeniloksida i diciklopentadiena ili ciklooktadiena postignuti su još bolji efekti [II78].

Uopšteno, sumporni beton je otporan na dejstvo mnogih kiselina, soli i drugih hemijskih agenasa. Ovo svojstvo predstavlja bazu za primenu sumpornog betona u industrijske svrhe.

Posebna pažnja treba da bude posvećena izluživanju sumpora i metalnih jona prilikom izlaganja različitim uslovima sredine.

U Tabelama II4 i II5 prikazano je ponašanje sumpornog betona prema većem broju kiselina, baza i drugih hemikalija.

Tabela II4. Otpornost sumpornog betona na kiseline i baze [II74,II79].

Hemijsko jedinjenje	Temperatura	Otpornost
Kiseline i baze		
Borna kiselina	Sobna	Otporan
Hlorovodonična kiselina	Sobna	Otporan
Azotna kiselina	Sobna	Otporan
Limunska kiselina	Sobna	Otporan
Hlorovodonična kiselina- azotna kiselina	Sobna	Otporan
Azotna kiselina- limunska kiselina	Sobna	Otporan
Fosforna kiselina	Sobna	Otporan
Sumporna kiselina	Sobna	Otporan
Hromna kiselina	Sobna	Otporan
Hromna kiselina 90%	80 ° C	Neotporan
Fluorovodonična kiselina	Sobna	Otporan (sa grafitnim agregatom)
Natrijumhidroksid >10%	Sobna	Neotporan

Tabela II5. Otpornost sumpornog betona na različite hemikalije [II74,II79].

Hemijsko jedinjenje	Temperatura	Otpornost
Amonijumsulfat	Sobna	Otporan
Kalcijumhlorid	Sobna	Otporan
Bakarsulfat	Sobna	Otporan
Gvožđe(III)hlorid	Sobna	Otporan
Magnezijumhlorid	Sobna	Otporan
Manganoksid- sumporna kiselina	Sobna	Otporan
Kalijumhlorid	Sobna	Otporan
Kalijumkarbonat	Sobna	Otporan
Niklhlorid	Sobna	Otporan
Niklsulfat	Sobna	Otporan
Natrijumhlorid	Sobna	Otporan
Natrijumsulfat	Sobna	Otporan
Natrijumhlorat-hipohlorit	50°-60° C	Neotporan
Gvožđe(III)hlorid	Sobna	Otporan
Gvožđe(III)-hlorat jon	Sobna	Otporan
Gvožđe(III)hlorid-natrijum hlorid-hlorovodonična kiselina	Sobna	Otporan
Cinkhlorid	Sobna	Otporan
Cinksulfat-sumporna kiselina	Sobna	Otporan
Bakarni mulj	Sobna	Otporan
Vanadijumsulfat- sumporna kiselina	Sobna	Otporan
Uranijumsulfat- sumporna kiselina	Sobna	Otporan
Otpadne vode	Sobna	Otporan

2.2.8 Zaključne napomene

Neophodan uslov za dobijanje postojanog betona je primena modifikovanog sumpora. Uloga modifikatora je da kontroliše kristalizaciju sumpora- suzbije transformaciju u ortorombičan, kristalni α -oblik i sprečava rast makrokristala čime utiče na otpornost betona [II80,II81].

Pri izlivanju zagrejane mešavine sumpornog betona i hlađenju do ambijentalne temperature, beton se skuplja, zbog čega postoji rizik od pucanja. Brzina hlađenja ima veliki uticaj na finalnu strukturu sumpornog betona. Sporim hlađenjem postiže se do dva puta veća jačina vezivanja nego kod betona sa Portland cementom.

Sumporni beton ima niz prednosti kao materijal u građevinarstvu u odnosu na konvencionalni beton, ali se pokazalo da njegov kvalitet zavisi od odnosa sumpora i mineralnog agregata, od prirode i hemijskog sastava agregata, kao i vrste i količine punioca. To praktično znači da za promenu bilo koje komponente u kompozitu treba izvesti određivanje optimalnog udela svih komponenti s aspekta svojstava sumpornog betona. S obzirom da je cilj da se dobije što jeftiniji proizvod, mnoga istraživanja vezana su za primenu lokalnih mineralnih agregata i eventualno rešavanje još nekih lokalnih problema.

3. SUMPOR-MODIFIKOVANI ASFALT

Sumpor-modifikovani asfalt ili sumporni asfalt je alternativa za asfaltbeton za asfaltiranje puteva. U ovom slučaju, sumpor se koristi da unapredi asfaltni materijal, kao način za uštedu energije i smanjenje potrošnje bitumena čiji su resursi ograničeni. Kombinacija suvog zagrejanog kamena, peska, bitumena i sumpora, koja čini sumporni asfalt, može da se primeni kao topla smeša za asfaltiranje puteva sa vrlo dobrim svojstvima.

3.1 Istorijski razvoj sumpor-modifikovanog asfalta

Još početkom XX veka sumpor je počeo da se koristi za modifikovanje svojstava asfaltnih smeša [II82,II83]. Eksperimenti tridesetih godina prošlog veka pokazali su da sumpor modifikuje svojstva bitumena. U ranim pokušajima je ustanovljeno da sumpor (do 50 mas.%) poboljšava fizička i mehanička svojstva dobijene smeše. Pored toga, što se tiče pripreme sumpor-bitumen modifikovanog veziva, treba imati u vidu važnu činjenicu da je sumpor dobro rastvorljiv u bitumenu i da je rastvorljivost na 120 – 150 °C min. 20 mas. %. Rastvorljivost se zasniva na ugradnji sumpora u molekule bitumena.

Do ponovnog interesovanja za ovu oblast došlo je sedamdesetih i osamdesetih godina prošlog veka zbog povećanja cene nafte kao i svesti o energetskej krizi [II84]. Ovi razlozi uputili su na zalihe sumpora. Tako su sumpor- modifikovane asfaltne mešavine uvedene sedamdesetih i osamdesetih godina prošlog veka kao alternativna tehnologija za smanjenje potrošnje bitumena. U tom periodu

komercijalno su se primenjivale u Severnoj Americi kao i ostalim delovima sveta, na Srednjem istoku i Evropi (Francuska i Velika Britanija [II85]).

Iako su mešavine bitumena i sumpora za pokrivanje kolovoza bile poznate još 1970. godine, one dobijaju na značaju tek razvojem modifikatora.

Jedan od takvih stabilizatora je i SEAM (sulphur extended asphalt modifier), čiju je proizvodnju SHELL zaštitio.

Ovaj modifikator, koji je u obliku granula, proizvodi se na sledeći način:

- Elementarni sumpor za proizvodnju granula SEAM prethodno reaguje sa dodacima koji mogu da reaguju sa H_2S i da tako spreče njegovo nastajanje i izdvajanje iz sumpor-modifikovanog asfalta,
- Ugradnja jedinjenja koja mogu da reaguju sa H_2S u SEAM granule (pelete). Ova jedinjenja mogu da se dodaju i u rezervoar za skladištenje bitumena sa istim efektom,
- Plastifikacija sa SEAM smanjuje emisiju sumpornih para, smanjuje iritaciju očiju, snižava temperaturu očvršćavanja i temperaturu homogenizacije smeše.

SEAM modifikuje svojstva bitumena, deo hemijski reaguje smanjujući viskoznost i povećavajući plastičnost. Ako se u sumpornom asfaltu nalazi 10 % sumpora on je kompletno rastvoren. Sa povećanjem udela sumpora raste količina rastvorenog sumpora, ali raste i količina sumpora koji će prilikom hlađenja u asfaltu egzistirati u kristalnom obliku. Dodatak SEAM reguliše i odnos rastvorenog prema kristalnom sumporu. Ukupna količina SEAM u sumpornom asfaltu treba da je 60 %.

3.2 Sastav sumpor-modifikovanog asfalta

Standardni asfaltbeton predstavlja materijal dobijen sabijanjem specijalno pripremljene mešavine koja se sastoji od tucanika, peska, mineralnog praha (punioca) i bitumena.

Asfaltbeton dobija svoja fizičko-mehanička svojstva tek posle odgovarajućeg sabijanja.

Potrebna svojstva asfaltbetona mogu da se postignu samo pravilnim komponovanjem njegovog sastava, kako po svojstvima komponenata, tako i po njihovom sastavu, a zavise u velikoj meri i od tehnološkog procesa njegove pripreme, pre svega od:

- Postizanja projektovanog sastava, tj. tačnosti doziranja svih komponenti,
- Što boljeg mešanja mineralnih materijala sa vezivom, tako da se postigne ravnomerno i potpuno obavijanje mineralnih čestica slojem bitumena, i
- Postizanja potrebnog temperaturnog režima. Pri tome, posebna pažnja mora da se posveti uklanjanju vlage iz mineralnog materijala i bitumena pre njihovog mešanja.

Kao mineralni agregat danas se uglavnom koristi mleveni krečnjak za dobijanje skeletnog dela asfaltbetona i frakcija krečnjaka sitnija od 0,074 mm kao punioc i pesak. Ukupna količina mineralne mešavine u asfaltbetonu kreće se od 90-97 %, a bitumena od 3-10 %.

Bitumen, koji se koristi kao vezivo, predstavlja smešu kompleksnih ugljovodonika od kojih većina nije dovoljno proučena. Osnovna jedinjenja koja ulaze u sastav bitumena su:

- Ulja – koja daju viskoznost bitumenu,
- Smole – uslovljavaju plastičnost bitumenu, i
- Asfalteni – daju vezivna svojstva (tvrdoću).

Odnos između osnovnih grupa koje ulaze u sastav bitumena određuju njegova najvažnija svojstva: tvrdoću, postojanost na promene temperatura, krtost i elastičnost.

Kvalitet asfaltbetona zavisi od kvaliteta, prirode i granulometrijskog sastava mineralnog agregata i od svojstava bitumena.

Praktično, sva svojstva komponenata utiču i na svojstva sumpor-modifikovanog asfalta u kojem je samo deo bitumena zamenjen sumporom. Na svojstva sumpor-modifikovanog asfalta utiče i odnos sumpora i bitumena u smeši, kao i udeo i kvalitet mineralnog agregata.

Sumpor se u sumpor asfaltnim smešama nalazi u tri različita oblika [II86]:

- hemijski vezan,
- rastvoren u bitumenu i
- kristalni sumpor.

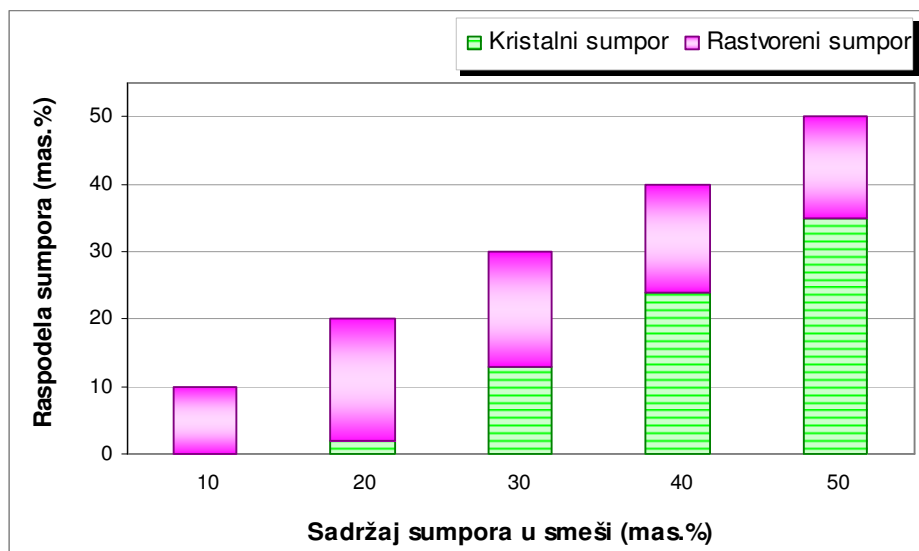
Deo dodatog sumpora hemijski reaguje sa bitumenom. U literaturi postoje različiti podaci koji se odnose na procenat proreagovalog sumpora. Na osnovu [II87-II89], na temperaturama ispod 150° C ima čak do 85 % hemijski vezanog sumpora, dok prema [II90,II91] samo 20 % sumpora reaguje sa bitumenom i ulazi u njegov molekul. Navedene razlike najverovatnije su uslovljene varijacijama u sastavu bitumena, kao i temperaturom i vremenom reakcije.

Dokazano je da sumpor reaguje sa ugljovodonicima kompetitivnim reakcijama [II87,II91]:

- adicijom, gradeći veze ugljenik-sumpor, pri čemu nastaju disulfidi i konačno polisulfidi,
- izdvajanjem vodonika i nastajanjem vodoniksulfida.

Rastvorljivost sumpora u bitumenu zavisi od vrste i porekla bitumena. U temperaturnom opsegu od 130 do 150° C rastvorljivost sumpora u većini bitumena iznosi 20 % ili više [II92-II94]. Rastvoreni sumpor ima ulogu veziva. Polisulfidi koji nastaju u reakcijama iznad 120° C delimično rastvaraju neproreagovali sumpor [II95]. Spora

rekristalizacija rastvorenog sumpora može se uočiti kada se smeša hladi do ambijentalne temperature. Moguće je sprečiti ili umanjiti rekristalizaciju povećanjem vremena mešanja [II88]. Relativne količine rastvorenog i kristalnog sumpora prikazane su na Slici II28 [II91].



Slika II28. Raspodela rastvorenog i kristalnog sumpora u sumpor-bitumenskim smešama [II91].

Višak sumpora koji se ne rastvori u bitumenu postoji u kristalnom obliku [II77]. Kristalni sumpor, koji je zapravo u formi sićušnih čestica dispergovanih u bitumenu, ponaša se kao punilac ili element strukture, igrajući ulogu agregata.

Mikroskopske studije pokazale su razlike u stepenu dispergovanja kristalnog sumpora u zavisnosti od koncentracije sumpora u sumpor-bitumenskoj smeši. U smeši sastava 10 mas.% sumpora/ 90 mas.% bitumena, čestice sumpora prečnika oko 1-2 mm homogeno su raspoređene u bitumenu. Kada koncentracija sumpora u smeši poraste na 25 mas.%, zapaža se izvesna nehomogenost u strukturi. Sumpor se javlja u obliku čestica, ali i grupa čestica prosečne veličine 6 mm. U slučaju smeše sastava 50 mas.% sumpora/ 50 mas.% bitumena heterogenost postaje veoma izražena [II96].

3.2.1 Proces mešanja

Sumpor- asfaltna smeša može da se priprema na dva načina:

- sumpor i bitumen se direktno mešaju sa agregatom,
- prethodno pripremljeno sumpor-bitumensko vezivo meša se sa agregatom.

Direktno mešanje sumpora i bitumena sa agregatom pokazalo se kao praktičnije za izradu sumpor-asfaltnih smeša. Pri tome, sumpor može da se dodaje kao prah ili u tečnom stanju. Ovaj način ne zahteva posebne mešalice i mogu se koristiti uređaji za dobijanje konvencionalnog asfalta.

Priprema sumpor-bitumenskog veziva sastoji se od emulgovanja sumpora u bitumenu. To se može ostvariti različitim mehaničkim metodama. Najbolji rezultati postizu se mešanjem u koloidnom mlinu. Sumpor-bitumenska emulzija priprema se mešanjem bitumena u tečnom stanju sa istopljenim sumporom da bi čestice sumpora prečnika nekoliko mikrometara bile fino dispergovane. Posle određenog vremena, u zavisnosti od odnosa sumpora i bitumena i od vremena mešanja, koagulacija postaje primetna. Rastvorljivost disperzije može se poboljšati produženjem vremena mešanja i primenom aditiva. Pripremljeno vezivo mora se odmah upotrebiti, tako se vrela emulzija meša sa agregatom.

Oba načina pokazala su se uspešnima i daju fine disperzije sumpora u bitumenu.

Ukupna zapremina veziva u sumpor-asfaltnim smešama ista je kao kod konvencionalnih asfaltnih smeša. Pošto je gustina sumpora skoro duplo veća od gustine bitumena, približno dvostruka masa sumpora je potrebna da zameni istu zapreminu bitumena.

Odnos sumpora prema bitumenu varira od približno 0,1 do 4. Za određenu smešu ili temperaturu mešanja određuje se optimalan sadržaj sumpora.

Optimalan sadržaj sumpora u sumpor-bitumenskom vezivu iznosi 20-30 mas. % [II94,II97]. Ako je sadržaj sumpora ispod 20 mas.%, ne dolazi do očvršćavanja, a ako je iznad 30 mas.%, obradivost smeše je lošija.

Sumpor se takođe primenjuje u značajnim koncentracijama u smešama sumpor- bitumen- agregat za direktno poboljšanje njihovih mehaničkih svojstava. Odnos sumpora prema bitumenu od 1:1 do 4:1 preporučuje se u nekoliko patenata [II98-II100]. Radi postizanja dobrih rezultata, potrebno je dodati sumpor u količini koja je dovoljna da potpuno popuni šupljine između zrna agregata.

Temperatura mešanja treba da se održava u opsegu od 127 - 150° C. Prva temperatura predstavlja nešto uvećanu tačku topljenja sumpora, a druga je temperatura iznad koje sumpor podleže brzom i osetnom povećanju viskoznosti koje rezultuje pogoršanjem obradivosti smeše. Temperatura od 150° C ne sme se prekoračiti zbog nastanka vodoniksulfida i sumpordioksida.

Utvrđeno je da u cilju postizanja najbolje obradivosti i čvrstoće smeša koje sadrže sumpor-bitumensko vezivo sa tipičnim sadržajem sumpora od 30 mas.%, optimalan opseg temperatura mešanja treba da bude od 130-140° C [II95]. Kada se priprema smeša sa većim sadržajem sumpora, poželjno je da temperatura mešanja bude iznad 150° C [II100].

Vreme mešanja veoma varira- od desetak sekundi do nekoliko časova, u zavisnosti od primenjene metode [II4,II92,II101].

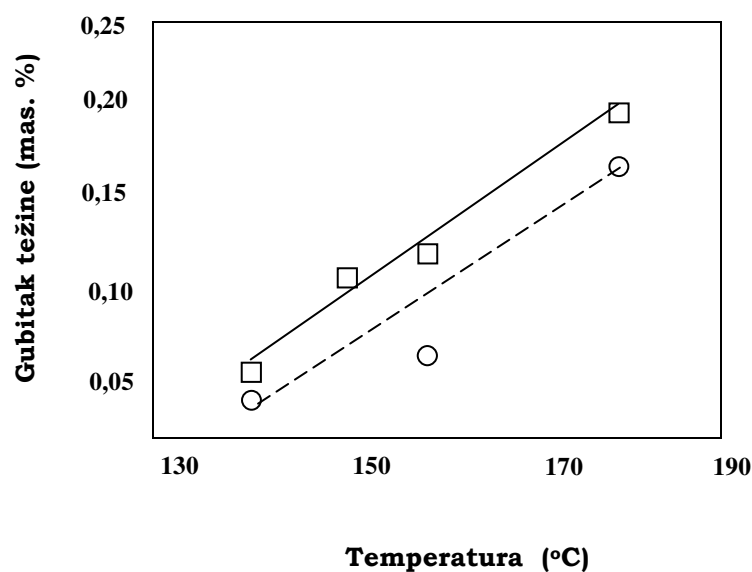
3.3 Svojstva sumpor-modifikovanog asfalta

Svojstva sumpor- modifikovanog asfalta su ista, često čak bolja nego konvencionalnog asfalta. Ustanovljeno je da primena konvencionalnih veziva u asfaltnim mešavinama ne može da zadovolji sve funkcionalne kriterijume kvaliteta potrebne za dobijanje asfalta.

Značajna prednost ovog materijala je što može da se reciklira. Recikliranje se vrši tako što se sumporni asfalt izdrobi i zagreje do temperature topljenja sumpora, a dalje se sa njim postupa isto kao sa sveže pripremljenim materijalom.

Primenom sumpor-modifikovanog asfalta dobijaju se jaki, dugotrajni kolovozi, štedi se energija, ugljovodonici i agregati. Bezbednost u saobraćaju poboljšava se tako što se rešava problem slabe otpornosti na kolotrage i na trajne deformacije koji se javljaju u putogradnji upotrebom konvencionalnog asfalta. Ono što je kod ovog materijala sporno jeste samo vezivo. Termička stabilnost veziva za asfalt treba da obezbedi laku i bezbednu primenu i ne sme da deluje štetno na životnu sredinu u toku gradnje. Standardi za asfaltnu mešavinu zahtevaju njenu 100% termičku stabilnost i odgovarajuća svojstva do temperature od 160-180°C. Danas se sumpor-modifikovani asfalt još uvek ne proizvodi u razvijenim zemljama zbog postavljenih standarda vezanih za termičku stabilnost. Ako bi se povećala termička stabilnost ovog proizvoda, mogla bi se očekivati i njegova masovnija primena [II4].

Na Slici II29 prikazana je termička nestabilnost uzoraka sumpor-modifikovanog asfalta, laboratorijskog uzorka i komercijalnog proizvoda sa tržišta. Sa porastom temperature od 140 do 180°C gubitak težine se praktično učetvorostruči kako kod komercijalnih, tako i kod laboratorijskih uzoraka.



Slika II29. Termička nestabilnost sumpor-modifikovanog asfalta.

U Tabeli II6 prikazan je sastav gasova koji se emituju prilikom zagrevanja sumpor-modifikovanog asfalta.

Tabela II6. Sastav gasova koji se emituju pri zagrevanju sumpor-modifikovanog asfalta.

Gasovi koji nastaju	Laboratorijski uzorak (asfalt + 30 % sumpora)	Komercijalni proizvod
H ₂ S	81,9 %	69,4 %
SO ₂	-	18,1 %
CS ₂	13,2 %	10,1 %
Druga jedinjenja S	4,9 %	2,4 %

Sam sumpor je oksidaciono sredstvo i na temperaturama iznad 130°C će reagovati sa ugljovodonicima iz asfalta, što prouzrokuje značajne promene hemijskog sastava asfalta uz izdvajanje sumpornih gasova. Ta činjenica ne može da se izbegne, ali reakcija sumpora može da se suzbije različitim aditivima.

3.4 Zaključne napomene

Potencijalni benefiti primene sumpor-modifikovanog asfalta su:

- ušteda materijala;
- značajna poboljšanja fizičko-mehaničkih karakteristika konvencionalnog asfalta dodatkom sumpora i time kvaliteta puteva.

Procena ekonomskih aspekata primene sumpor-modifikovanog asfalta uključuje i uštedu energije. Dodatak sumpora smanjuje viskoznost veziva i doprinosi značajnom poboljšanju obradivosti smeše. Stoga se ovakav asfalt može pripremati na nižim temperaturama, što rezultuje manjom potrošnjom energije (ušteda je 30 %).

Osim sekundarnog sumpora iz rafinacije nafte, svakako i industrijski otpadni materijal sa odgovarajućim visokim sadržajem sumpora treba da se uzme u razmatranje za dobijanje sumpor-modifikovanog asfalta [II4].

LITERATURA

- [II1] J. A. Ober, Materials Flow of Sulfur, Open-File Report 02-298, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Reston, VA.
- [II2] <http://sulfur.nigc.ir>.
- [II3] <http://www.sulphurinstitute.org/>.
- [II4] A. M. O. Mohamed, M. M. El Gamal, Sulfur concrete for the construction industry, A Sustainable Development Approach, J. Ross, USA (2010).
- [II5] H. N. Walker, The Use of Sulphur as a Rigid Binder and for the impregnation of Concrete– State of the Art, Virginia Highway & Transportation Research Council, VHTRC 8 3-R19, Charlottesville, Virginia (1982).
- [II6] Projekat TR–19016 "Razvoj komercijalnih proizvoda na bazi sumpornog betona i sumpor– modifikovanog asfalta", Elaborat o realizaciji projekta za period 1.IV2008.– 31.III2009., ITNMS (2009).
- [II7] V. Vidojković, A. Branković, Lj. Tešmanović, T. Boljanac, M. Vlahović, "Tehnološki postupak nanošenja hidroizolacionih i antikorozijskih premaza na bazi sekundarnog sumpora", Poboljšani tehnološki postupak, ITNMS, Beograd (2005).
- [II8] M. Vlahović, T. Boljanac, V. Vidojković, N. Đorđević, "Tehnološki postupak sumporne aglomeracije pepela termoelektrana i uklanjanje submikronskih čestica pepela", Poboljšani tehnološki postupak, ITNMS, Beograd (2005).
- [II9] V. Vidojković, N. Đorđević, M. Vlahović, T. Boljanac, S. Martinović, Vezivanje letećeg pepela iz termo-elektrana elementarnim sumporom dobijenim u procesu rafinacije nafte; Upisan u Registar patenata Zavoda za intelektualnu svojinu pod brojem 52159, rešenjem broj 2012/3644 II-2006/0513, 17.V2012.
- [II10] F. A. López, M. Gázquez, F. J. Alguacil, J. P. Bolívar, I. García-Díaz, I. López-Cotob, Microencapsulation of phosphogypsum into a

sulfur polymer matrix: Physico-chemical and radiological characterization, *Journal of Hazardous Materials* 192: 234-245 (2011).

[II11] ACI Committee 548, Guide for mixing and placing sulfur concrete in construction, *ACI Materials Journal*, American Concrete Institute (1988).

[II12] ACI Committee 548, Guide for mixing and placing sulfur concrete in construction, ACI 548.2R-93, American Concrete Institute, Farmington Hills, MI (1993).

[II13] W.L. Sheppard Jr., Sulfur Mortars, In: *Corrosion and Chemical Resistant Masonry Materials Handbook* (Edited by W. L. Sheppard Jr.), Noyes Publications, 222-229 (1986).

[II14] R. F. Bacon, H. S. Davis, Recent advances in the American sulfur industry, *Chemical and Metallurgical Engineering*, 24 (2): 65-72 (1921).

[II15] W. W. Duecker, Admixtures improve properties of sulfur cements, *Chemical and Metallurgical Engineering*, 41 (11): 583-586 (1834).

[II16] P. V. McKinney, Provisional methods for testing sulfur cements, *ASTM Bulletin*, 96-107: 27-30 (1940).

[II17] ASTM C287-98 Standard Specification for Chemical-Resistant Sulfur Mortar (2003).

[II18] J. M. Dale, A. C. Ludwig, Mechanical properties of sulfur, in *Elemental sulfur, chemistry and physics* (Edited by B. Meyer) Interscience Publishers, New York, 161-178 (1965).

[II19] J. M. Dale, A. C. Ludwig, Feasibility study for using sulfur-aggregate mixtures as a structural material, Technical report No. AFWL-TR-66-57, Southwest Research Institute, San Antonio, Tx, (1966).

[II20] J. M. Dale, A. C. Ludwig, Sulfur-aggregate concrete, *Civil engineering*, 37: 66-68 (1976).

- [II21] J. M. Dale, A. C. Ludwig, Advanced studies of sulfur aggregate mixtures as a structural material, Technical report No. AFWL-TR-68-21, Southwest Research Institute, San Antonio, Tx (1968).
- [II22] L. J. Crow, R. C. Bates, Strength of sulfur-basalt concretes, Bureau of Mines, report No. RI7349, US Bureau of Mines, Washington D.C. (1970).
- [II23] W. C. McBee, T. A. Sullivan, Patrick, Structural Materials, U.S. Patent No. 4022626 (1977).
- [II24] S. Mohammadi, Sulfur sewage pipe production methods, Proceedings of ICOMAST, International Conference on Manufacturing Science and Technology, 2006. Melaka, Malaysia.
- [II25] R. Gregor, A. Hackl, A new approach to sulfur concrete, In: New Uses of Sulfur-II, Advances in Chemistry (Edited by D.J. Bourne), American Chemical Society, Washington D.C., 165: 54-78 (1978).
- [II26] A. F. Soderberg, A New Construction Material, Sudicrete, SUDIC, Calgary (1983).
- [II27] A. M. O. Mohamed, M. M. El Gamal, Compositional control on sulfur polymer concrete production for public works, in Developments in Arid Regions Research, 3 (2006).
- [II28] A. M. O. Mohamed, M. M. El Gamal, Compositional control on sulfur polymer concrete production for public works, Proceedings of the seventh UAE University Annual Conference, Al Ain (2006).
- [II29] W. C. McBee, T. A. Sullivan, H. L. Fike, Sulfur Construction Materials, Bulletin 678, United States Department of the Interior, Bureau of Mines (1985).
- [II30] A. H. Vroom, Sulfur cements, process for making same and sulfur concretes made therefrom, U.S. Patent No. 4293463 (1981).
- [II31] B. Czarnecki, J. E. Gillot, Effect of different admixtures on the durability of sulfur concrete made with different aggregates, Engineering Geology, 28: 105-118 (1990).

- [II32] Y. Abdel-Jawad, M. Al-Qudah, The combined effect of water and temperature on the strength of sulfur concrete, *Cement and Concrete Research*, 24: 65-175 (1994).
- [II33] A. H. Vroom, Sulfur concrete goes global, *Concrete International*, 20 (1): 68-71 (1998).
- [II34] J. J. Beaudoin, P. J. Sereda, The freeze-thaw durability of sulfur concrete, *Building research Note*, Division of Building Research, National Research Council, Ottawa, 53 (1973).
- [II35] L. Diehl, DCPD-Modified Sulphur and its Use as a Binder, Quoting Sulphur Concrete as an Example, *Proceedings of the Symposium on New Uses of Sulphur and Pyrites*, The Sulphur Institute, Madrid, 202-214 (1976).
- [II36] V. M. Malhotra, Sulfur concrete and sulfur-infiltrated concrete, in *Concrete and Technology Design* (edited by R. N. Swamy), Surrey University Press, London, 1: 1-40 (1983).
- [II37] T. A. Sullivan, W. C. McBee, D. D. Blue, Sulfur in coatings and structural materials, Chapter 4, In: *New Uses of Sulfur*, *Advances in Chemistry* (Edited by J. R. West), American Chemical Society, Washington, D.C. 140: 55-74 (1975).
- [II38] W. C. McBee, T. A. Sullivan, Development of specialized sulfur concretes, *Bureau of Mines Report No RI 8346*, US Bureau of Mines, Washington, DC, 21 (1979).
- [II39] A. H. Vroom, Sulfur cements, process for making same and sulfur concretes made therefrom, U. S. Patent No. 4058500 (1977).
- [II40] W. C. McBee, T. A. Sullivan, Concrete formulations comprising polymeric reaction products of sulfur/cyclopentadien, oligomer/dicyclopentadien, U. S. Patent No. 4348313 (1982).
- [II41] W. C. McBee, T. A. Sullivan, Modified sulfur cement, U.S. Patent No. 4311826 (1982).
- [II42] R. H. Funke Jr., W. C. McBee, An industrial application of sulfur concretes, *ASC Symposium*, American Chemical Society, Washington, DC, 183: 195-208 (1982).

- [II43] W. C. McBee, T. A. Sullivan, B. W. Jong, Modified sulfur concrete for use in concretes, flexible paving, coatings, and grouts, Bureau of Mines Report No RI 8545, US Bureau of Mines, Washington DC, 24 (1981).
- [II44] W. C. McBee, T. A. Sullivan, B. W. Jong, Modified sulfur concrete technology, Proceedings, SULPHUR-81 International Conference on Sulfur, Calgary, 367-388 (1981).
- [II45] W. C. McBee, T. A. Sullivan, B. W. Jong, Corrosion resistant sulfur concretes, Bureau of Mines Report No 8758, US Bureau of Mines, Washington DC, 28 (1983).
- [II46] W. C. McBee, T. A. Sullivan, B. W. Jong, Industrial evaluation of sulfur concrete in corrosive environments, Bureau of Mines Report No RI 8786, US Bureau of Mines, Washington DC, 15 (1983).
- [II47] W. C. McBee, T. A. Sullivan, H. F. Fike, Corrosion resistant sulfur concretes, In: Corrosion and Chemical Resistant Masonry Materials Handbook (Edited by W. L. Sheppard Jr.), Noyes Publications, 392-417 (1986).
- [II48] T. A. Sullivan, Corrosion resistant sulfur concretes- design manual, The Sulphur Institute, Washington D.C., (1986).
- [II49] B. K. Bordoloi, E. M. Pearce, Plastic sulfur stabilization by copolymerization of sulfur with di-cyclo-penta-diene, in Advances in Chemistry, American Chemical Society, Washington D.C., 165: 31-35 (1978).
- [II50] I. J. Jordaan, J. E. Gillott, R. E. Loov, N. G. Shrive, Improved ductility of sulfur concretes and its relation to strength, Proceedings of the International Conference on Sulfur in Construction, Ottawa, (CANMET, Energy, Mines and Resources Canada) 475-488 (1978).
- [II51] W. C. McBee, D. Saylak, T. A. Sullivan, R. W. Barnett, Sulfur as a partial replacement for asphalt in bituminous pavements, International Symposium: New Horizons in Construction Materials, Volume 1, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, 1: 345-361 (1976).

- [II52] B. Czarnecki, J. E. Gillott, Concrete and aggregates, CCAGDP, 11 (2): 109-118 (1989).
- [II53] B. Czarnecki, J. E. Gillott, Stress-strain behavior of sulfur concrete made with different aggregates and admixtures, Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology, 22: 195-206 (1989).
- [II54] A. R. Makenya, Industrial application of sulfur concrete an environmental-friendly construction material, Dissertation, Dept. Of Architecture, Royal Institute of Technology, Stockholm, SE (2001).
- [II55] C. R. Gannon, R. H. Wombles, W. P. Hettinger, W. D. Watkins, New concepts and discoveries related to the strength of plasticized sulfur, STP 807, ASTM, Philadelphia, PA, 84-101 (1983).
- [II56] A. M. O. Mohamed, M. M. El Gamal, Durability of sulfur concrete manufactured from recycled waste materials, Proceedings of the 8th UAE University Annual Conference, Al Ain (2007).
- [II57] A. M. O. Mohamed, M. M. El Gamal, Durability and leaching characteristics of modified sulfur cement and concrete barriers for containment of hazardous waste in arid lands, 1st Joint QP-JCCP Environment Symposium in Qatar, Sustainable Development and Climate Change, Doha, Qatar (2007).
- [II58] A. M. O. Mohamed, M. M. El Gamal, Development of modified sulfur cement and concrete barriers for containment of hazardous waste in arid lands, Sustainable Development and Climate Change, Doha, Qatar (2007).
- [II59] A. M. O. Mohamed, M. M. El Gamal, Sulfur based hazardous waste solidification, Environmental Geology, 53 (1): 159-175 (2007).
- [II60] A. M. O. Mohamed, M. M. El Gamal, Sulfur cement and concrete production, Proceedings of the 9th UAE University Annual Conference, Al Ainm (2008).
- [II61] A. M. O. Mohamed, M. M. El Gamal, New use of surfactant, UK Patent, Application No. 0807612.7, filled by J. A. Kemp & Co. UK, (2008).

- [II62] A. M. O. Mohamed, M. M. El Gamal, Hydro-mechanical behavior of newly developed sulfur polymer concrete, *Cement and Concrete Composites*, 31: 186-194 (2009).
- [II63] A. M. O. Mohamed, M. M. El Gamal, New use of surfactant, International Patent Applicant No. PCT/IB2009/005338, filed by J. A. Kemp & Co., UK (2009).
- [II64] A. M. O. Mohamed, M. M. El Gamal, New use of surfactant, International Patent Applicant No. GCC/P2009/13350, filed by J. A. Kemp & Co., UK (2009).
- [II65] A. M. O. Mohamed, M. M. El Gamal, Evaluation of the Potential Use of Cement Kiln Dust as an Aggregate Material for Manufacturing of Sulfur Polymer Concrete, *Proceedings of the 10th UAE University Annual Conference*, Al Ain, 257-264 (2009).
- [II66] A. M. O. Mohamed, M. M. El Gamal, A. K. El Saiy, Thermo-mechanical performance of the newly developed sulfur polymer concrete, In: *Developments in Arid Regions Research*, 3: 15-26 (2006).
- [II67] A. M. O. Mohamed, M. M. El Gamal, A. K. El Saiy, Thermo-mechanical performance of the newly developed sulfur polymer concrete, *Proceedings of The Seventh UAE University Annual Conference*, Al Ain (2006).
- [II68] A. M. O. Mohamed, M. Hossein, F. P. Hassani, Evaluation of the newly developed aluminium lime and fly ash technology for solidification/stabilization of mine tailings, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 19 (1) (2007).
- [II69] A. M. O. Mohamed, M. Hossein, F. P. Hassani, Treatment of mine tailings using ALFA technology, *Ground Improvement*, 11 (2): 77-86 (2007).
- [II70] P. W. Beall, J. M. Neff, Potential non-traditional uses of by-product E & P produced sulfur in Kazakhstan, *SPE/EPA/DOE Exploration and Production Environmental Conference*, Galveston, Texas (2005).

- [II71] B. R. Currell, A. J. Williams, A. J. Mooney, B. Nash, Plasticization of sulfur, Chapter 1, In: New Uses of sulfur, Advances in Chemistry (Edited by: J. R. West), American Chemical Society, Washington, D.C. 140: 1-17 (1975).
- [II72] L. Blight, B. R. Currell, B. J. Nash, R. A. M. Scott, C. Stillo, Preparation and properties of modified sulfur systems, In: New Uses of Sulfur-II, Advances in Chemistry (Edited by: D.J. Bourne), American Chemical Society, 165: 13-30 (1978).
- [II73] H. H. Weber, W. C. McBee, E. A. Krabbe, Sulfur concrete composite materials for construction and maintenance, *Materials Performance*, 29 (12): 73-77 (1990).
- [II74] S. M. Crick, D. W. Whitmore, Using sulfur concrete on a commercial scale, *Concrete International*, 20: 83-86 (1998).
- [II75] Chempruf Concrete, Chempruf manual, National Chempruf Concrete Inc., Clarksville, TN (1988).
- [II76] A. R. Makenya, Composition for durability of a Chempruf-modified sulfur concrete, Licentiate Thesis, Dept. of Architecture, Royal Institute of Technology, Stockholm, SE (1997).
- [II77] A. M. Syroezhko, O. Yu, V. V. Fedorov, E. N. Gusarova, Modification of paving asphalts with sulfur, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 76 (3): 491-496 (2003).
- [II78] M. Simic, U.S. Patent No. 4348233 (1982).
- [II79] C. H. Mattus, A. J. Mattus, Evaluation of Sulfur Polymer Cement as a Waste Form for the Immobilization of Low-Level Radioactive or Mixed Waste, Prepared by OAK Ridge National Laboratory for the U.S. Department of Energy, Office of Technology Development, Washington (1994).
- [II80] R. E. Loov, A. H. Vroom, M. A. Ward, Sulfur Concrete- A New Construction Material, *PCI Journal* (1971).
- [II81] C. R. Gannon, R. H. Wombles, W. P. Hettinger, W. D. Watkins, New concepts and discoveries related to the strength of plasticized sulfur, STP 807, ASTM, Philadelphia, PA, 84-101 (1983).

- [II82] R. F. Bacon, I. Benkowitz, U.S. Patent No. 2 182 837 (1939).
- [II83] H. Abraham, Asphalt and allied substances, 6th ed. Van Nostrand, New York, 2: 178 (1961).
- [II84] I. Gawel, Sulphur- modified asphalts, Chapter 19, In: Development in Petroleum Science, Asphaltenes and Asphalts, 2 (Edited by T. F. Yen, G. V. Chilingarian), 40, Part B: 515-535 (2000).
- [II85] M. Al-Mehthel, H. I. Al-Abdul Wahhab, S. H. Al-Idi, M. G. Baig, Sulfur extended asphalt as a major outlet for sulfur that outperformed other asphalt mixtures in the gulf, The Sulphur Institute's (TSI) Sulphur World Symposium, Doha, Qatar (2010).
- [II86] M. Al-Ansary, Innovative solutions for sulphur in Qatar, The Sulphur Institute's (TSI) Sulphur World Symposium, Doha, Qatar, (2010).
- [II87] U. Petrossi, P. L. Bocca, P. Pacor, Reactions and Technological Properties of Sulfur-Treated Asphalt, Industrial and engineering chemistry product research and development, 11(2): 214-219 (1972).
- [II88] J. J. Qarles Van Ufford, J. C. Vlugter, Schwefel und bitumen, II. Brennst. Chem, 46:7 (1965).
- [II89] I. Gawel, Modifikation der bitumen durch Schwefelabfallprodukte der Kokerei und Gasindustrie Strassen, Tiefbau, 43 (1): 20-22 (1989).
- [II90] D. Y. Lee, Modification of asphalt and asphalt paving mixtures by sulfur additives, Industrial and engineering chemistry product research and development, 14(3): 171-177 (1975).
- [II91] G. J. Kennepohl, L. J. Miller, Sulfur- asphalt binder technology for pavements, Chapter 7, In: New Uses of Sulfur-II, Advances in Chemistry (edited by D. J. Bourne), American Chemical Society, 165: 113-134 (1978).
- [II92] W. C. McBee, T. A. Sullivan, Direct substitution of sulphur for asphalt and paving materials, Report of Investigations 8303, U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, Washington, DC (1978).

- [II93] W. C. McBee, T. A. Sullivan, Sulfur utilization in asphalt paving materials, Chapter 8, In: *New Uses of Sulfur-II, Advances in Chemistry* (edited by D. J. Bourne), American Chemical Society, 165: 135-160 (1978).
- [II94] G. J. Kennepohl, A. Logan, D. C. Bean, *Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists*, 44: 485 (1975).
- [II95] G. D. Love, Sulfur: potential pavement binder of the future, *Journal of Transport Engineering ASCE*, 105: 525 (1979).
- [II96] G. J. Courval, W. Akili, Sulfur- asphalt binder properties by the sliding plate rheometer, *Association of Asphalt Paving Technologists Proceedings*, 51: 222-239 (1982).
- [II97] B. Celard, Sulfur addition to asphalt paving mixes, *Eurobitume Seminar, London*, 318-338 (1978).
- [II98] Canadian Patent No. 755999 (1967).
- [II99] German Patent No. 1295463 (1970).
- [II100] U. S. Patent No. 3738853 (1973).
- [II101] I. Deme, Sulfur as asphalt diluent and a mix filler, Chapter 10, In: *New Uses of Sulfur-II, Advances in Chemistry* (edited by D. J. Bourne), American Chemical Society, 165: 172-189 (1978).

III EKSPERIMENTALNI DEO

1. METODOLOGIJA EKSPERIMENTALNOG RADA

Sumporni beton je kompozit sačinjen od mineralnog agregata i punioca vezanih modifikovanim sumpornim vezivom umesto cementom i vodom kao u klasičnom Portland cementnom betonu. Ovaj materijal po mnogim svojim karakteristikama prevazilazi konvencionalni beton, posebno u agresivnim sredinama.

Na početku je urađena serija eksperimenata u laboratorijskim uslovima sa ciljem da se ovlada osnovnim tehnikama i da se definiše redosled operacija u procesu umešavanja sumpora, agregata i punioca, kao i da se uspostave osnovne proporcije u utrošku sumpora i agregata pri sintezi sumpornog betona. Kao agregat, korišćena je sitna frakcija klasične građevinske mešavine peska i šljunka, a takođe i različiti drugi materijali kao što su šljaka, pepeo i ugljena prašina. Istovremeno, eksperimentisano je i sa različitim vrstama punioca. Od izuzetnog značaja za dobijanje sumpornog betona je primena modifikovanog sumpora. Time se ostvaruje očvršćavanje sumpora u otvorenim, dugim i isprepletenim lancima čime se sprečava krtost betona. Za izbor modifikatora opredeljujući faktor bila je tržišna dostupnost, kao i cena.

Na taj način je, i pored postojećih literaturnih podataka, razvijena sopstvena tehnologija sinteze sumpornog betona, kao i

modifikacije sumpora. Zbog toga se i primenjena terminologija delimično razlikuje od terminologije navedene u teorijskom delu.

Modifikovani sumpor podrazumeva sumpor u polimerizovanom obliku koji se dobija dodatkom hemijskih aditiva- modifikatora elementarnom sumporu.

Modifikovano sumporno vezivo predstavlja smešu elementarnog i modifikovanog sumpora čijim se mešanjem sa mineralnim agregatom pogodnog sastava uz dodatak punioca, na temperaturi topljenja sumpora, prilikom očvršćavanja dobija *sumporni beton*.

Brojna istraživanja bavila su se ponašanjem sumpornog betona u različitim agresivnim sredinama i njihovi rezultati su objavljeni [III1-III12].

Zbog izuzetne otpornosti sumpornog betona prema kiselim i slanim agensima, odakle proizilaze njegove moguće primene, prvi deo ispitivanja u okviru ovih istraživanja odnosio se na praćenje nivoa destrukcije sumpornog betona sa različitim puniocima u različitim agresivnim sredinama u toku perioda od godinu dana. Kao parametri za određivanje nivoa destrukcije, pratile su se promene mase i pritisne čvrstoće, kao i prividne poroznosti. Ova ispitivanja predstavljala su selekzione eksperimente. Na osnovu dobijenih rezultata selekcionih eksperimenata, određena je agresivna sredina u kojoj će se detaljnije pratiti otpornost sumpornog betona sa izabranim puniocem.

U cilju utvrđivanja otpornosti, odnosno kvaliteta materijala, tj. veka trajanja, mogu se primeniti dva pristupa:

1. Korišćenje specijalizovanih stanica gde se materijal testira u različitim klimatskim uslovima [III13]. Ova ispitivanja su dugotrajna i veoma zavisna od adekvatnog praćenja meteoroloških parametara. Iako daju relativno pouzdane rezultate o veku trajanja ispitivanog materijala, teško je korelisati sve faktore.
2. Ubrzana destrukcija (veštačko starenje) zasnovana na korišćenju nekog od agenasa (sredstava) koji mogu da izazovu destrukciju

materijala, odnosno promenu fizičkih, hemijskih i mehaničkih svojstava [III14,III15]. Sredstvo za destrukciju ispitivanog materijala koristi se u povećanim koncentracijama u cilju što bržeg izazivanja promena.

Osnova metodologije ubrzane destrukcije, koja je primenjena u ovim istraživanjima, je izbor svojstava materijala čija će se promena pratiti.

Kod homogenih materijala dovoljno je pratiti osnovno, ključno mehaničko svojstvo koje je uvek povezano sa strukturnim promenama.

Problem se javlja kod kompozitnih, nehomogenih materijala čija su svojstva zavisna od indukovanih promena u svim komponentama. Znači da kod ovakvog materijala treba utvrditi "najslabiju kariku" u lancu promena da bi se izvršila njegova adekvatna karakterizacija. Iz ove činjenice jasno je da za praćenje indukovanih promena u ispitivanom materijalu (sistemu) nije dovoljno pratiti samo mehanička ili fizičko-hemijska svojstva već je neophodno koristiti i metode, odnosno metodologije koje sveobuhvatno opisuju te promene u cilju njihove kvantifikacije.

U tom slučaju, nailazi se i na novi problem, a to je izbor adekvatne metode za praćenje promena, s obzirom da destruktivne metode ispitivanja nisu najpouzdanije za nehomogene sisteme zbog činjenice da kada se takvom materijalu promeni geometrijski izgled, menja se i struktura i odnosi među komponentama. Na taj način, metode koje se baziraju na nedestruktivnim ispitivanjima promena u materijalu dobijaju na značaju.

Korišćenje nedestruktivnih metoda uslovljava i postojanje nekog standarda, materijala, odnosno sistema čija su svojstva poznata ili koja se mogu koristiti za poređenje sa novim, "nepoznatim" materijalom (sistemom). U tom slučaju, utvrđuju se razlike, sa aspekta korisnika pozitivne ili negativne, u odnosu na izabrani referentni materijal. Tako se stiže i do trećeg problema, a to

je izbor referentnog materijala. U prethodnom tekstu ukazano je na metodološke probleme koji se javljaju pri analizi nehomogenih materijala kao i pri utvrđivanju veka trajanja. Nastanak nehomogenih, kompozitnih materijala bio je posledica kombinovanja svojstava dva ili više homogenih materijala u cilju dobijanja novog sistema sa jednim ili više poboljšanih svojstava. Međutim, pored kombinacija "željenih", nužno dolazi i do kombinacije "neželjenih" svojstava materijala. Tokom eksploatacije dolazi i do interakcije novog sistema sa okolinom, do tzv. sekundarnih efekata koji sa aspekta svojstava materijala mogu biti pozitivni ili negativni. Suština je u poznavanju promena nehomogenog materijala tokom eksploatacije kako bi se sprečili neželjeni efekti eksploatacije ili, što je mnogo važnije, smanjenje veka trajanja.

U prikazanim ispitivanjima korišćen je sumpor za poboljšanje svojstava betona. Sumpor u ovom slučaju ima ulogu veziva pri čemu se pored njega koristi i odgovarajući agregat. Tako je bilo logično da se za referentni materijal izabere konvencionalni beton u kome se kao vezivo koristi Portland cement uz isti agregat. U ovako izabranoj kombinaciji materijala, neophodno je bilo utvrditi razlike u vezivnim svojstvima sumpora i Portland cementa jer je "konstanta" u materijalu bio agregat. Tako je na adekvatan način rešeno pitanje izbora referentnog materijala s obzirom da su betoni na bazi Portland cementa izuzetno poznati sistemi jer se dugo koriste i o njima postoji dosta literaturnih podataka.

Jasno je da je pri izboru metodologije ispitivanja trebalo početi od ključnih svojstava betona, a to su u ovom slučaju mehanička. Kada je reč o betonu na bazi Portland cementa, postoji veliki broj standarda za ispitivanje mehaničkih svojstava (pritisna i savojna čvrstoća), što je predstavljalo bazu i za ispitivanje sumpornog betona i utvrđivanje osnovnih razlika. Da bi se adekvatno merila mehanička svojstva, napravljeni su polazni materijali, sumporni beton i Portland cementni beton, sa istom pritiskom čvrstoćom u tolerantnim

granicama, a u cilju ispitivanja promene čvrstoće tokom ubrzane destrukcije.

Sledeći problem bio je definisanje promena u strukturi samog materijala, odnosno poređenje promena strukture referentnog i ispitivanog materijala.

Klasičan način ovih ispitivanja je korišćenje analize slike dobijene mikroskopom pri čemu se uzorci materijala seku i promene na dobijenim površinama kvantifikuju. Takva metodologija je dobra kod homogenih struktura, ali ne zadovoljava kod analize kompozitnih nehomogenih materijala kakvi su sumporni i Portland cementni betoni.

U ovom slučaju, bolje je bilo koristiti neku od raspoloživih nedestruktivnih metoda, pri čemu bi se posmatrale promene ulaznog signala u samom materijalu, ili bi sa druge strane materijal bio pobuđen i sam bi predstavljao izvor informacija o promenama unutar materijala.

Korišćenje ultrazvuka kao referentnog signala jedna je od poznatih nedestruktivnih metoda za ispitivanja nehomogenih materijala. Osnovna pretpostavka je da postoje vazdušni džepovi unutar materijala što je i realno u slučaju sumpornog i Portland cementnog betona. Metoda se bazira na merenju promene svojstava ulaznog ultrazvučnog signala u sva tri pravca (x , y , z) na osnovu kojih je moguće steći uvid o nivoima promene nehomogenosti ispitivanog i referentnog materijala tokom vremena tretmana.

Druga vrsta nedestruktivnih ispitivanja je korišćenje spoljnih pobuda materijala (termičkih, električnih, svetlosnih) poznatih intenziteta i praćenje odgovora materijala na te pobude. U tom slučaju, sam materijal je izvor informacija o promenama koje se detektuju merenjima odgovarajućih zračenja. Najpouzdanija metoda je korišćenje termovizijskih sistema za praćenje promena u termički pobuđenim sistemima kakvi su bili sumporni i Portland cementni beton. Analogno tome, može se smatrati da je i delovanje agensa

ubrzane destrukcije na neki način i spoljna pobuda materijala, tako da praćenje strukturnih promena na površini materijala može dati uvid u nivo promena samog materijala tokom tretmana.

Tada se nameće i pitanje potrebne rezolucije posmatranja same površine ili unutrašnjosti, koje je u konkretnom slučaju rešeno upotrebom različitih vrsta mikroskopa, od optičkog do skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM). Treba napomenuti da je pri snimanju elektronskim mikroskopom korišćena i energodisperzivna X-ray elementarna analiza radi definisanja eventualnih hemijskih promena na površini usled delovanja agensa ubrzane destrukcije.

2. EKSPERIMENTALNE METODE

KARAKTERIZACIJE MATERIJALA

Cilj istraživanja prikazanih u ovoj tezi bio je praćenje ponašanja sintetizovanog sumpornog betona podvrgnutog dejstvu agresivne sredine.

Karakterizacija materijala tokom ispitivanja izvodila se analizom slike površine uzoraka dobijenih digitalnom kamerom i analizom slike površine i unutrašnjosti uzoraka dobijenih stereomikroskopom, kao i ultrazvučnim merenjima. Na osnovu rezultata navedenih ispitivanja predloženi su modeli za promenu mehaničke čvrstoće betona. Vrednosti čvrstoće betona dobijene računskim putem na osnovu modela upoređene su sa vrednostima dobijenim klasičnim destruktivnim metodama. Mikrostruktura ispitivanih uzoraka praćena je skenirajućim elektronskim mikroskopom, a termička svojstva termovizijskim snimanjem.

2.1 Destruktivne metode karakterizacije

U cilju ispitivanja polaznih komponenata i uzoraka sumpornog i Portland cementnog betona primenjene su sledeće klasične, destruktivne metode: hemijska analiza, analiza granulometrijskog sastava, rendgenska difrakciona analiza, određivanje prividne poroznosti, upijanja vode i zapreminske mase, ispitivanje pritiska i savojne čvrstoće i mikrostrukturna morfološka analiza.

2.1.1 Hemijska analiza

Hemijska analiza obuhvatila je određivanje sastava polaznih sirovina, agregata i punioca.

Priprema sirovina za hemijsku analizu sastojala se u uzorkovanju metodama četvrtanja i šah polja, a zatim u mlevenju u ahatnom rajberu visokoenergetskog vibro mlina "KHD HUMBOLDT WEDAG", u trajanju od 7 minuta.

Sadržaji SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 i MgO određeni su metodom atomske apsorpcione spektrometrije (AAS), a sadržaji Na_2O i K_2O metodom atomske emisije spektrofotometrije (AES). Korišćen je atomski apsorpcioni spektrofotometar AANALYST 300. Hemijska analiza urađena je prema standardizovanim i dokumentovanim metodama: sadržaji Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 urađeni su gravimetrijskom metodom prema SRPS B.D8.205 1987., sadržaji MgO , CaO kompleksimetrijskom metodom prema SRPS B.D8.205 1987. i sadržaji Na_2O , K_2O atomskom emisijom spektrofotometrijom [III16,III17]; gubitak žarenjem urađen je prema SRPS B.98.510.

2.1.2. Analiza granulometrijskog sastava

Jedna od najvažnijih karakteristika suvih betonskih mešavina je veličina čestica svih komponenata i raspodela veličine zrna (frakcije) jer disperznost betonske mešavine direktno utiče na svojstva betona. Naime, od granulometrijskog sastava suve betonske mešavine zavisi gustina pakovanja čestica u betonu, a samim tim i fizička i mehanička svojstva dobijenog betona.

Analiza granulometrijskog sastava agregata rađena je sitovnom analizom tj. prosejavanjem na laboratorijskoj seriji sita tipa Tyler i laboratorijskom vibro-tresaču [MLW]. Sitovna analiza je najčešće korišćena metoda određivanja granulometrijskog sastava grubozrnog materijala. Rađena je na uzorcima mase 100 g, standardnom metodom [III18]. Nakon prosejavanja ostatak na svakom situ se meri i ostaci izračunavaju u procentima. Takođe, izračunava se i procenat prolaza na svakom situ, na osnovu čega se dobija granulometrijska kriva. Ovom metodom se disperznost iskazuje sadržajem frakcija na kontrolnim sitima određenih dimenzija otvora.

Raspodela veličina čestica primenjenih punioca određena je laserskom difrakcijom pomoću uređaja HELOS (H1597) & SUCELL, Sympatec, Nemačka.

2.1.3 Rendgenska difrakciona analiza (XRD)

Rendgenska difrakciona analiza primenjena je za određivanje oblika sumpora, pri čemu su za njihovu identifikaciju korišćene ICCD kartice. Uzorci su analizirani na rendgenskom difraktometru marke "SIMENS", model D 500, dok su intenziteti difraktovanog $\text{CuK}\alpha$ rendgenskog zračenja mereni na sobnoj temperaturi u intervalima $0,03^\circ \theta$ i vremenu od 0,6 s, u opsegu $3^\circ - 65^\circ 2\theta$.

2.1.4 Zapreminska masa, upijanje vode, prividna poroznost

Zapreminska masa, upijanje vode i prividna poroznost predstavljaju važne karakteristike betona od kojih zavise fizička, mehanička i druga svojstva.

Većina keramičkih materijala sadrži otvorene, zatvorene ili poluotvorene pore, mikropukotine ili kapilare, tako da se njihova gustina dosta razlikuje od stvarne gustine materijala. Gustina poroznih materijala predstavlja odnos mase i zapremine bez pora i zavisi od gustine pakovanja čestica u strukturi.

Zapreminska masa poroznog materijala je masa jedinice zapremine računata sa porama i šupljinama. Zapremina vodom zasićenog uzorka koji se ispituje može se odrediti u sudu sa vodom koji omogućava tačnost merenja zapremine na $\pm 0,25 \text{ cm}^3$ ili pomoću hidrostatičke vage. Zapreminska masa određuje se prema formuli (III1):

$$\gamma = \frac{m}{V} \quad (\text{III1})$$

gde je: γ - zapreminska masa (g/cm^3), m - masa suvog uzorka (g), V - zapremina istisnute vode (cm^3).

Upijanje vode određuje se istovremeno sa zapreminskom masom, prema formuli (III2):

$$U = \frac{G_V - G_S}{G_S} \cdot 100\% \quad (\text{III2})$$

gde je: U - upijanje vode, G_V - masa ispitivanog uzorka zasićenog vodom (g), G_S - masa ispitivanog uzorka posle sušenja (g).

Poroznost predstavlja odnos izražen u procentima između zapremine svih pora i šupljina sadržanih u nekom uzorku prema zapremini ispitivanog uzorka zajedno sa porama i šupljinama.

Poroznost se određuje prema formuli (III3) i smatra se ukupnom poroznošću:

$$P = \left(1 - \frac{\gamma}{\rho} \right) \cdot 100\% \quad (\text{III3})$$

gde je: P - poroznost (%), γ - zapreminska masa (g/cm^3), ρ - gustina (g/cm^3).

Prividna poroznost podrazumeva odnos zapremine pora i šupljina ispunjenih destilovanom vodom na propisanoj temperaturi i atmosferskom pritisku prema zapremini materije zajedno sa porama i šupljinama. Izražava se u procentima i predstavlja zapreminu otvorenih pora u odnosu na ukupnu zapreminu zajedno s porama. Prividna poroznost izračunava se prema formuli (III4):

$$P_p = \frac{G_v - G_s}{\rho V} \cdot 100\% \quad (\text{III4})$$

gde je: P_p - prividna poroznost (%), G_v - masa ispitivanog uzorka zasićenog vodom (g), G_s - masa ispitivanog uzorka posle sušenja (g), ρ - gustina vode (g/cm^3), V - zapremina uzorka zajedno sa porama i šupljinama (cm^3).

Fizička svojstva korišćenih sirovina i dobijenih materijala, sumpornog i Portland cementnog betona, određivana su prema standardnoj laboratorijskoj proceduri [III19,III20].

2.1.5 Mehanička svojstva

Pritisna čvrstoća

Pritisna čvrstoća betona predstavlja izračunato naprezanje koje proizvodi maksimalna pritisna sila na jedinicu poprečnog preseka.

Otpornost na pritisak izražava se u N/mm^2 ili Pa. Uzorci za ispitivanje dobijeni su izlivanjem betona u kalupe oblika kocke, stranice 40 mm. Pored toga, za merenje pritisne čvrstoće korišćeni su i delovi prizmi, dimenzija $(160 \times 40 \times 40) \text{ mm}^3$, preostali nakon ispitivanja savojne čvrstoće betona. Kod merenja pritisne čvrstoće važno je da suprotne strane uzorka koji se ispituje budu apsolutno paralelne. Uzorak se postavlja u presu i podvrgava pritisku koji postepeno i ravnomerno raste brzinom, definisanom standardom ($20 \text{ kp/cm}^2/\text{s}$), do pucanja uzorka. Opterećenje mora da deluje upravno na pritisnu površinu epruvete, u pravcu njene ose. Pritisna čvrstoća izračunava se kao odnos maksimalne pritisne sile i površine prvobitnog poprečnog preseka uzorka:

$$\sigma = \frac{F_P}{A} \quad (\text{III5})$$

gde je: σ - otpornost na pritisak (Pa), F_P - sila loma (N) i A - površina (mm^2).

Prilikom izlaganja betona dejstvu agresivnih agenasa dolazi do promene nekih svojstava, među njima i pritisne čvrstoće. Merenja pritisne čvrstoće betona izvršena su u cilju određivanja nivoa te promene, kao i radi provere primenjenih modela za proračun pada čvrstoće. Određivanje pritisne čvrstoće vršeno je na po tri uzorka, dok je rezultat predstavljao aritmetičku sredinu.

Pritisna čvrstoća sumpornog i Portland cementnog betona eksperimentalno je određena prema standardnoj laboratorijskoj proceduri [III20,III21].

Savojna čvrstoća

Savojna čvrstoća je važan podatak koji zajedno sa drugim mehaničkim svojstvima daje sliku o kvalitetu betona.

Savojna čvrstoća betona predstavlja naprezanje koje proizvodi savojni momenat maksimalnog opterećenja (F), pod kojim bi se uzorak oblika prizme slomio, izračunato u odnosu na prvobitni poprečni presek epruvete.

Za određivanje vrednosti savojne čvrstoće korišćeni su uzorci oblika prizmi (160 x 40 x 40) mm³ (tri tačke naprezanja). Ispitivani uzorak stavlja se na odgovarajuću presu kojom se postiže ravnomerno povećanje pritiska od 50 N/mm². Uzorak se postavlja na dva čelična valjka prečnika 30 mm čije su ose međusobno udaljene 250 mm. Oba valjka moraju biti pokretana oko svojih osa. Uzorak se opterećuje čeličnim poluvaljkom prečnika 30 mm. Poluvaljak se pričvršćuje na gornji pritiskivač prese. Opterećenje mora biti tačno na sredini između oslonaca probnog tela. Vrednost za otpornost na savijanje dobija se iz obrasca:

$$\sigma_s = \frac{3F_s \cdot L}{2d \cdot b^2} \quad \text{(III6)}$$

gde je: σ_s - otpornost na savijanje (N/mm²), F_s - sila pri lomu (N), L - rastojanje između osa čeličnih valjaka (mm), d - visina poprečnog preseka tela (mm), b - širina poprečnog preseka tela (mm).

Za svako vreme tretmana kiselinom izvršena su ispitivanja savojne čvrstoće za po tri uzorka, dok je kao rezultat uzeta aritmetička sredina.

Savojna čvrstoća sumpornog i Portland cementnog betona eksperimentalno je određena prema standardnoj laboratorijskoj metodi ispitivanja [III20,III22].

2.1.6 Morfologija- mikro i makro struktura

Promene mikrostrukture uzoraka sumpornog i Portland cementnog betona tokom dejstva agensa ubrzane destrukcije praćene su korišćenjem optičkog i skening elektronskog mikroskopa (SEM).

U cilju analize zapreminskih promena izvršeno je snimanje kriški odnosno preseka uzoraka na različitim dubinama optičkim stereomikroskopom sa CCD (Charge Coupled Device) kamerom, LEICA DC 150. Uzorci sumpornog betona sečeni su na četiri dela, a uzorci Portland cementnog betona na četiri, eventualno na tri dela po z-osi. Sečenje je vršeno dijamantskom testerom koja se koristi u praksi za pripremu mineraloških uzoraka.

Za analizu dobijenih snimaka korišćen je Image Pro Plus, verzija 6.2 uz primenu odgovarajuće programske procedure.

U cilju analize morfoloških i strukturnih promena uzoraka sumpornog i Portland cementnog betona izvršeno je snimanje pomoću skening elektronskog mikroskopa JEOL JSM 5800 i Tescan Vega TS 5130MM.

Metodologija pripreme uzoraka za snimanje elektronskim mikroskopom specifična je zbog činjenice da uzorak mora da bude elektroprovodljiv.

Korišćene su dve vrste uzoraka:

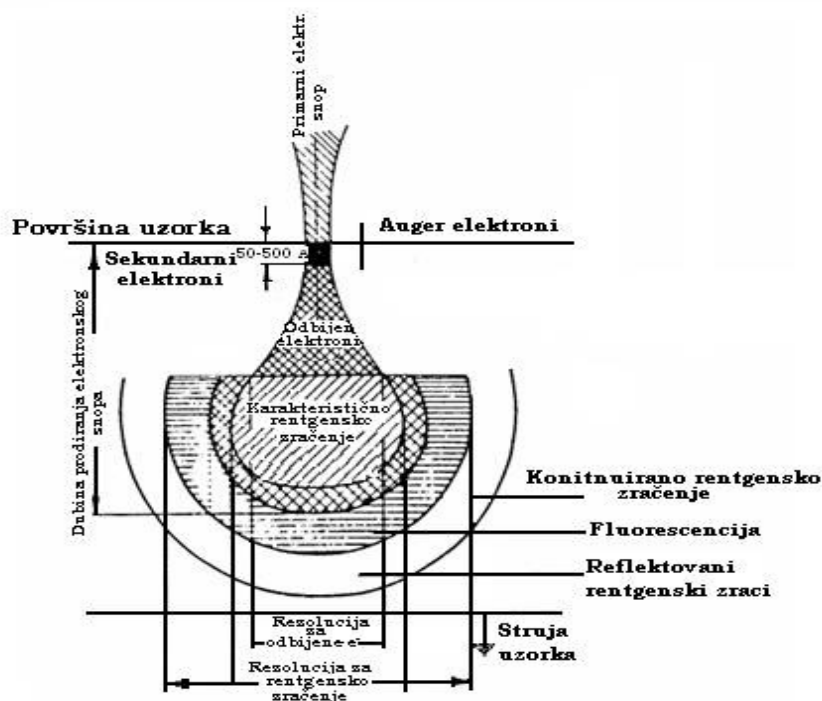
1. napolirani, nepripremljeni uzorci;
2. polirani, poravnani uzorci radi primene elementarne energodisperzivne spektroskopijske analize (EDS) i detektora elastičnih odbijenih elektrona- back scatter u cilju vizuelne identifikacije sastojaka ispitivanog uzorka.

EDS metoda daje kvalitativnu i kvantitativnu analizu sistema. Kvantitativni proračun elemenata vrši se na osnovu odgovarajućih modela rasprostiranja i generisanja X-fotona uz primenu

odgovarajućih korekcija, od kojih je najpoznatija korekcija prema atomskom broju, adsorpciji i fluorescenciji (ZAF).

Osnova svih EDS analiza je tačkasta analiza. Primarni mlaz elektrona u odgovarajućoj tački materijala izaziva interakciju i generisanje različitih tipova elektrona i fotona koji nose specifične informacije o ispitivanom materijalu, Slika III1. Za hemijsku, odnosno EDS analizu, informacije se dobijaju iz najnižeg informativnog interaktivnog sloja, gde se generišu x-fotoni specifičnih energija za svaki elemenat. Energetska raspodela broja karakterističnih x-fotona predstavlja EDS spektar na osnovu koga je moguće identifikovati prisutne elemente.

U EDS praksi postoje različite varijante tačkastih analiza. Ako se tačkaste analize vrše jednodimenzionalnom raspodelom različite gustine duž linije skeniranja, takva analiza se naziva linijska. Ako je, pak, raspodela tačaka jednake gustine dvodimenzionalna, onda se takva analiza naziva površinska.



Slika III1. Informacione zapremine- rezultat interakcije primarnog mlaza elektrona i materijala.

Nedostatak ovakve analize je što pokazuje prisustvo izabranog elementa i varijaciju broja karakterističnih x-fotona duž linije skeniranja.

Savremeni uređaji mogu simultano da prate do 16 elemenata. Suština analize je da se na meraču postavlja energetska prozor za karakteristične energetske nivoe odgovarajućeg elementa. Samim tim, analiza se svodi samo na brojanje x-fotona odgovarajuće energije i praćenje promene broja po liniji skeniranja. Ti podaci nisu pouzdani iz razloga što se prozor postavlja samo za jedan energetski nivo (uglavnom $K\alpha$), a ne za sve karakteristične linije za taj element. To znači da je ovakva analiza relativna, ne daje prave vrednosti već samo pokazuje trend.

Finalna priprema vrši se napanjanjem uzorka nekim od plemenitih metala (zlato, platina, paladijum) ukoliko se radi o neprovodnim uzorcima, kao što je ovde bio slučaj.

Mikrostruktura elementarnog i dobijenog modifikovanog sumpora takođe je analizirana na osnovu snimaka skenirajućim elektronskim mikroskopom.

2.2 Nedestruktivne metode karakterizacije

Razvoj i primena visoko kvalitetnih sirovina u proizvodnji kompozitnih materijala vodio je uvođenju nedestruktivnih metoda karakterizacije. Među brojnim nedestruktivnim metodama, analiza slike i merenje brzine prostiranja ultrazvuka privlače najveću pažnju. U okviru istraživanja prikazanih u ovoj tezi primenjene su navedene nedestruktivne metode i na osnovu dobijenih rezultata razvijeni su matematički modeli za predviđanje veka trajanja materijala (life cycle assessment). Pored toga, primenjena je i termovizijska analiza.

Primena nedestruktivnih metoda za određivanje mehaničkih svojstava kompozitnih materijala danas postaje sve značajnija, imajući u vidu njihove prednosti kao što su cena ispitivanja, efektivno vreme kontrole kvaliteta i procene kvaliteta uzorka.

Prednosti nedestruktivnih metoda ispitivanja materijala u odnosu na klasične postupke su sledeće:

- Obezbeđeno je očuvanje celine uzorka na kome se vrši ispitivanje (uzorak se tokom ispitivanja ne oštećuje i ne smanjuje mu se nosivost);
- Moguća su merenja na velikom broju mernih mesta, a takođe i višekratna ponavljanja merenja, tako da se promene u uzorku mogu pratiti kako tokom izvođenja, tako i u fazi eksploatacije materijala;
- Izvođenje merenja i dobijanje rezultata moguće je u veoma kratkom vremenskom intervalu;
- Omogućeno je određivanje karakteristika materijala u svakoj dostupnoj tački uzorka;
- Moguća je primena na standardnim uzorcima što obezbeđuje poređenja rezultata sa rezultatima dobijenim klasičnim metodama ispitivanja na osnovu čega se utvrđuje validnost merenja kao definisanje zavisnosti između fizičke veličine koja se meri i traženog svojstva. Nakon izvršenog ispitivanja nedestruktivnim metodama, isti uzorci ispituju se primenom odgovarajuće klasične metode.
- Moguće je primeniti ih van laboratrije, na realnim objektima i u realnim uslovima eksploatacije.

2.2.1 Analiza slike

Markoskopske fotografije i snimci dobijeni stereomikroskopom podvrgnuti su analizi slike. Na taj način bilo je moguće pratiti stepen destrukcije površine i unutrašnjosti uzoraka tokom testiranja otpornosti u agresivnoj sredini.

Analiza slike je specifičan alat koji služi za određivanje različitih morfoloških parametara strukture, kao što su: veličina zrna, oštećena površina, udeo komponente, dužina i prečnik vlakna, oblik mikrokonstituenta ili faze, detekcija loma i merenje dužine naprsnuća. Svi ovi parametri blisko su povezani sa svojstvima materijala i njihovim ponašanjem u specifičnim uslovima [III23-III39]. Primenom analize slike na snimke površine i unutrašnjosti sumpornog betona učinjen je napredak u odnosu na dosadašnje klasične eksperimentalne metode za praćenje ponašanja tokom ispitivanja otpornosti u agresivnoj sredini.

Image Pro Plus je jedan od programa koji se veoma lako koristi i daje pouzdane i validne rezultate o objektu analite. Korišćenjem ovog programskog sistema, moguće je dobiti čitav niz korisnih informacija za obradu podataka, merenje, analizu, arhiviranje, pravljenje izveštaja i prikazivanje rezultata.

Dodatni program "Data base" Image Pro je specijalizovana aplikacija za čuvanje, upravljanje i menjanje digitalnih slika sa datim informacijama. Ona omogućava korisnicima brzo i efikasno snimanje, čuvanje, organizaciju kao i import i eksport slika. Pored toga, razrada finih slika i analiza može se vršiti na više baza podataka kroz korišćenje Image Pro makro kreacije Auto Pro.

Baza podataka Image Pro omogućava lako čuvanje različitih tipova podataka u posebnim arhivama. Polja koja korisnik definiše za posebne podatke omogućavaju mu da pridruži merenja i analize za

svaku snimljenu sliku ili arhivu slika. Ova polja podataka omogućavaju brzo i efikasno traženje zadate slike.

Baza podataka Image Pro Plus omogućava:

- Laku analizu i čuvanje slika direktno iz Image Pro Plus;
- Kreaciju polja informacije slike napravljenu od korisnika;
- Prikaz jedne ili više slika u Gallery View;
- Prikaz informacije slike u jednom ili više polja;
- Sređivanje podataka i slika u folderu za lako korišćenje;
- Dodelu podataka drugim korisnicima User Pro-a;
- Razmenu slika i informacija između foldera;
- Prevlačenje slika za transfer, update ili brisanje.

Image Pro Plus predstavlja specijalizovani program za obradu i automatsku analizu slike nezavisno od načina generisanja slike. Program prepoznaje i omogućava rad u svim poznatim formatima slika. Ovaj program poseduje i mogućnost automatskog merenja, prebrojavanja i klasifikacije svih dobijenih podataka o analiziranim objektima. Program omogućava statističku i grafičku obradu dobijenih podataka.

Praćenje oštećenja uzoraka tokom testiranja

Površine uzoraka sumpornog i Portland cementnog betona snimane su digitalnom kamerom pre i tokom testiranja otpornosti u agresivnoj sredini. Primenom programa Image Pro Plus određen je nivo oštećenja površine uzoraka. Uzorci sumpornog i Portland cementnog betona isečeni na kriške snimani su stereomikroskopom. Nivo oštećenja površine i unutrašnjosti poprečnih preseka uzoraka pre testiranja i za različita vremena kiselinskog tretmana takođe je određen primenom istog programa.

Sve promene površine i unutrašnjosti uzoraka, nastale tokom testa, detektovane su analizom slike i Image Pro Plus programom.

Rezultati su preračunati i upoređeni sa idealnom površinom i predstavljeni u %, $(P/P_0) \cdot 100$ %. S obzirom na to da pre početka testiranja uzorci imaju određen stepen destrukcije površine i unutrašnjosti, P_0 će predstavljati stepen destrukcije pre testa. Kod analize stepena destrukcije površine ili unutrašnjosti, P_0 se određuje u odnosu na idealnu površinu koja predstavlja površinu strane uzorka bez oštećenja.

Statističkim pristupom moguće je kvantitativno izmeriti udeo i stepen oštećene i neoštećene površine.

Pre svake analize potrebno je uraditi kalibraciju. Kada se izvrši pravilna kalibracija, pristupa se analizi slike pomoću utvrđene procedure.

Program za analizu slike direktno je povezan sa Excel-om, tako da se svi parametri mogu prebaciti u Excel. U okviru prozora *Count/Size* i komande *View* → *Range Statistics* mogu se dobiti podaci o udelu oštećenja i neoštećenja na površini uzorka. Na ovaj način, analizirane su slike svih uzoraka i dobijene vrednosti predstavljene tabelarno i grafički.

2.2.2 Ultrazvučna ispitivanja

Metoda ultrazvuka podrazumeva korišćenje naročitih aparatura koje emituju ultrazvučne impulse- talase i registruju vreme njihovog kretanja duž određene putanje- baze merenja. U najvećem broju slučajeva ove aparature su koncipirane na principu prenosa longitudinalnih ultrazvučnih talasa, pošto se na taj način obezbeđuje najveća moguća tačnost merenja [III40].

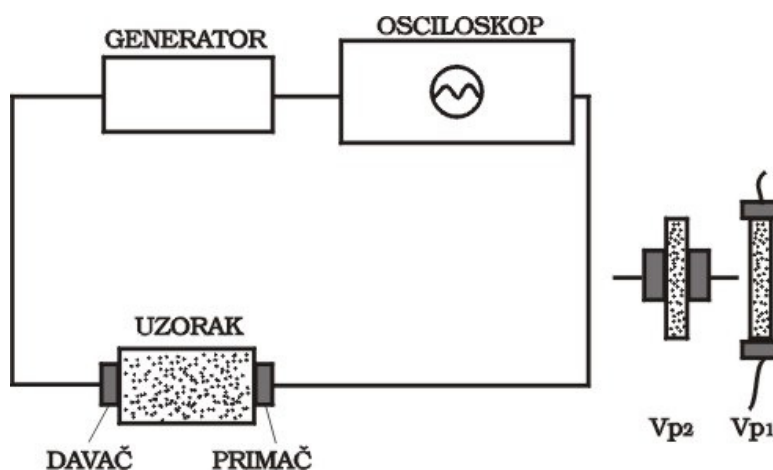
Poznato je da pojava mikro i makro prskotina ima uticaja na brzinu zvuka, kao i Jungov modul materijala. Razvoj oštećenja usled

dejstva agresivne sredine tako se može pratiti direktno, merenjem neke od navedenih mehaničkih karakteristika. Promene u strukturi mogu se detaljno pratiti prolaskom ultrazvučnog signala izazvanog od strane transmitera kroz uzorak betona smešten u test ćeliji. Signal može da se detektuje na suprotnoj strani uzorka odnosno ćelije specijalnim detektorom. Na taj način se meri brzina signala [III41].

Osnovnu teoriju, koja povezuje karakterističnu brzinu zvuka kroz materijal, dao je Rajli [III42]. Dva osnovna principa ultrazvučnog ispitivanja, na kojima počiva predložena metodologija su: rezonantna tehnika (vibracije) i određivanje brzine prolaženja talasa kroz materijal [III43-III47]. Ovaj drugi princip odnosi se na metodu koja će biti detaljnije objašnjena.

Određivanje dinamičkog Jungovog modula elastičnosti

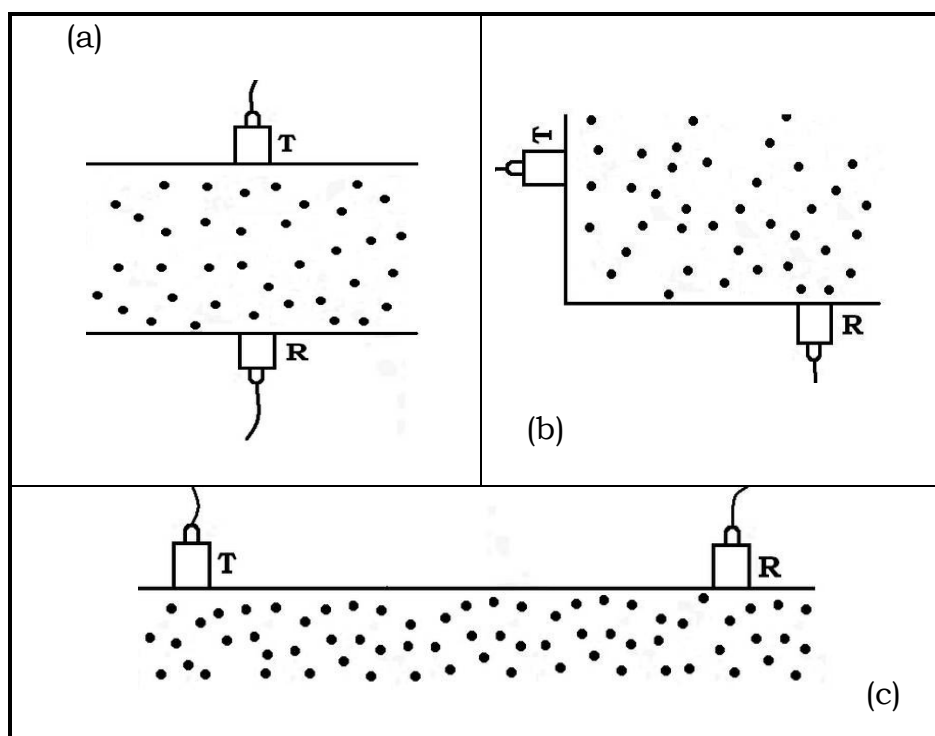
U ovoj tezi praćeno je ponašanje materijala po dubini kroz promenu modula elastičnosti i čvrstoće primenom metode na bazi merenja brzine ultrazvučnih talasa. Šematski prikaz ultrazvučne metode dat je na Slici III2. Brzina ultrazvuka merena je ultrazvučnim uređajem, model OYO 5210, prema standardnoj metodi [III48].



Slika III2. Šematski prikaz ultrazvučne metode [III49].

Pretvarač se postavlja na dve paralelne strane uzorka (kocka stranice 40 mm) koristeći vazelin mast za vezivanje. Puls longitudinalnog ili transverznog talasa stvara se u elektroakustičnom davaču koji je u direktnom kontaktu sa površinom testiranog uzorka. Nakon putovanja kroz materijal, signal (puls) dolazi do primača koji ga konvertuje u električnu energiju.

Davač i primač mogu biti postavljeni u tri različita međusobna položaja [III33,III35,III50], kao što je prikazano na Slici III3 [III50]:



Slika III3. Međusobni položaji davača i primača:

- a) jedan nasuprot drugog (direktna transmisija);
- b) dijagonalno jedan od drugog (dijagonalna transmisija);
- c) na istoj površini na poznatom rastojanju (indirektna transmisija).

Ultrazvučna brzina računa se iz rastojanja između pretvarača (davača i primača) i vremena tj. kašnjenja talasa na osciloskopu [III33,III35,III38]:

$$V = \frac{L}{T} (=) \frac{m}{s} \quad (\text{III7})$$

gde je L - dužina putanje (m), odnosno rastojanje između davača i primača i T - vreme kretanja ultrazvučnog signala (pulsa) (s).

Brzina prostiranja longitudinalnih ultrazvučnih talasa (V_p) kroz materijal je funkcija nekih njegovih fizičko- mehaničkih karakteristika i to: dinamičkog Jungovog modula elastičnosti, dinamičkog Poasonovog koeficijenta i zapreminske mase [III40].

Navedene tri fizičke konstante materijala su u određenoj međuzavisnosti, ali i u funkcionalnoj vezi sa strukturnim karakteristikama, poroznošću, čvrstoćom i drugim svojstvima. Ova funkcionalna zavisnost u najvećoj meri je izražena na relaciji zapreminska masa- fizičko-mehanička svojstva, pa se može zaključiti da je metodu ultrazvuka moguće primeniti za određivanje svih svojstava materijala koja su u vezi sa zapreminskom masom.

U ovoj tezi, na osnovu utvrđenih vrednosti brzina ultrazvučnih longitudinalnih talasa, prema poznatoj vrednosti zapreminske mase, određen je dinamički Jungov modul elastičnosti (E_{dyn}) korišćenjem sledećeg izraza [III33,III40,III50-III52]:

$$E_{dyn} = V_p^2 \gamma \frac{(1 + \mu_{dyn})(1 - 2\mu_{dyn})}{1 - \mu_{dyn}} \quad [\text{Pa}] \quad (\text{III8})$$

gde je: V_p - brzina prostiranja longitudinalnih ultrazvučnih talasa (m/s); γ - zapreminska masa (kg/m^3) i μ_{dyn} - dinamički Poasonov koeficijent.

Slično, dinamički Jungov modul elastičnosti može se izračunati i na osnovu utvrđene vrednosti brzine ultrazvučnih transverzalnih talasa V_s primenom izraza:

$$E_{dyn} = 2 V_s^2 \gamma (1 + \mu_{dyn}) \quad [\text{Pa}] \quad (\text{III9})$$

Od važnosti za izračunavanje su i sledeće relacije:

$$\mu_{dyn} = \frac{2\alpha^2 - 1}{2\alpha^2 - 2} \quad (\text{III10})$$

$$\alpha = \frac{V_p}{V_s} \quad (\text{III11})$$

Prednosti ove nedestruktivne metode su što se skoro trenutno dobijaju vrednosti potrebnih parametara, a uređaj za merenje je lak i prenosiv, tako da se može koristiti i van laboratorije.

2.2.3 Modeli za proračun promene mehaničke čvrstoće

Eksperimentalno je pokazano da pri ispitivanju otpornosti sumpornog i Portland cementnog betona dolazi do pada mehaničke čvrstoće.

Prvi predloženi model zasnivao se na promeni stepena destrukcije površine uzorka, (jednačina III12):

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{P_{nd}}{100} \right)^n \quad (\text{III12})$$

gde su: σ - predviđena vrednost mehaničke čvrstoće, σ_0 - mehanička čvrstoća pre izlaganja dejstvu kiseline, P_{nd} - neoštećena površina tokom testiranja (%) i n - konstanta materijala.

Pored toga, predložen je i model zasnovan na promeni brzine ultrazvučnih talasa, longitudinalnih i transverzalnih, izražen jednačinom III13 [III47]:

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{V_{p,s}}{V(p,s)_0} \right)^n \quad (\text{III13})$$

gde su: σ - predviđena vrednost mehaničke čvrstoće, σ_0 - mehanička čvrstoća pre izlaganja dejstvu kiseline, $V_{p,s}$ - izmerena vrednost brzine longitudinalnih ili transverzalnih ultrazvučnih talasa tokom testiranja, $V(p,s)_0$ - iste brzine pre kontakta uzoraka sa kiselinom i n - konstanta materijala.

U prethodnim istraživanjima koja su se bavila praćenjem ponašanja vatrostalnih materijala [III28,III32-III36,III49,III51], utvrđeno je da je najadekvatnija vrednost konstante materijala n iznosila 0,488. Tako je u ovom radu proverena mogućnost primene iste vrednosti konstante n na drugu vrstu materijala- sumporni i Portland cementni beton. Osim toga, urađeni su modeli promene čvrstoće za različite vrednosti konstante n . Modeli za proračun promene čvrstoće prilikom testa otpornosti sumpornog i Portland cementnog betona na dejstvo agresivne sredine provereni su i validovani standardnom laboratorijskom procedurom, destruktivnom metodom određivanja čvrstoće.

Ovim modelima predviđeno je izračunavanje pritisne i savojne čvrstoće.

Poređenjem slaganja eksperimentalnih vrednosti mehaničke čvrstoće sa vrednostima izračunatim na osnovu predloženih modela može se odrediti koji model ima najveći stepen korelacije, odnosno i koji će moći sa najvećom tačnošću da se koristi za predviđanje promene čvrstoće sumpornog i Portland cementnog betona tokom testiranja njihove otpornosti u kiselinu.

2.2.4 Termovizijska analiza

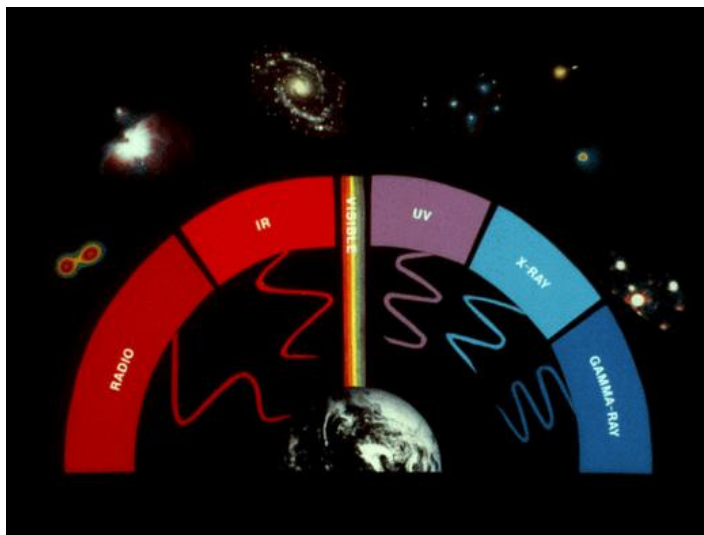
Svako telo koje se nalazi na temperaturi iznad apsolutne nule emituje elektromagnetno zračenje u oblasti talasnih dužina od 0,1-100 μm poznato kao termičko zračenje.

Sve oblasti elektromagnetnog spektra nose određene informacije o objektu ili procesu gde su generisane, Slika III4.

Dok vidljivi deo spektra nosi podatke o morfološkim svojstvima objekata, kao i boji, toplotna svojstva procesa ili objekata manifestuju se u infracrvenom delu spektra elektromagnetnog zračenja. Infracrvena termografija ili termovizija je tradicionalni metod za temperaturno mapiranje objekata, odnosno za vizuelizaciju temperaturnih raspodela [III53].

Termovizijsko snimanje odvija se u infracrvenoj oblasti od 7,5-13 μm , sa spektralnom rezolucijom od 1,3 mrad. Infracrveni spektar u ovoj oblasti daje informacije o raspodeli temperatura na površini posmatranog objekta ili procesa. Za razliku od ostalih infracrvenih analiza, rezultat ovih analiza je slika, vizuelna informacija, pri čemu su intenziteti izmerenih infracrvenih zračenja predstavljeni bojom. Treba napomenuti da dobijene termovizijske slike predstavljaju pseudo slike, dobijene korišćenjem odgovarajućih LUT tabela,

odnosno programskim vezivanjem temperature za boje ili valere boja. Na taj način, dobija se trenutna informacija o raspodeli temperatura na posmatranom objektu u vidu vizuelnih informacija, Slika III5.



Slika III4. Spektar elektromagnetnog zračenja.



Slika III5. Termovizijski snimak keramičkih šolja tokom pečenja.

Današnji termovizijski sistemi koriste treću generaciju mikrobolometrijskih poluprovodničkih senzora kojima nije potrebno

hlađenje, što predstavlja značajan napredak pri korišćenju u različitim aplikacijama. Novi detektori omogućavaju snimanje na većim talasnim dužinama, što omogućava kvalitetniju sliku, merenja veće preciznosti i eliminisanje uticaja sunčeve reflektivnosti. Rezolucija dobijene slike je 640x480 pixela, što odgovara savremenim sistemima za obradu slika. Omogućeno je beskontaktno merenje u temperaturnoj oblasti od -40° do 2000°C , uz prosečnu tačnost merenja od $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Emisivnost objekta može se definisati ili posebnim setom merenja ili se može izabrati automatski iz liste emisivnosti najčešće analiziranih materijala [III54,III55].

Elektromagnetni spektar je slobodno podeljen na veliki broj delova, traka, u zavisnosti od talasnih dužina. Trake se razlikuju po metodama koje se koriste da izazovu i detektuju radijaciju. Ne postoje bitne razlike između zračenja u različitim trakama spektra. Sve podležu istim zakonitostima i jedina razlika je u talasnim dužinama.

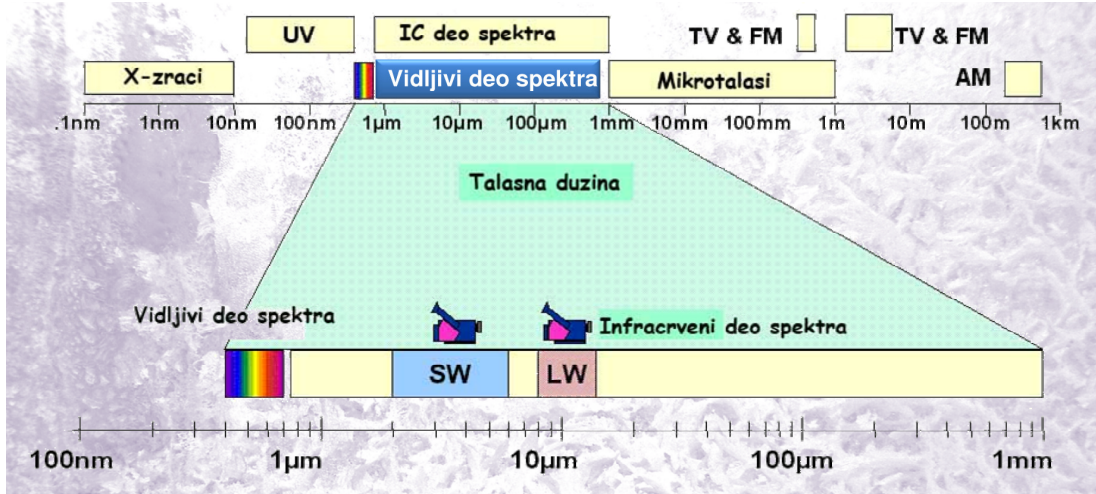
Kao što je rečeno, termografija koristi infracrveni deo spektra, Slika III6. Pri manjim talasnim dužinama infracrvenog dela spektra, kraj spektra leži u vidljivoj oblasti, a pri većim talasnim dužinama, infracrveni kraj spektra se graniči sa mikrotalasima. Iz praktičnih razloga, infracrveni deo spektra deli se na četiri manje oblasti, pri čemu se granica bira arbitrarno.

Ovi delovi infracrvenog spektra obuhvataju:

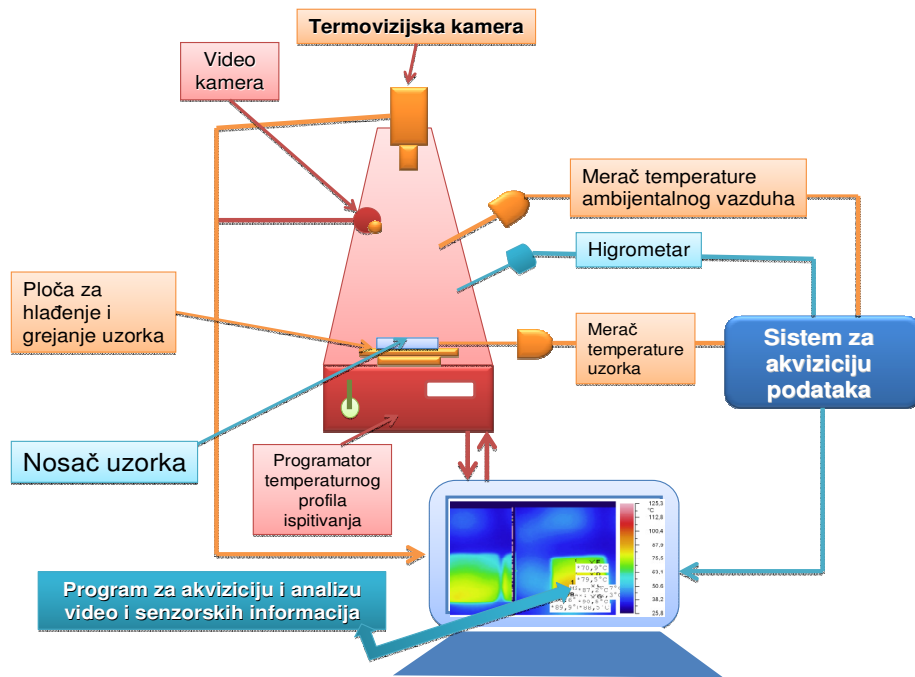
- blisku infracrvenu oblast (0.75 do $3\ \mu\text{m}$),
- srednju infracrvenu oblast (3 do $6\ \mu\text{m}$),
- daleku infracrvenu oblast (6 do $15\ \mu\text{m}$) i
- ekstremnu infracrvenu oblast (15 do $100\ \mu\text{m}$).

U ovim ispitivanjima korišćena je infracrvena kamera GTS S100 Hotfind proizvođač GORATEC, temperaturnog opsega merenja od -20° do 250°C i osetljivosti $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Uzorci su ispitivani u komori sa grejnom pločom [III56], prikazanoj na Slici III7, a snimani su tokom

vremenskog perioda od 60 minuta, pri čemu je grejna ploča bila zagrejana na temperaturu od $40 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$.



Slika III6. Elektromagnetni spektar sa IR delom spektra koji koristi termovizija [III57].



Slika III7. Šema komore za termovizijsko snimanje [III56].

3. SINTEZA SUMPORNOG BETONA

Polazne komponente u tehnološkom postupku dobijanja sumpornog betona bile su: sumpor i modifikovani sumpor, agregat i punioci.

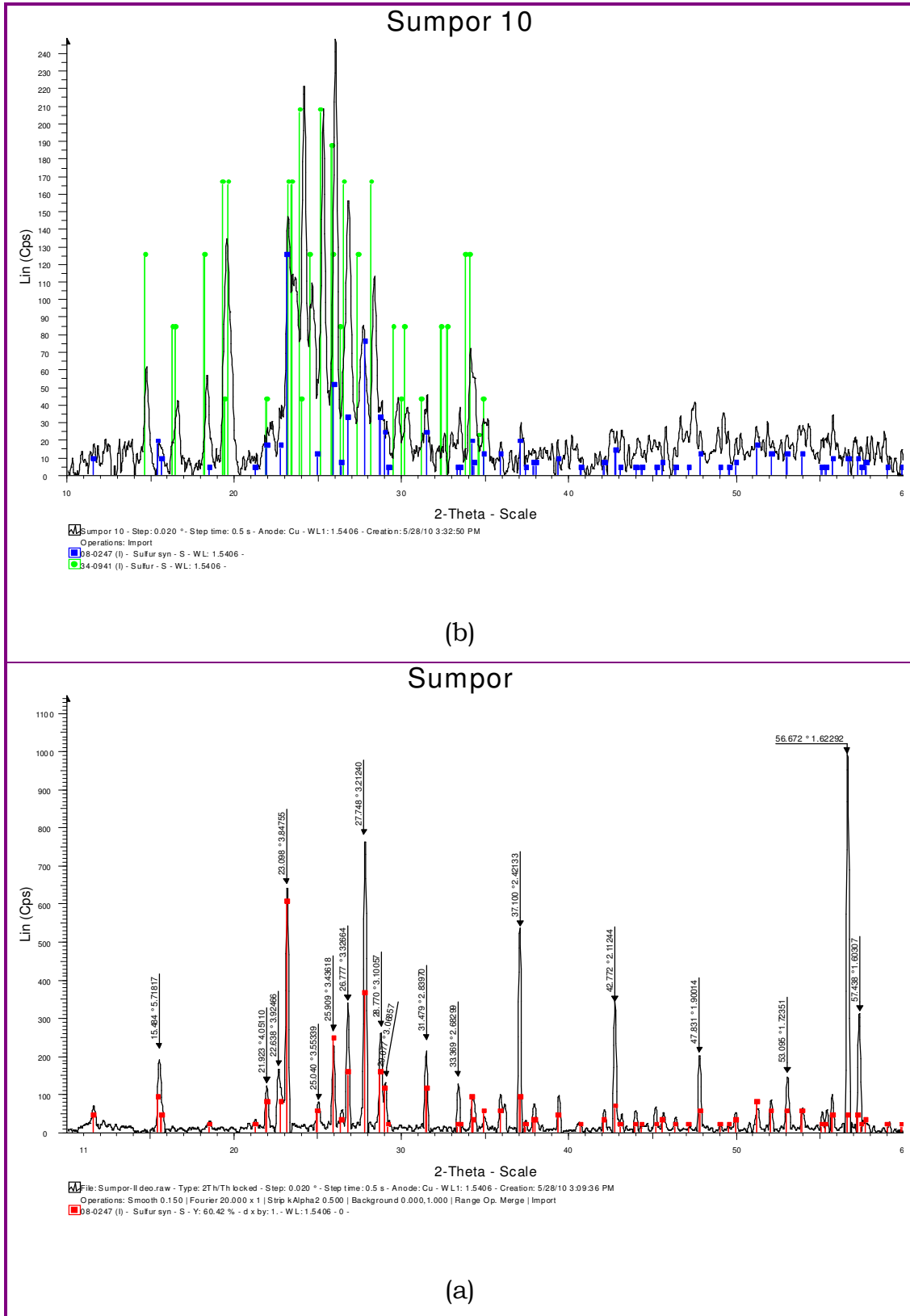
Treba napomenuti da su, s obzirom na veličinu zrna korišćenog agregata, pripremljeni uzorci zapravo predstavljali sumporni malter, što je uobičajeno za potrebe ispitivanja. Međutim, kako se u literaturi i ovakvi uzorci najčešće nazivaju sumpornim betonom [III1,III58-III62], tokom celog istraživanja zadržan je taj termin.

3.1 Karakterizacija sirovina

3.1.1 Sumpor i modifikovani sumpor

Sumpor, koji je osnovni sastojak modifikovanog sumpornog veziva, potiče iz procesa rafinacije nafte po Claus-ovom postupku u NIS- Rafineriji nafte Pančevo i njegova čistoća je 99,9%. Modifikacija je izvedena mešanjem rastopljenog sekundarnog sumpora sa cikličnim ugljovodonikom diciklopentadienom (DCPD) [III63-III66] u temperaturskom opsegu od 120° do 140 °C i normalnom pritisku tokom 30 min, a zatim naglim hlađenjem i očvršćavanjem dobijenog sumpornog polimera.

Zbog važnosti pripreme sumpornog betona sa modifikovanim sumporom, odnosno potvrde uspešnosti modifikacije, izvršena je XRD analiza elementarnog sumpora i modifikovanog sumpora, a difraktogrami su prikazani na Slici III8.

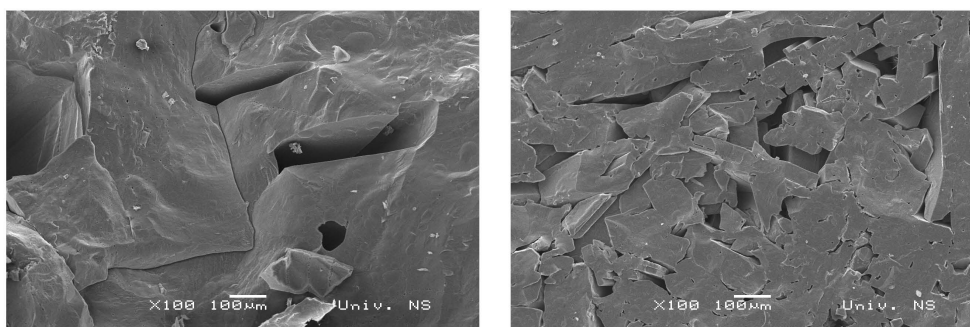


Slika III8. Difraktogrami sumpora:
 (a) elementarnog i (b)modifikovanog.

U spektru uzorka elementarnog sumpora uočavaju se svi karakteristični difrakcioni maksimumi sumpora. Čini ga isključivo rombičan, alfa oblik, prema kartici iz baze podataka (08-0247).

Modifikovani sumpor je pretrpeo velike promene u strukturi o čemu svedoči pojava novih difrakcionih linija u spektru. Prema kartici iz baze podataka (34-0941), ove difrakcione linije pripadaju monokliničnom, beta obliku. Plava linija na oko 28° , koja se ne poklapa ni sa jednim karakterističnim difrakcionim maksimumom beta sumpora, predstavlja dokaz da je prisutan i alfa oblik. Odnos alfa i beta sumpora u uzorku se ne može odrediti jer se najjači difrakcioni maksimum alfa sumpora poklapa sa jakim difrakcionim maksimumima beta sumpora. Difrakcioni maksimumi beta sumpora, čiji su položaji označeni zelenim linijama u spektru, znatno su jači od difrakcionih maksimuma alfa sumpora (plave linije), uključujući i najjači difrakcioni maksimum alfa sumpora (oko 23°) na osnovu čega je očigledno da je beta oblik prisutan u velikom višku. Ovim je dokazano da je dobijen modifikovani sumpor.

Osim toga, mikrostrukture elementarnog i dobijenog modifikovanog sumpora ispitivane su pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM), tipa JEOL JSM-5800 sa EDX, Slika III9, a rezultati su analizirani poređenjem sa literaturnim podacima [III1,III67].



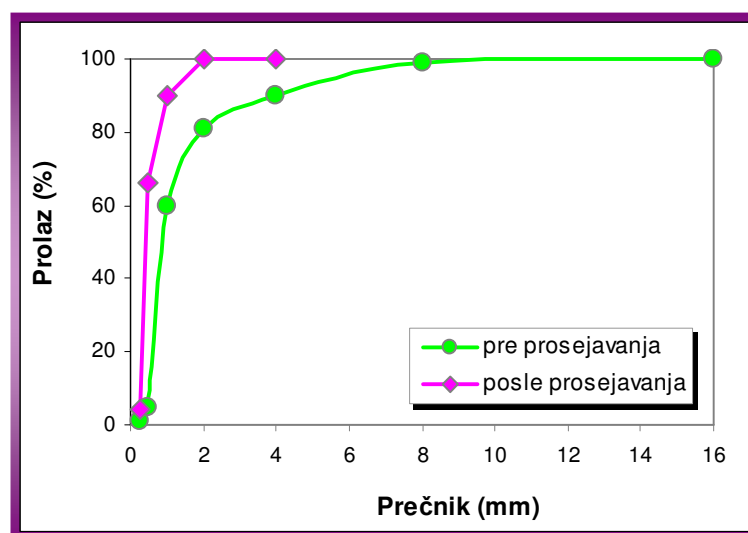
Slika III9. Mikrostruktura sumpora:

a) elementarni (nemodifikovan), b) modifikovan.

Strukturu čistog sumpora, dobijenog Claus-ovim postupkom, sačinjavaju gusti ortorombični kristali alfa oblika (S_α), Slika III9a, dok se modifikovani sumpor sastoji od pločastih monoklinskih kristala beta oblika (S_β), delimično polimerizovanih u cik-cak lance, Slika III9b. Na taj način, potvrđeno je da je postignuta modifikacija sumpora.

3.1.2 Agregat

Pesak maksimalne veličine zrna 2 mm korišćen je kao agregat. Dobijen je prosejavanjem klasične građevinske mešavine peska i šljunka poznate kao "Moravac". Hemijska analiza pokazala je da se agregat pretežno sastoji od oksida silicijuma (89,98 %), aluminijuma (3,61 %), kalcijuma (0,84 %), gvožđa (0,62 %), kalijuma (0,59 %), natrijuma (0,57 %) i magnezijuma (0,19 %). Raspodela veličine zrna, dobijena sitovnom analizom, pre i posle prosejavanja, prikazana je na Slici III10.



Slika III10. Raspodela veličine zrna agregata.

3.1.3 Punioci

Kao punioci u ovom postupku korišćeni su: talk (tehničkog kvaliteta, Kina), glinica (Almatis, Nemačka), mikrosilika (Sika, Švajcarska) i elektrofilterski pepeo (Termoelektrana "Nikola Tesla- A", Obrenovac).

Izbor punioca veoma je važan jer on sa sumporom formira pastu koja oblaže i vezuje čestice agregata. Najvažnije funkcije punioca su da [III64]: kontroliše viskoznost paste sumpor-punioc i obezbedi centre nukleacije za nastajanje i rast kristala, popunjava šupljine u agregatu i time redukuje potrebnu količinu sumpora, smanjuje skupljanje tokom očvršćavanja, ojačava matriks čime se povećava čvrstoća.

Talk, mikrosilika i elektrofilterski pepeo ispunjavaju ove zahteve te se stoga preporučuju kao punioci pri dobijanju sumpornog betona [III67].

Fine frakcije kalcinisanе glinice koriste se kao punioc za vatrostalne betone [III68].

Sadržaj punioca izabran je u skladu sa njihovim uticajem na reologiju smeše i u cilju postizanja maksimalne gustine betona.

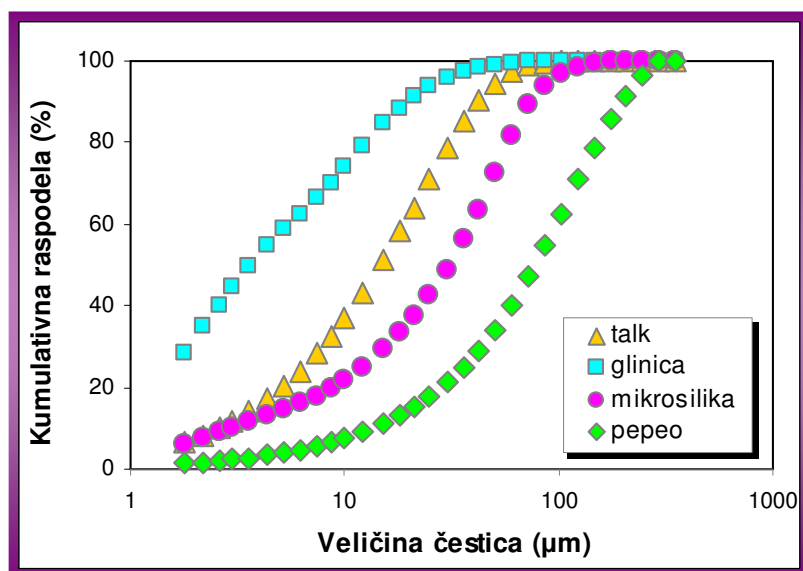
Zajednička karakteristika svih izabranih punioca je veličina čestica ispod 75 μm .

Hemijski sastav i gustina punioca prikazani su u Tabeli III1.

Raspodela veličina čestica, određena laserskom difrakcijom pomoću uređaja HELOS (H1597) & SUCCELL, Sympatec, Nemačka, za sva četiri punioca, data je na Slici III11.

Tabela III1. Hemijski sastav i gustina punioca.

Hemijski sastav (mas. %)	Punioc			
	Talk	Glinica	Mikrosilika	Elektrofilterski pepeo
SiO ₂	57	0,15	95,1	56,7
Al ₂ O ₃	0,3	99,3	0,5	23,78
Fe ₂ O ₃	0,4	0,02	0,5	5,85
CaO	0,7	0,03	0,4	5,89
MgO	31	0,004	0,6	2,08
Na ₂ O	-	0,40	0,2	0,54
K ₂ O	-	0,03	0,7	1,05
TiO ₂	-	0,02	-	0,66
P ₂ O ₅	-	-	1,1	0,06
SO ₃	-	-	0,3	1,61
Gustina (g/cm ³)	2,52	3,86	2,32	2,00



Slika III11. Raspodela veličine zrna korišćenih punioca:
a) talk; b) glinica; c) mikrosilika; d) elektrofilterski pepeo.

3.2 Postupak dobijanja sumpornog betona

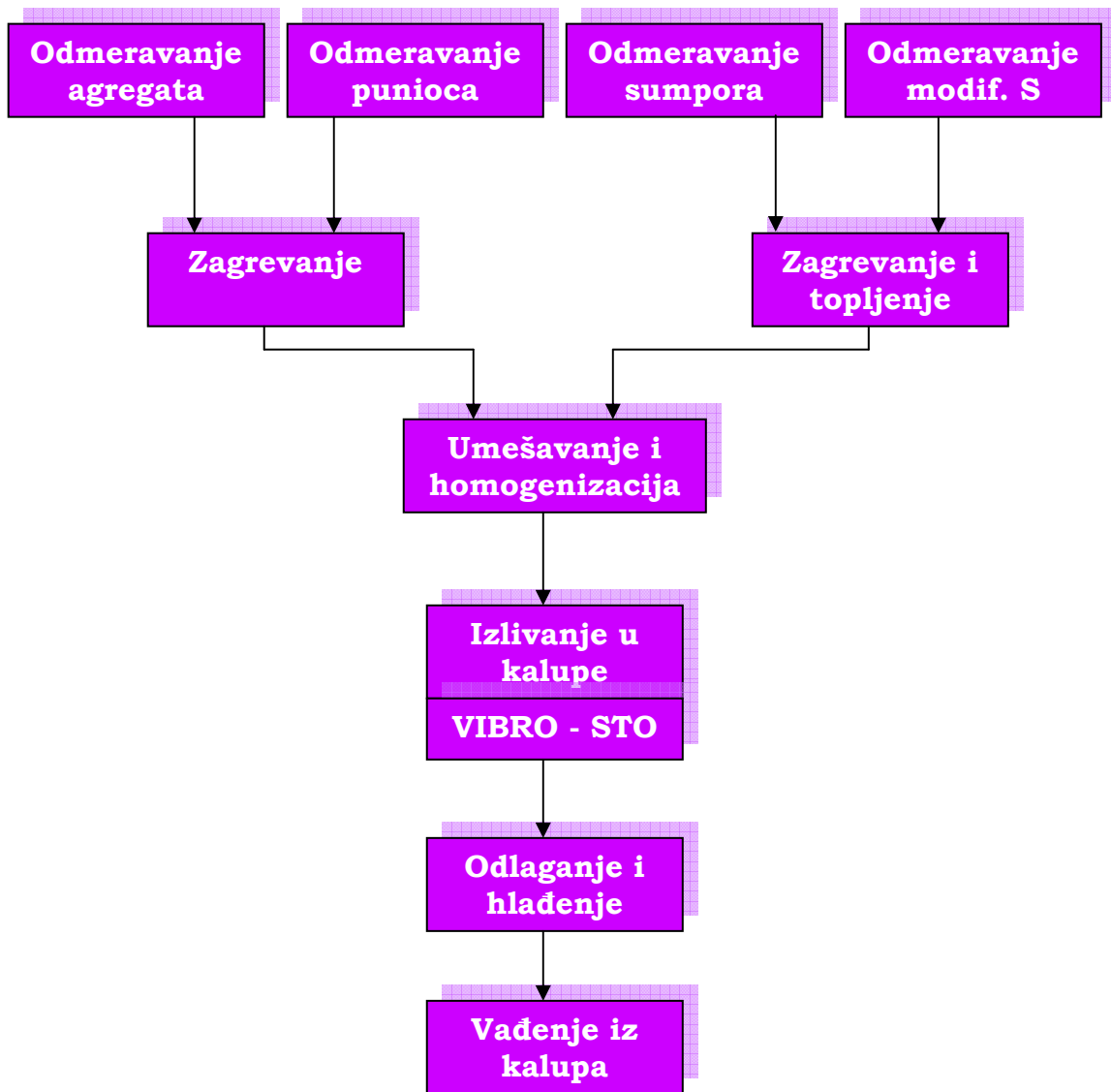
Polazne osnove za sintezu sumpornog betona predstavljali su postupci opisani u literaturi [III69-III73].

Na osnovu brojnih eksperimenata razvijen je sopstveni tehnološki postupak dobijanja sumpornog betona [III74].

Agregat i punioc, zagrejani na temperaturu od 160 °C, mešani su u mikseru u trajanju od oko 15 min. Zatim su istopljeni sumpor i modifikovani sumpor, odnosno modifikovano sumporno vezivo, umešani u homogenizovanu suhu mešavinu agregata i punioca na temperaturi topljenja sumpora, 132°-141 °C. Predgrevanje je poželjno da bi se izbeglo očvršćavanje rastopljenog sumpora u kontaktu sa agregatom na nižoj temperaturi i da bi se smanjilo vreme mešanja. Zagrejani agregat i punioc mešani su sa modifikovanim sumpornim vezivom do dobijanja homogene viskozne smeše. Posle homogenizacije i mešanja u trajanju od 2 min, betonska mešavina izlivena je u kalupe prethodno zagrejane na 120 °C i vibrirana 10 sekundi. Površina betonske mešavine je izravnana i ostavljena da očvrsne u kalupu na sobnoj temperaturi. Veoma važna karakteristika sumpornog betona je brzo očvršćavanje (od 15 min do nekoliko časova u zavisnosti od veličine i oblika uzorka), što omogućava vađenje iz kalupa i negu u relativno kratkom vremenskom periodu (samo 24 časa na sobnoj temperaturi).

Posle 3 časa očvršćavanja, uzorci su izvađeni iz kalupa i negovani na sobnoj temperaturi od 20 °C tokom 24 časa. Mehanička svojstva određivana su posle 75 časova.

Tehnološki postupak dobijanja sumpornog betona šematski je prikazan na Slici III12.



Slika III12. Šema tehnološkog postupka dobijanja sumpornog betona [III75].

Sastav sumporne betonske smeše prikazan je na Slici III13.

Za potrebe ispitivanja karakteristika sumpornog betona predviđenih ovom tezom, napravljene su uzorci oblika prizme dimenzija $(40 \times 40 \times 160) \text{ mm}^3$ i kocke stranice 40 mm.



Slika III13. Sastav sumporne betonske smeše.

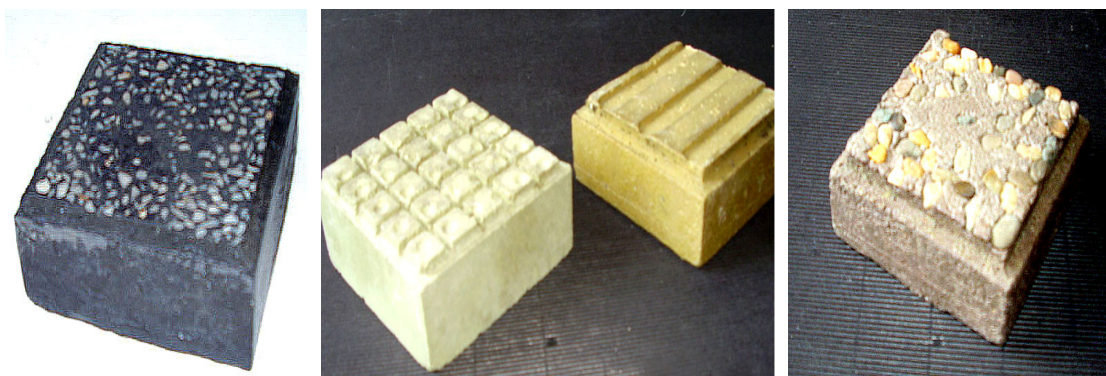
U okviru projekata realizovanih u ITNMS, projektovan je i napravljen originalni laboratorijski uređaj za proizvodnju sumpornog betona i sumpor-modifikovanog asfalta, radne zapremine 30 l i sa mogućnošću regulacije temperature i brzine mešanja, prikazan na Slici III13.



Slika III14. Laboratorijski uređaj za proizvodnju sumpornog betona i sumpor-modifikovanog asfalta.

Time su ostvareni preduslovi za dobijanja sumpornog betona u uvećanim laboratorijskim uslovima, izlivanje ogledne staze i razvijanje tehnoloških postupaka proizvodnje komercijalnih proizvoda na bazi sumpornog betona kao što su dekorativne ploče i cevi [III76,III77].

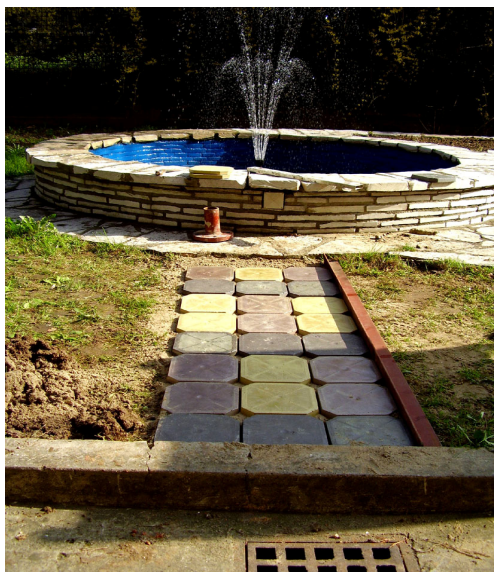
Na Slikama III15-III19 prikazani su neki od dobijenih proizvoda.



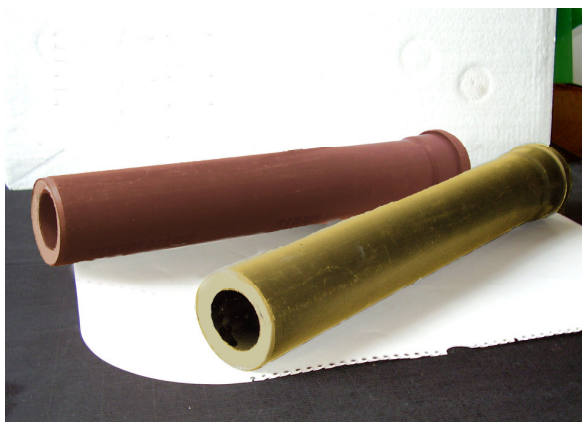
Slika III15. Dekorativne kocke na bazi sumpornog betona.



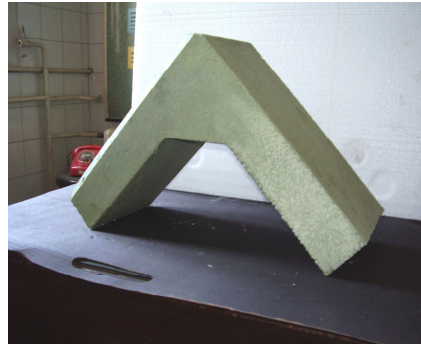
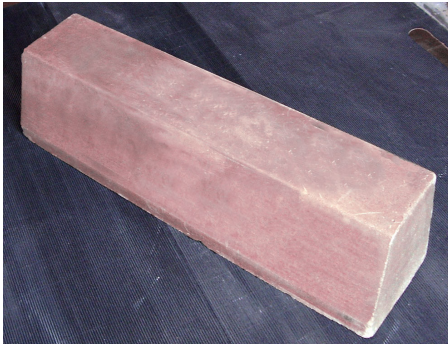
Slika III16. Dekorativne ploče na bazi sumpornog betona.



Slika III17. Ogledna staza popločana dekorativnim pločama na bazi sumpornog betona.



Slika III18. Cevi standardnih dimenzija na bazi sumpornog betona.



Slika III19. Ivičnjaci standardnih dimenzija
na bazi sumpornog betona.

Kao poseban uspeh ističe se železnički prag standardnih dimenzija prikazan na Slici III20.



Slika III20. Železnički prag standardnih dimenzija
na bazi sumpornog betona.

Karakterizacija pripremljenih uzoraka sumpornog betona biće prikazana u okviru rezultata ispitivanja njegove otpornosti u agresivnoj sredini različitim metodama koje su napred opisane.

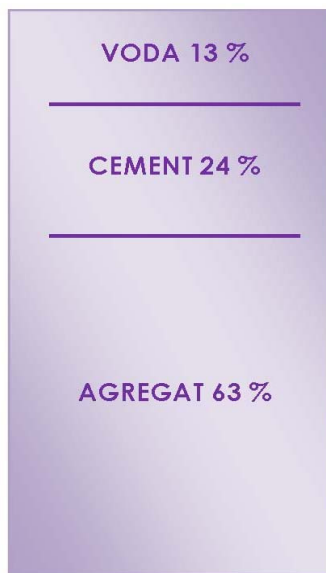
4. DOBIJANJE UZORAKA REFERENTNOG MATERIJALA- PORTLAND CEMENTNOG BETONA

Portland cementna betonska smeša napravljena je od istog agregata kao i sumporni beton, Portland cementa i vode sa vodocementnim faktorom $w/c=0,5$, mešanih u Hobartovoj mešalici prikazanoj na Slici III21. Agregat je doziran u mikseru i pomešan sa jednim delom potrebne količine česmenske vode. Zatim je dodat cement i preostala količina vode i homogenizacija je nastavljena. Ukupno vreme mešanja iznosilo je 6 min. Betonska smeša izlivena je u kalupe i kompaktirana na vibracionom stolu. Uzorci su izvađeni iz kalupa i negovani u prostoriji relativne vlažnosti 95 – 98 % i temperature od $20 \pm 2^\circ\text{C}$ narednih 27 dana pre podvrgavanja testovima.



Slika III21. Hobartova mešalica.

Sastav Portland cementne betonske smeše prikazan je na Slici III22.



Slika III22. Sastav Portland cementne betonske smeše.

Za potrebe ispitivanja karakteristika Portland cementnog betona, napravljeni su uzorci oblika prizme dimenzija (160 x 40 x 40) mm³ i kocke stranice 40 mm. Pripremljeni uzorci zapravo su predstavljali Portland cementni malter, ali je tokom istraživanja korišćen termin beton.

Karakterizacija pripremljenih uzoraka Portland cementnog betona biće prikazana u okviru rezultata ispitivanja njegove otpornosti u agresivnoj sredini različitim metodama koje su napred opisane.

5. ISPITIVANJE OTPORNOSTI BETONA U AGRESIVNOJ SREDINI

Za ispitivanje korozione postojanosti i trajnosti sumpornog betona korišćena je metoda propisana standardom ACI Report 548.2R-93 (American Concrete Institute) [III69]. Uzorci sumpornog betona propisanih dimenzija potapaju se u rastvore različitih korozivnih supstanci i periodično se meri njihova masa koja se poredi sa početnom masom uzoraka. Uporedo se ispituju isti uzorci od klasičnog Portland cementnog betona.

Za selekzione eksperimente pripremljeni uzorci sumpornog betona sa različitim puniocima (talk, glinica, mikrosilika i elektrofilterski pepeo), oblika prizme dimenzija (160 x 40 x 40) mm³ i kocke stranice 40 mm, potopljeni su u tri različite agresivne sredine: 10% HCl, 20% H₂SO₄ i 3% NaCl. Na izbor vrste rastvora i koncentracije uticala je pretpostavka o potencijalnoj primeni sumpornog betona.

Shodno tome, praćeno je razaranje materijala tokom jedne godine, periodičnim merenjem mase uzoraka i poređenjem sa početnom masom, kao i promene pritisne čvrstoće i prividne poroznosti sa vremenom.

Radi poređenja, istovremeno je praćeno ponašanje uzoraka Portland cementnog betona u istim agresivnim sredinama.

Posle vađenja iz rastvora, a pre određivanja mase, pritisne čvrstoće i prividne poroznosti, uzorci su isprani i osušeni u sušnici na 105±5 °C do postizanja konstantne mase.

Mase ispitivanih uzoraka merene su na vagi Shollex opsega 5 kg i tačnosti 0,01 g.

Pritisne čvrstoće pre i tokom testiranja na otpornost u različitim agresivnim sredinama ispitivane su korišćenjem prese Amsler sa maksimalnim opterećenjem od 200 kN i standardizovane metode za ispitivanje čvrstoće betona [III21,III22,III78]. Svaki prikazani rezultat pritisne čvrstoće dobijen je kao srednja vrednost tri testirana uzorka.

Prividna poroznost uzoraka pre i u toku potapanja određivana je primenom tehnike opisane u standardu [III20]. Uzorci su kuvani tokom 5 časova, a zatim hlađeni 19 časova do konačne temperature od 20-25 °C. Prividna poroznost izračunata je primenom jednačine (III4).

Na osnovu rezultata selekcionih eksperimenata izvršen je izbor agresivne sredine u kojoj će se detaljnije ispitivati ponašanje uzoraka sumpornog betona sa određenim puniocem, kao i uzoraka referentnog, Portland cementnog betona.

Ponašanje uzoraka sumpornog betona i referentnog, Portland cementnog betona u izabranoj agresivnoj sredini praćeno je analizom površinskih i zapreminskih promena materijala na osnovu snimaka površine digitalnom kamerom, zatim površine i unutrašnjosti stereomikroskopom i skening elektronskim mikroskopom, ultrazvučnih merenja i snimaka termovizijskom kamerom.

LITERATURA

- [III1] A. M. O. Mohamed, M. M. El Gamal, Hydro-mechanical behavior of a newly developed sulfur polymer concrete, *Cement and Concrete Composites*, 31:186-94 (2009).
- [III2] W. C. McBee, H. H. Weber, Sulfur Polymer Cement Concrete, Proceedings of the Twelfth Annual Department of Energy Low-Level Waste Management Conference, CONF-9008119, Idaho Natl. Engineering Lab., Idaho Falls, Idaho (1990).
- [III3] T. A. Sullivan, W. C. Mc Bee, Development and Testing of Superior Sulfur Concretes, Bu Mines RI 8160 (1976).
- [III4] W. C. Mc Bee, T. A. Sullivan, Development of Specialized Sulfur Concretes, Bu Mines RI 8346 (1979).
- [III5] W. C. Mc Bee, T. A. Sullivan, B. W. Jong, Industrial Evaluation of Sulfur Concrete in Corrosive Environments, Bu Mines RI 8786 (1983).
- [III6] W. C. Mc Bee, T. A. Sullivan, H. L. Fike, Sulfur Construction Materials, United States Department of the Interior, Bureau of Mines, Bulletin 678 (1985).
- [III7] H. H. Weber, New applications and expanding markets for sulphur polymer cement concrete, The Sulphur Institute, Washington (1986).
- [III8] S. M. Crick, D. W. Whitmore, Using sulfur concrete on a commercial scale, *Concrete International*, 20: 83-86 (1998).
- [III9] F. Sandrolini, S. Mancini, A. Andrucci, Sulfur- polymer matrix composites from particulate wastes: A sustainable route to advanced materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37: 695-702 (2006).
- [III10] L. Yue, J. Caiyun, X. Yunping, The Properties of Sulfur Rubber Concrete (SRC), *Journal of Wuhan University of Technology - Mater. Sci. Ed.*, 21 (1):129-133 (2006).
- [III11] Sulfurcrete Sulfur Concrete Technology, www.sulphurinstitute.org/programs/Sulfurcrete.pdf.

- [III12] STARcrete Technologies Inc. <http://starcrete.com/>.
- [III13] S. Mladenović, M. Petrović, G. Rikovski, Hemijsko-tehnološki priručnik- Korozija i zaštita materijala, Rad, Beograd (1985).
- [III14] N. Teodorović, P. Jovanić, Determination of the synthetic hydroxyapatite life circle used in dental practice, Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, 18 (1): 129-135 (2012).
- [III15] M. Đorđević, B. Karadžić, P. Jovanić, Analysis of adhesion characteristics of liner dental materials, Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, DOI:10.2298/CICEQ120309051D (2012).
- [III16] Hemijske metode ispitivanja zemljišta, Jugoslovensko društvo za proučavanje zemljišta, Beograd (1966).
- [III17] Analytical methods, Atomski apsorpcioni spektrofotometar, tip 703, AAnalyst 300 (Software programs), Perkin Elmer, Germany.
- [III18] Staklarski pesak - Metode ispitivanja, SRPS B. B8. 050: 1972.
- [III19] Vatrostalni materijal - Metode za ispitivanje fizičkih osobina - Određivanje gustine vatrostalnih proizvoda i sirovina, SRPS B.D8.302:1984.
- [III20] Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete, ASTM C 642-06.2006.
- [III21] Vatrostalni materijal - Metode za fizička ispitivanja - Određivanje pritiskne čvrstoće na sobnoj temperaturi gusto oblikovanih vatrostalnih proizvoda, SRPS B.D8.304 (1985).
- [III22] Vatrostalni materijal. Metode za fizička ispitivanja. Određivanje savojne čvrstoće na sobnoj temperaturi, SRPS B.D8.307 (1991).
- [III23] T. Volkov Husovic, R. Jancic, D. Mitrovic, Image analysis used to predict thermal stability of refractories, The American Ceramic Society Bulletin, 84 (10): 1-5 (2005).
- [III24] T. Volkov Husovic, J. Majstorovic, M. Cvetkovic, Thermal stability of alumina based refractory, The American Ceramic Society Bulletin, 85 (3):14-15 (2006).
- [III25] T. D. Volkov Husovic, Thermal stability testing of refractory specimen, Journal of Testing and Evaluation 35 (1): 1-5 (2006).

- [III26] T. Volkov-Husovic, J. Majstorovic, M. Cvetkovic, Relationship between mechanical characteristics and thermal shock behavior of alumina based refractories, *Interceram*, 52 (5): 296-299 (2003).
- [III27] T. Volkov Husovic, R. Jancic, D. Mitrakovic, Using the image analysis program for prediction of thermal stability behavior of refractory specimen, *Materials Science Forum*, 492-493: 561-566(2005).
- [III28] M. Posarac, M. Dimitrijevic, T. Volkov-Husovic, A. Egelja, A. Devecerski, B. Matovic, Thermal stability of cordierite/silicon carbide composites after cyclic thermal shock, *Journal of Optoelectronics and Advance Materials*, 10 (4): 883-886 (2008).
- [III29] Image Pro Plus, Version 6.2 for Windows, Media Cybernetics, Silver Spring.
- [III30] S. Martinovic, J. Majstorovic, V. Vidojkovic, T. Volkov-Husovic, Modeling of strength degradation during water quench test of low cement high alumina castable, *Ceramic-Silikaty*, 54 (2): 169-175 (2010).
- [III31] S. Martinovic, J. Majstorovic, V. Vidojkovic, T. Volkov-Husovic, Preparation and properties of low cement castable sintered at different temperature, *Processing and Application of Ceramics*, 3 (4): 191-196 (2009).
- [III32] S. Martinovic, J. Majstorovic, V. Vidojkovic, T. Volkov-Husovic, Influence of the damage level during quenching on thermal shock behavior of low cement castable, *Science of Sintering*, 42 (2): 211-219 (2010).
- [III33] D. N. Boccaccini, M. Romagnoli, P. Veronesi, M. Cannio, C. Leonelli, G. Pellacani, T. Volkov Husovic, A. R. Boccaccini, Quality control and thermal shock damage characterization of high temperature ceramics by ultrasonic pulse velocity testing, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 4 (3): 260-268 (2007).
- [III34] M. Dimitrijevic, M. Posarac, J. Majstorovic, T. Volkov Husovic, A. Devecerski, B. Matovic, Thermal Shock Damage Characterization of High Temperature Ceramics by Non Destructive Test Methods, *Ceramic- Silikaty*, 52:115-119 (2008).

- [III35] M. Posarac, M. Dimitrijevic, T. Volkov Husovic, A. Devecerski, B. Matovic, Determination of thermal shock resistance of silicon carbide/cordierite composite material using nondestructive test methods, *Journal of the European Ceramic Society*, 28:1275-1278 (2008).
- [III36] M. Dimitrijevic, M. Posarac, J. Majstorovic, T. Volkov Husovic, B. Matovic, Behavior of silicon carbide/cordierite composite material after cyclic thermal shock, *Ceramics International*, 35: 1077-1081 (2009).
- [III37] S. Martinovic, M. Dojcinovic, J. Majstorovic, A. Devecerski, B. Matovic, T. Volkov Husovic, Implementation of image analysis on thermal shock and cavitation resistance testing of refractory concrete, *Journal of the European Ceramic Society*, 30: 3303–3309 (2010).
- [III38] S. Marenovic, M. Dimitrijevic, T. Volkov Husovic, B. Matovic, Thermal shock damage characterization of refractory composites, *Ceramics International*, 34: 1925-1929 (2008).
- [III39] S. Martinovic, M. Vlahovic, M. Dojcinovic, T. Volkov Husovic, J. Majstorovic, Thermomechanical properties and cavitation resistance of a high-alumina low cement castable, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 8 (5)1115-1124 (2011).
- [III40] M. Muravljev, *Osnovi teorije i tehnologije betona*, Građevinska knjiga, Beograd (2000).
- [III41] T. Volkov-Husović, *Ispitivanja vatrostalnih materijala*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Univerzitet u Beogradu (2004).
- [III42] J. W. Rayleigh, *A theory of sound*, Dover Publications (Reprint), New York (1945).
- [III43] R. C. Bradt, Fracture measurements of refractories: past, present, and future, *Ceramic Bulletin*, 67: 1176-1178 (1988).
- [III44] S. K. Nyiogi, A. C. Dag, Prediction of the thermal shock behavior of castable refractories by sonic measurements, *Interceram*, 43 (6): 453-457 (1994).
- [III45] T. J. Coppak, A method for thermal cycling of refractories and an appraisal of its effect by non-destructive technique, *Transactions of British Ceramics Society*, 80 (2): 43-46 (1980).

- [III46] F. Aly, C. E. Semler, Prediction of refractory strength using non destructive sonic measurements, *The American Ceramic Society Bulletin*, 64 (12): 1555-1558 (1985).
- [III47] C. E. Semler, Nondestructive ultrasonic evaluation of refractories, *InterCeram*, 5: 485-488 (1981).
- [III48] Laboratorijsko određivanje brzine impulsa i ultrazvučnih elastičnih konstanti stena, SRPS B.B8.121:1990.
- [III49] S. Martinović, Doktorska disertacija: Ispitivanje uticaja temperature sinterovanja na termostabilnost niskocementnih visokoaluminatnih vatrostalnih betona, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Univerzitet u Beogradu, 2011.
- [III50] Guidebook on non-destructive testing of concrete structures, International atomic energy agency (ISSN 1018-5518) Vienna (2002).
- [III51] D. Boccaccini, M. Cannio, T. Volkov Husovic, E. Kamseu, M. Romagnoli, P. Veronesi, C. Leonelli, I. Dlouhy, A. R. Boccaccini, Service life prediction for refractory materials, *Journal of Materials Science*, 43: 4079-90 (2008).
- [III52] T. Volkov-Husovic, Z. Popovic, Resistance parameters and water quench test as criteria of thermal shock behavior of alumina refractories, *Materials Science and Technology*, 15 (10): 1216-1219 (1999).
- [III53] E. Grinzato, P. G. Bison, S. Marinetti, Monitoring of ancient buildings by the thermal method, *Journal of Cultural Heritage*, 3 (1): 21-29 (2002).
- [III54] C. A. Balaras, A. A. Argiriou, Infrared termography for building diagnostics, *Energy and Building*, 34 (2002) 171-183.
- [III55] R. Albatici, A. M. Tonelli, Infrared thermovision technique for the assessment of thermal transmittance value of opaque building elements on site, *Energy and Buildings*, 42: 2177-2183 (2010).
- [III56] P. Jovanić, M. Vlahović, Komora za ispitivanje životne sposobnosti semena, Patentna prijava br. II-2012/0148.

- [III57] J. Meléndez, A. Foronda, J. M. Aranda, F. López, F. J. López del Cerro, Infrared thermography of solid surfaces in a fire, *Measurement Science and Technology* 21 (10): 1-10 (2010).
- [III58] A. J. Al-Tayyib, M. F. Tewfik, A. K. Azad, M. H. Baluch, M. S. Khan, Corrosion of steel reinforcement in sulfur concrete, *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 11(2): 179-191 (1986).
- [III59] A. M. O. Mohamed, M. El Gamal, Sulfur based hazardous waste solidification, *Environmental Geology*, 53: 59–175 (2007).
- [III60] H. A. Toutanji, S. Evans, R. N. Grugel, Performance of lunar sulfur concrete in lunar environments, *Construction and Building Materials*, 29: 444–448 (2012).
- [III61] H. A. Omar, Production of Lunar Concrete Using Molten Sulfur, Final Research Report for JoVe NASA Grant NAG8 – 278.
- [III62] Y. Abdel-Jawad, M. Al-Qadah, The combined effect of water and temperature on the strength of sulfur concrete, *Cement and Concrete Research*, 24: 165-175 (1994).
- [III63] Drop forming method and sulphur polymer concrete process, U. S. Patent 6228905 (2001).
- [III64] W. C. McBee, T. A. Sullivan, B. W. Jong, Modified Sulfur Concrete Technology, Proceedings SUFUR-81 International Conference on Sulfur Calgary, 367-388 (1984).
- [III65] L. B. Blight, B. R. Currell, B. J. Nash, R. T. M. Scott, C. Stillo, Chemistry of the Modification of Sulfur by the Use of Dicyclopentadiene and of Styrene, *British Polymer Journal*, 12 (1): 5-11 (1980).
- [III66] V. Vidojković, N. Đorđević, T. Boljanac, M. Vlahović, S. Martinović, A. Branković, Postupak dobijanja modifikovanog sumpora dicitklopentadienom od sekundarnog sumpora dobijenog u procesu rafinacije nafte i njegova primena; Patentna prijava: Π-2009/0436, zaštićen objavom u Glasniku intelektualne svojine broj 6/2010.
- [III67] A. M. O. Mohamed, M. M. El Gamal, Sulfur concrete for the construction industry- A sustainable development approach. J. Ross Publishing (2010).

- [III68] S. Banerjee, Monolithic refractories. Westerville: The American Ceramic Society, Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (1998).
- [III69] Guide for Mixing and Placing Sulfur Concrete in Construction, Report 548.2R-93. ACI Committee 548 (American Concrete Institute), Farmington Hills, Mi (1993).
- [III70] Manufacture of sulfur concrete, U. S. Patent 4025352 (1977).
- [III71] Concrete formulation comprising polymeric reaction product of sulfur/ cyclopentadiene oligomer/ dyclopentadiene, U. S. Patent 4348313 (1982).
- [III72] Acid resistant concrete articles, especially sulfur concrete pipes, and a method of manufacturing said articles, DK Patent 4981740 (1991).
- [III73] Drop forming method and sulphur polymer concrete process, U. S. Patent 6228905 (2001).
- [III74] V. Vidojković, N. Đorđević, T. Boljanac, M. Vlahović, S. Martinović, A. Branković, Postupak dobijanja sumpornog betona na bazi elementarnog sumpora dobijenog u procesu rafinacije nafte i njegova primena; Patentna prijava: П-2009/0433, zaštićen objavom u Glasniku intelektualne svojine broj 6/2010.
- [III75] Projekat TR-19016 "Razvoj komercijalnih proizvoda na bazi sumpornog betona i sumpor- modifikovanog asfalta" Elaborat o realizaciji za period 01.04.2008. – 31.03.2009., ITNMS (2009).
- [III76] M. Vlahović, V. Vidojković, T. Boljanac, N. Đorđević, S. Martinović, A. Branković, Tehnološki postupak izlivanja podova i dobijanja dekorativnih ploča od sumpornog betona, Novi tehnološki postupak; ITNMS, Beograd, Odluka NV I-7 i I-9 (2009.).
- [III77] V. Vidojković, A. Branković, N. Đorđević, T. Boljanac, S. Martinović, M. Vlahović, Tehnološki postupak dobijanja cevi od sumpornog betona; Novi tehnološki postupak, ITNMS, Beograd, Odluka NV I-8 (2009).
- [III78] Methods of testing cement- Part 1: Determination of strength, Serbian standard SRPS EN 196-1:2008.

IV REZULTATI I DISKUSIJA

1. SELEKSIONI EKSPERIMENTI

Selekcionni eksperimenti ili eksperimenti rangiranja izvode se u slučaju kompleksnih sistema kod kojih je na početku istraživanja teško odrediti tehnološke parametre ili broj i kvalitet komponenti koji će dati optimalne rezultate. Zbog toga je za izučavanje kompleksnih sistema preporučljivo uraditi seriju eksperimenata koji će na makroskali ukazati na pravce ispitivanja i na broj reprezentativnih uzoraka za analizu. Selekcioni eksperimenti u ispitivanom sistemu otkrivaju reakcije prvog reda, tako da ukazuju na kombinaciju parametara koja će dati jasan odgovor ispitivanog sistema [IV1].

1.1 Otpornost sumpornog betona sa različitim puniocima u tri agresivne sredine

Zbog izuzetne otpornosti sumpornog betona u odnosu na kisele i slane agense i stoga mogućnosti njihove specifične primene u takvim sredinama, ovaj deo istraživanja bio je usmeren na praćenje otpornosti, odnosno nivoa destrukcije sumpornog betona u rastvorima hlorovodonične kiseline, sumporne kiseline i natrijumhlorida.

1.1.1 Svojstva dobijenih uzoraka sumpornog betona

Fizičko-mehanička svojstva, podrazumevajući zapreminsku masu, mehaničku čvrstoću i prividnu poroznost, uzoraka sumpornog betona, 24 časa posle vađenja iz kalupa i nege na sobnoj temperaturi, prikazana su u Tabeli IV1.

Tabela IV1. Fizičko-mehanička svojstva uzoraka sumpornog betona posle 24 časa nege.

Uzorak	Zapreminska masa (g/cm ³)	Upijanje vode (%)	Prividna poroznost (%)	Mehanička čvrstoća (MPa)	
				Pritisna	Savojna
SB-T	2,16	1,31	3,14	55,4	8,3
SB-G	2,20	0,56	1,38	49,2	8,4
SB-MS	2,03	1,48	3,21	50,3	7,2
SB-EP	2,01	2,38	4,93	48,9	7,8

SB-T = sumporni beton sa talkom, SB-G = sumporni beton sa glinicom, SB-MS = sumporni beton sa mikrosilikom, SB-EP = sumporni beton sa elektrofilterskim pepelom.

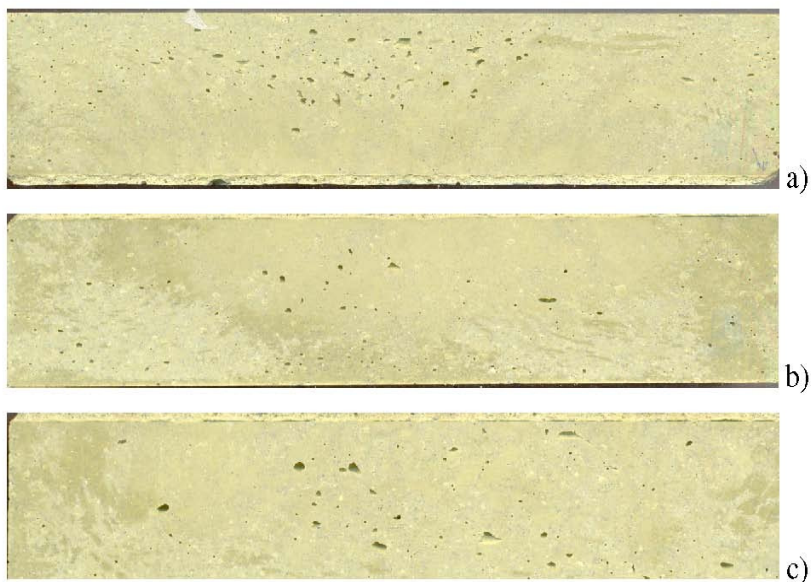
Poređenjem svojstava pripremljenih uzoraka sumpornog betona sa literaturnim podacima [IV2], može se zaključiti da su u pogledu mehaničke čvrstoće, uzorci sa različitim puniocima potpuno zadovoljavajućeg kvaliteta.

Međusobne razlike u vrednostima mehaničke čvrstoće i prividne poroznosti uzoraka sumpornog betona verovatno potiču od fizičkih i hemijskih svojstava upotrebljenih punioca s obzirom na činjenicu da su ostale komponente iste.

1.1.2 Vizuelna inspekcija uzoraka sumpornog betona

Uzorci sumpornog betona nisu pokazali vidljive znake razaranja niti oštećenja tokom godinu dana tretmana u tri različite agresivne sredine. Izuzetak je uzorak sumpornog betona sa glinicom koji je počeo da se kruni posle 100 dana u rastvoru sumporne kiseline.

Primeri izgleda uzoraka sumpornog betona sa različitim puniocima na kraju tretmana od 12 meseci u različitim agresivnim sredinama prikazani su na Slici IV1.



Slika IV1. Površine uzoraka sumpornog betona:

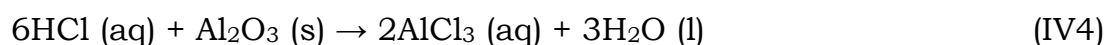
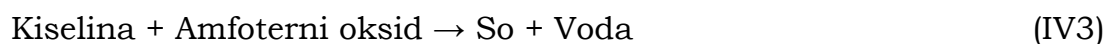
- a) sa talkom u 10 % HCl, b) sa mikrosilikom u 20 % H₂SO₄ i
- c) sa elektrofilterskim pepelom u 3 % NaCl.

1.1.3 Tumačenje otpornosti sumpornog betona u kiseloj i slanoj sredini

Poznato je da razblažene hlorovodonična i sumporna kiselina ne deluju na sumpor. Agregat i punioci korišćeni za dobijanje sumpornog betona sastoje se od mineralnih oksida, pretežno baznih. Hemijski napad rastvora hlorovodonične i sumporne kiseline na sumporni beton zasniva se na reakcijama baznih i amfoternih oksida sa kiselinom i rezultuje formiranjem metalnih hlorida ili sulfata. Većina baza se rastvara u vodi, pri čemu se oslobađa hidroksilni jon (OH⁻). Hidroksilni joni reaguju sa kiselinama gradeći soli. Baza kalcijumoksid prihvata vodonične jone, stoga je baza akceptor protona [jednačine IV1-IV4]:



Amfoterni aluminijumoksid reaguje na isti način:



Natrijumhlorid ne reaguje sa sumporom niti sa oksidima prisutnim u agregatu ili puniocu. Stoga su fizički procesi na kontaktnim površinama sumpor/agregat i punioc odgovorni za hemijski napad u slanoj sredini. Rast kristala natrijumhlorida dovodi do delimičnog razdvajanja između sumpora i agregata i punioca [IV3].

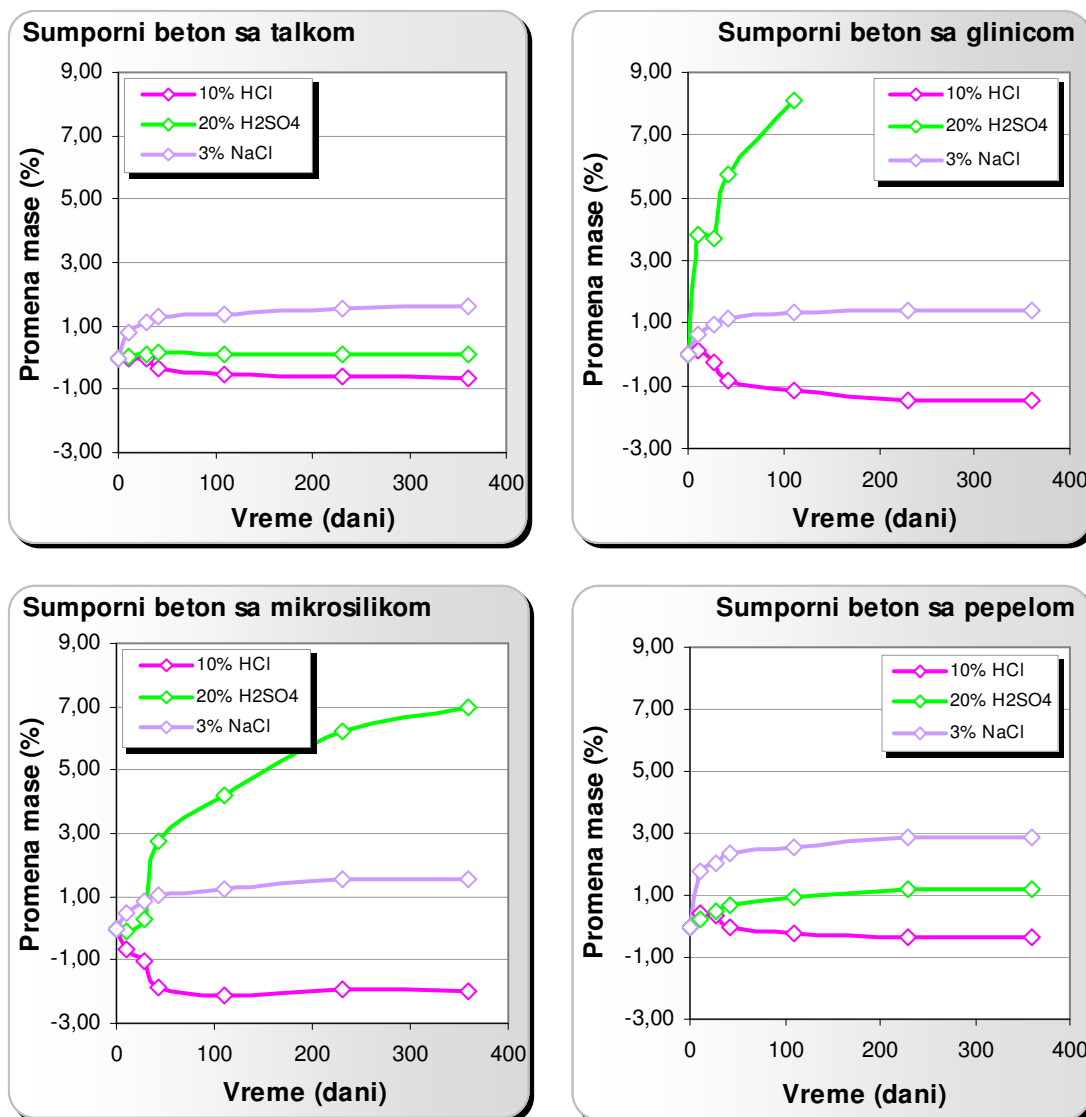
1.1.4 Promena mase sumpornog betona

Otpornost sumpornog betona ispitivana je u kiseloj i slanoj sredini, tj. u srednje koncentrovanim rastvorima hlorovodonične kiseline, sumporne kiseline i natrijumhlorida u različitim intervalima tokom perioda od 360 dana.

Dobijeni rezultati, objedinjeni na dijagramima Slike IV2, predstavljaju ponašanje uzoraka sumpornog betona sa različitim puniocima u tri agresivne sredine, izraženo kroz promenu mase u funkciji vremena tretmana.

Sa Slike IV2 očigledno je da su promene mase uzoraka sumpornog betona sa različitim puniocima ispitivanih u tri agresivne sredine bile različite. Najmanju promenu mase, bez uzimanja u obzir da li je ona pozitivna ili negativna, pokazali su uzorci sumpornog betona sa talkom, a veoma sličnu uzorci sa elektrofilterskim pepelom. Uzorci sa glinicom i mikrosilikom pokazali su izuzetno veliku promenu mase. Kako je punioc jedina komponenta po kojoj se uzorci međusobno razlikuju, pomenute razlike u ponašanju mogu se pripisati upotrebljenom puniocu, njegovom uticaju na strukturu sumpornog betona i ponašanju takve strukture u odnosu na fizičko-hemijska svojstva rastvora [IV4-IV6].

Svi uzorci sumpornog betona pokazali su gubitak mase u rastvoru hlorovodonične kiseline, pri čemu najmanji uzorci sa elektrofilterskim pepelom (~ 0,4 %), a najveći uzorci sa mikrosilikom (~ 2 %). Posle 200 dana, masa je ostala konstantna. Činjenica da je vreme tretmana limitirajući faktor za gubitak mase, navodi na zaključak da su tokom ovog perioda uzorci korodirali u različitom stepenu u zavisnosti od vrste punioca. Korozija se verovatno odigravala na površini i u otvorenim porama koje nisu bile prekrivene sumporom i trajala je dok su postojale takve površine. Količina takvih površina i otvorenih pora očigledno zavisi od upotrebljenog punioca.



Slika IV2. Promena mase uzoraka sumpornog betona sa različitim puniocima u 10 % HCl, 20 % H₂SO₄ i 3 % NaCl tokom 360 dana.

Svi uzorci sumpornog betona pokazali su porast mase u rastvoru sumporne kiseline- najveći je bio za uzorak sa glinicom, koji je nakon 100 dana počeo da se kruni (~ 8 %), kao i za uzorak sa mikrosilikom (~ 7 %). Ovakvo ponašanje verovatno je rezultat povećanja poroznosti usled korozije i značajnog upijanja tečne faze, pri čemu je apsolutni iznos promene mase uzorka zapravo materijalni

bilans između gubitka mase usled korozije i upijanja tečne faze u pore i šupljine nastale korozijom. S druge strane, za ostale uzorke, povećanje mase bilo je znatno manje (~ 0,1 % za uzorak sa talkom, ~ 1 % za uzorak sa elektrofilterskim pepelom). Posle 200 dana kod ovih uzoraka sa talkom i elektrofilterskim pepelom nije došlo do dalje promene mase ili je bila zanemarljiva. Može se zaključiti da je u ovom slučaju porast mase rezultat upijanja tečne faze usled površinske poroznosti. Činjenica da je porast mase vremenski ograničen (verovatno difuzijom tečne faze kroz otvorene pore) ukazuje na zaključak da kod ova dva uzorka nema korozije ili je ona zanemarljiva i ograničena na slobodne površine agregata i punioca koje nisu prekrivene sumporom. Različita otpornost na koroziju u rastvoru sumporne kiseline očigledno je posledica primenjenog punioca.

Svi uzorci sumpornog betona pokazali su porast mase u rastvoru natrijumhlorida- najveći je bio za uzorak sa elektrofilterskim pepelom (~ 2,9 %), dok je kod ostala tri uzorka porast mase ujednačen, pri čemu je najmanji za uzorak sa glinicom (~ 1,4 %). Porast mase verovatno je posledica upijanja tečne faze usled otvorene površinske poroznosti. Na takav zaključak navodi činjenica da posle perioda od oko 200 dana masa svih uzoraka ostaje nepromenjena. Može se zaključiti da, ma kako da su male razlike u korozionoj otpornosti uzoraka sumpornog betona u rastvoru natrijumhlorida, one su rezultat upotrebljenog punioca. Može se očekivati slično ponašanje sumpornog betona pri dejstvu ostalih korozionih agenasa koji u vodenom rastvoru daju neutralnu sredinu (sve neorganske soli i organske supstance rastvorne u vodi).

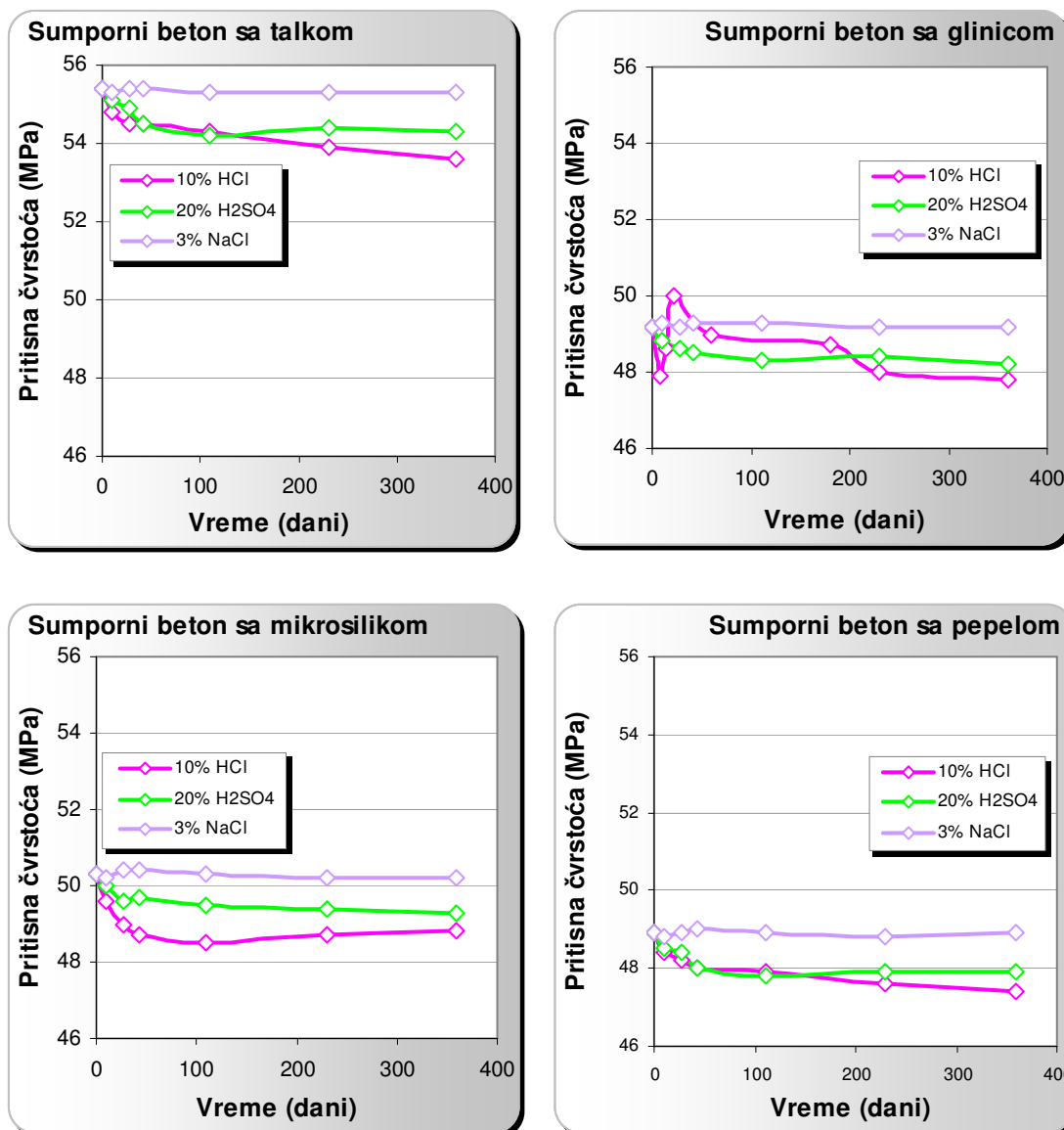
1.1.5 Degradacija mehaničke čvrstoće sumpornog betona

Promene pritisne čvrstoće uzoraka sumpornog betona napravljenih sa različitim puniocima u srednje koncentrovanim rastvorima hlorovodonične i sumporne kiseline kao i 3 % rastvoru natrijumhlorida prikazane su na Slici IV3.

Rezultati na Slici IV3 pokazali su da je ponašanje uzoraka sumpornog betona sa različitim puniocima u pogledu promene čvrstoće vrlo uniformno u svim ispitivanim agresivnim sredinama. Uopšteno, svi uzorci sumpornog betona posle 360 dana izgubili su ~ 3 % čvrstoće u 10 % rastvoru HCl i ~ 2 % u 20 % rastvoru H₂SO₄. Pad pritisne čvrstoće posle 360 dana u 3 % rastvoru NaCl bio je zanemarljiv za sve uzorke sumpornog betona. Može se zaključiti da vrsta punioca nije značajno uticala na degradaciju čvrstoće.

U sva tri slučaja hemijskog napada, pad pritisne čvrstoće tretiranih uzoraka sumpornog betona može se objasniti povećanom poroznošću jer je mehanička čvrstoća zavisna od defekata u mikrostrukturi betona. Poroznost je povezana sa kretanjem hemijskih supstanci u i iz betona zbog čega utiče na njegovu otpornost, s obzirom da je poroznost povezana sa mnogim procesima deterioracije vođenim transportnim svojstvima betona. U sumpornom betonu, matriks se pretežno sastoji od materijala obloženog sumporom (agregat i punioc) i sumpora akumuliranog u šupljinama između čestica.

Tokom kiselinskog napada, rastvaranje baznih i amfoternih oksida [jednačine IV1-IV4] prouzrokuje povećanje poroznosti. Prodiranje kiseline, odnosno korozija, bila je ograničena na površinu i otvorene pore koje nisu bile obložene sumporom, što je rezultovalo blagim porastom poroznosti i neznatnim smanjenjem pritisne čvrstoće.

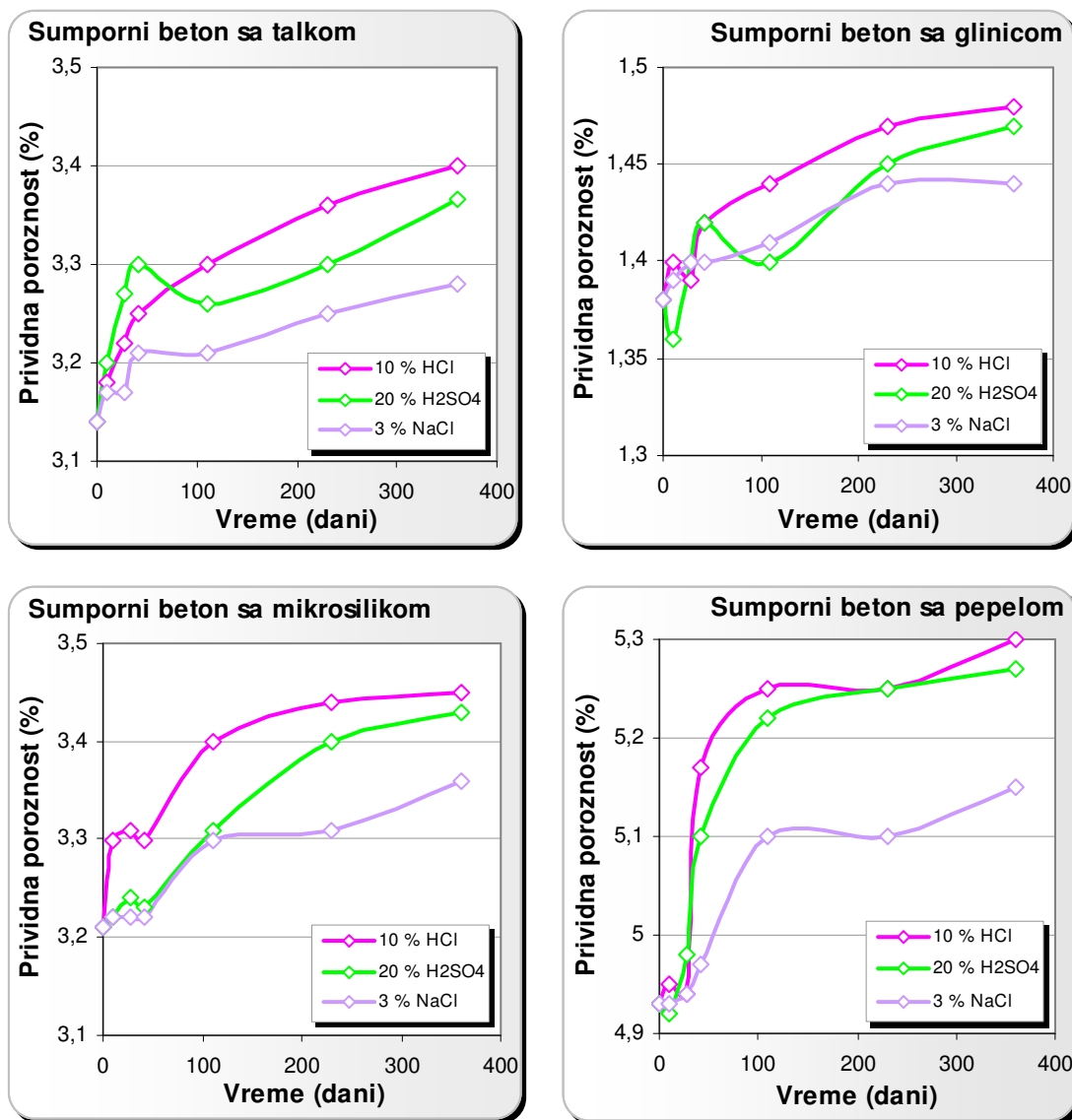


Slika IV3. Degradacija pritisne čvrstoće uzoraka sumpornog betona sa različitim puniocima u 10 % HCl, 20 % H₂SO₄ i 3 % NaCl tokom 360 dana.

Tokom napada soli, povećana poroznost verovatno je rezultat delimičnog razdvajanja sumpora i agregata i punioca zahvaljujući rastu kristala natrijumhlorida. Kako je prodiranje natrijumhlorida ograničeno na spoljašnju površinu sumpornog betona [IV3], porast poroznosti je blag i stoga pad pritisne čvrstoće praktično beznačajan.

1.1.6 Prividna poroznost sumpornog betona

Rezultati prividne poroznosti uzoraka sumpornog betona sa različitim puniocima u tri agresivne sredine prikazani su na Slici IV4.



Slika IV4. Prividna poroznost uzoraka sumpornog betona sa različitim puniocima tretiranim u 10 % HCl, 20 % H₂SO₄ i 3 % NaCl tokom 360 dana.

Kao što je i bilo očekivano, kod svih uzoraka sumpornog betona primećen je porast prividne poroznosti posle godinu dana tretmana u agresivnim sredinama.

Očigledno je da su vrednosti prividne poroznosti bile najviše za uzorke posle godinu dana u HCl, nešto niže za uzorke tretirane u H₂SO₄, a znatno niže za uzorke iz NaCl.

Uzorci tretirani hlorovodoničnom kiselinom doživeli su porast prividne poroznosti u iznosu od 7,3 - 8,3 %, u zavisnosti od punioca.

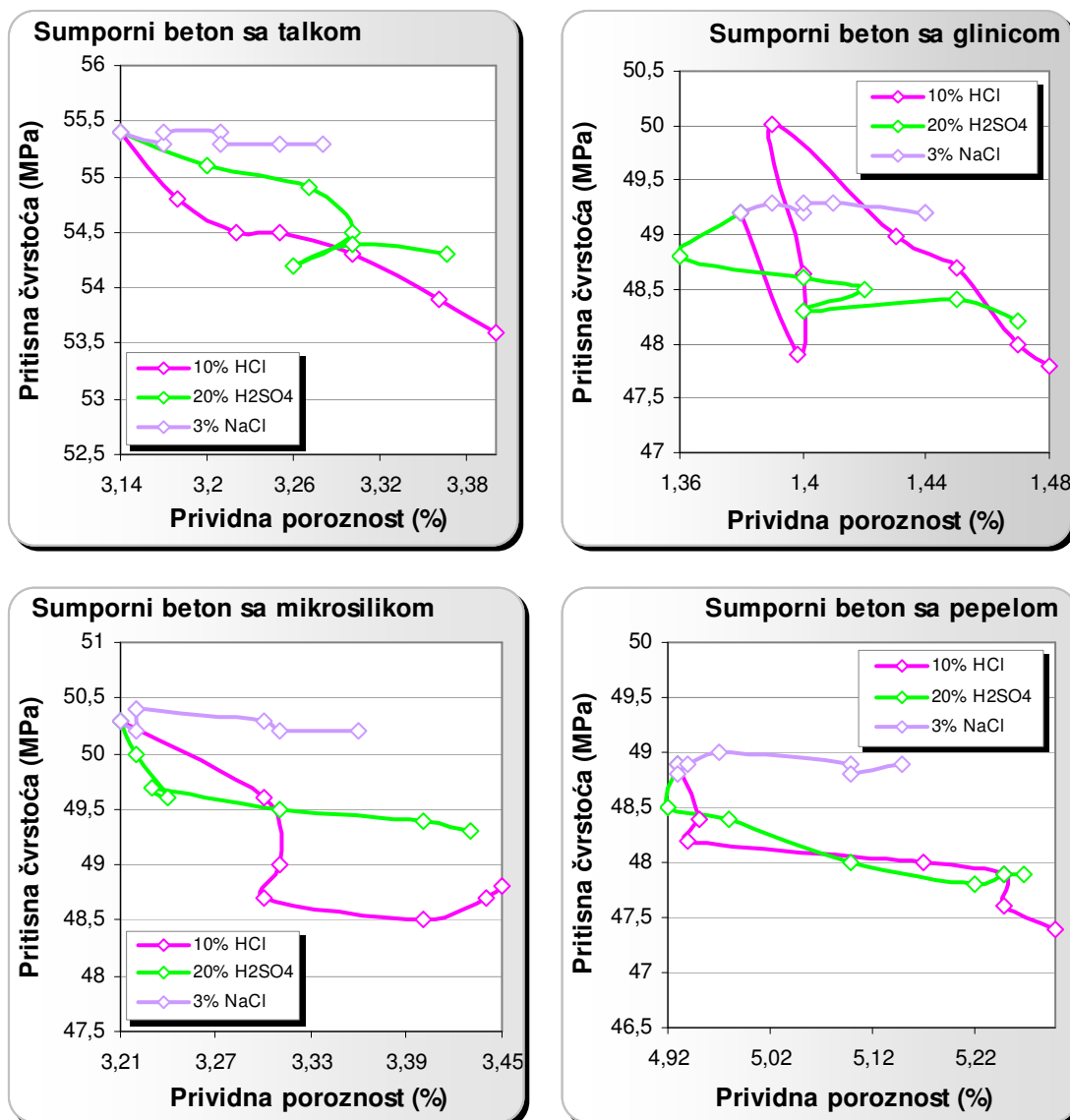
Porast prividne poroznosti od 6,5 - 7,2 % u zavisnosti od punioca primećen je kod uzoraka posle tretmana sumpornom kiselinom.

U obe kiseline, uzorci sa talkom pokazali su najveću promenu prividne poroznosti, za razliku od uzoraka sa glinicom čije su promene bile najmanje. Razlike između tih krajnjih vrednosti iznosile su ~1 % u HCl i ~0,7 % u H₂SO₄.

Porast prividne poroznosti od svega ~4,5 % desio se uzorcima tretiranim u NaCl. S obzirom da su razlike u ovim promenama među uzorcima vrlo zanemarljive, samo 0,3 % između najviše i najniže vrednosti, može se smatrati da one nisu prouzrokovane tipom punioca.

Na osnovu dobijenih rezultata, može se zaključiti da je tendencija povećanja prividne poroznosti uzoraka sumpornog betona sa različitim puniocima u skladu sa smanjenjem pritisne čvrstoće izazvanim kontaktom sa agresivnim agensom.

Zavisnost promene pritisne čvrstoće uzoraka sumpornog betona od prividne poroznosti prikazana je na Slici IV5.



Slika IV5. Pritisna čvrstoća uzoraka sumpornog betona sa različitim puniocima tretiranim u 10 % HCl, 20 % H₂SO₄ i 3 % NaCl u zavisnosti od prividne poroznosti.

Sa Slike IV5 može se uopšteno zaključiti da povećanje prividne poroznosti uzoraka sumpornog betona dovodi do pada pritisne čvrstoće, ali se o nekim relativno pravilnim zavisnostima ne može govoriti u svim slučajevima.

1.2 Otpornost Portland cementnog betona u tri agresivne sredine

Fizičko-mehanička svojstva, podrazumevajući zapreminsku masu, mehaničku čvrstoću i prividnu poroznost, uzoraka Portland cementnog betona, posle 28 dana nege na sobnoj temperaturi, prikazana su u Tabeli IV2.

Tabela IV2. Fizičko-mehanička svojstva uzoraka Portland cementnog betona posle 28 dana nege na sobnoj temperaturi

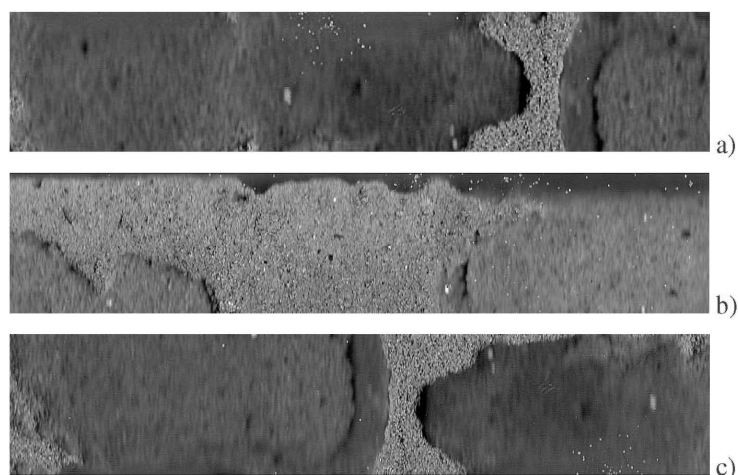
Uzorak	Zapreminska masa (g/cm ³)	Upijanje vode (%)	Prividna poroznost (%)	Mehanička čvrstoća (MPa)	
				Pritisna	Svojna
PCB	2,01	8,15	16,3	46,3	6,9

Svi uzorci Portland cementnog betona u kiseloj i slanoj sredini posle dva meseca pokazali su veliko oštećenje praćeno značajnim gubitkom mase od oko 20 % i potpunom degradacijom fizičkih i mehaničkih svojstava, tako da je dalje ispitivanje obustavljeno.

Izgled uzoraka Portland cementnog betona posle dva meseca tretiranja u tri agresivne sredine prikazan je na Slici IV6.

Rezultati promene mase i pritisne čvrstoće uzoraka Portland cementnog betona tokom dva meseca tretmana u tri agresivne sredine prikazani su u Tabeli IV3.

Na osnovu prikazanih rezultata, očigledno je da su fizičko-mehaničke karakteristike Portland cementnog betona, kao referentnog materijala, opadale daleko većom brzinom u odnosu na sumporni beton tokom izlaganja istim agresivnim agensima.



Slika IV6. Površine uzoraka Portland cementnog betona
posle dva meseca tretmana u:
a) 10 % HCl, b) 20 % H₂SO₄ i c) 3 % NaCl.

Tabela IV3. Promena mase i pritisne čvrstoće uzoraka Portland cementnog
betona tokom dva meseca u 10 % HCl, 20 % H₂SO₄ and 3 % NaCl.

Agresivni agens	Vreme tretmana (dani)	Gubitak mase (%)	Pritisna čvrstoća (MPa)
HCl	7	7,92	6,49
	14	7,92	6,21
	21	11,64	1,84
	60	21,2	n. d.
H ₂ SO ₄	7	6,24	7,25
	14	7,30	6,41
	21	11,1	2,33
	60	19,6	n. d.
NaCl	7	5,91	7,72
	14	6,80	7,11
	21	10,2	2,42
	60	18,9	n. d.

n. d.- nije definisano

1.3 Zaključak selekcionih eksperimenata

Uzorci sumpornog betona sa sva četiri primenjena punioca, pokazali su najveći pad pritisne čvrstoće u HCl (~3%), zatim u sumpornoj (~2%), dok je u NaCl bio zanemarljiv nezavisno od primenjenog punioca.

Kod uzoraka sumpornog betona porast prividne poroznosti bio je najveći u HCl (7,3-8,3 %), zatim u sumpornoj (6,5-7,2 %) i svega ~ 4,5 % u NaCl zavisno od upotrebljenog punioca.

Sve vrste uzoraka sumpornog betona pokazale su gubitak mase u HCl, a porast u sumpornoj i NaCl.

Zbog navedenih činjenica, kao agresivna sredina za dalja ispitivanja izabrana je HCl.

Uzorci sumpornog betona sa glinicom kao puniocem pokazali su izuzetno veliki gubitak mase u HCl, praćen najmanjim porastom prividne poroznosti.

Zavisnost pritisne čvrstoće od vremena, kao i od prividne poroznosti uzoraka sumpornog betona sa glinicom tokom prvih 21 dan tretmana u HCl pokazuje izuzetnu nepravilnost.

Uzorci Portland cementnog betona pokazali su najveći gubitak mase i pad pritisne čvrstoće u HCl.

Uzimajući u obzir sve navedene zaključke, daljim ispitivanjima podvrgnuti su uzorci sumpornog betona sa glinicom tretirani hlorovodoničnom kiselinom. Kako je kod ovih uzoraka pad pritisne čvrstoće sa vremenom i porastom prividne poroznosti u saglasnosti već posle 21 dan, maksimalno vreme kiselinskog tretmana nadalje je iznosilo 180 dana. Maksimalno vreme tretmana uzoraka Portland cementnog betona nadalje je iznosilo 21 dan jer dužim izlaganjem dolazi do totalne degradacije materijala što onemogućava njegovo ispitivanje.

2. OTPORNOST SUMPORNOG BETONA SA GLINICOM I REFERENTNOG PORTLAND CEMENTNOG BETONA U HLOROVODONIČNOJ KISELINI

Dalja istraživanja bila su usmerena na ispitivanje otpornosti sumpornog betona sa glinicom kao puniocem u hlorovodoničnoj kiselini praćenjem nivoa destrukcije površine i unutrašnjosti primenom analize slike na snimke digitalnom kamerom i stereomikroskopom, praćenjem zapreminskih promena na osnovu ultrazvučnih merenja, snimaka skenirajućim elektronskim mikroskopom i termovizijskom kamerom kao i klasičnom metodom određivanja pritisne i savojne čvrstoće.

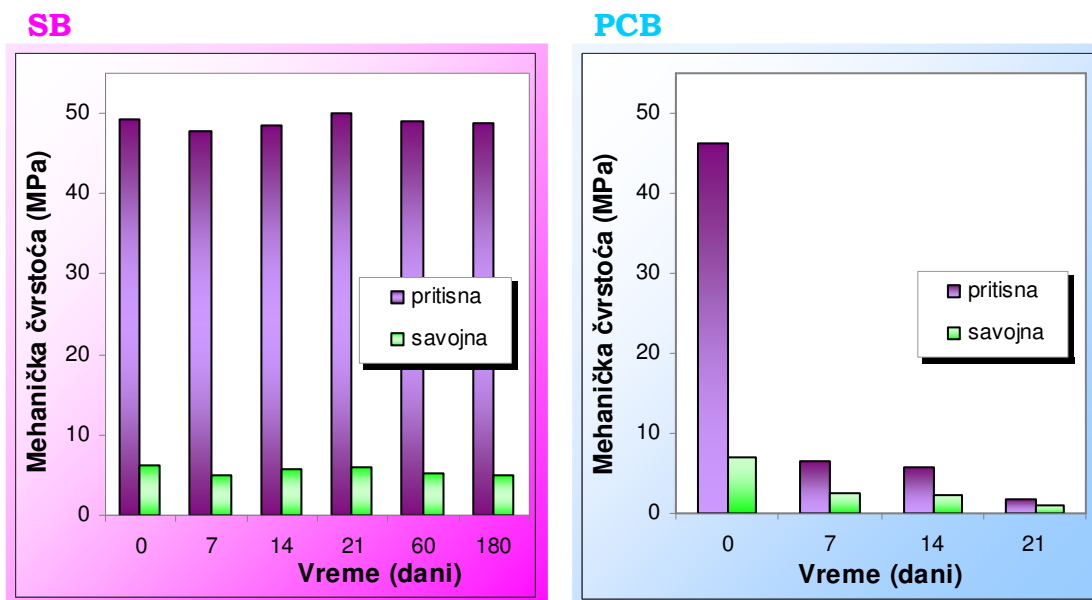
2.1 Degradacija mehaničke čvrstoće i gubitak mase

Dobijeni eksperimentalni rezultati degradacije pritisne i savojne čvrstoće sumpornog i Portland cementnog betona tokom testiranja u kiselini prikazani su na Slici IV7.

Degradacija pritisne čvrstoće uzoraka sumpornog betona posle 180 dana izlaganja dejstvu kiseline iznosila je samo 1,01 % što se može smatrati zanemarljivim, dok je degradacija savojne čvrstoće iznosila 16,39 %.

Uzimajući u obzir prethodno pomenutu evidentnu degradaciju strukture Portland cementnih uzoraka izloženih dejstvu kiseline tokom 60 dana (Slika IV6), nije bilo moguće odrediti njihovu mehaničku čvrstoću. Uzorci Portland cementnog betona posle samo

21 dan u kiseloj sredini izgubili su 96 % početne pritisne čvrstoće, odnosno 86,8 % početne savojne čvrstoće.

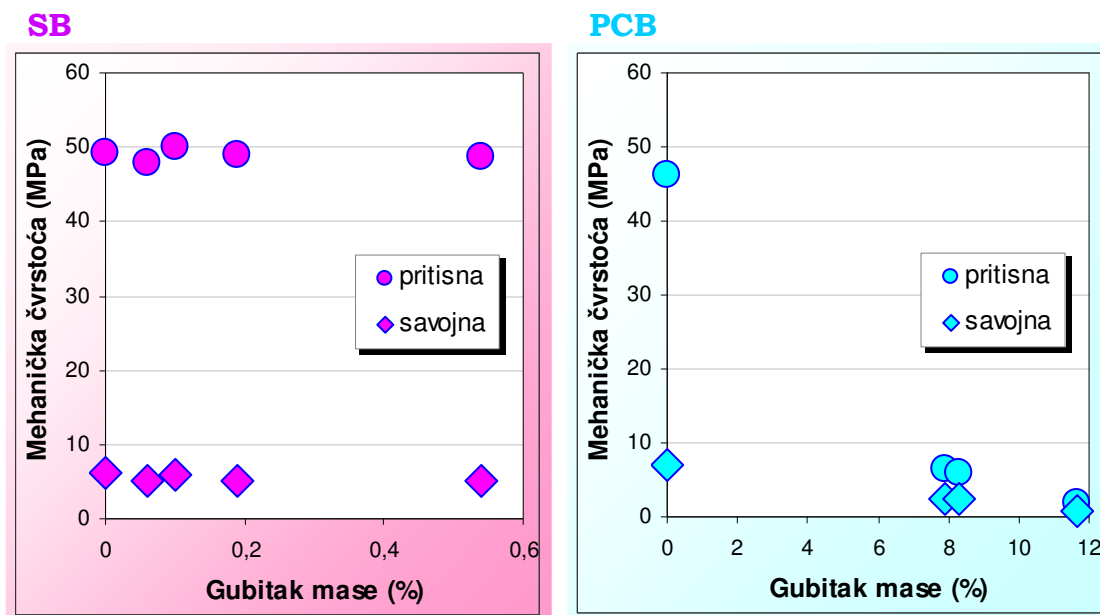


Slika IV7. Degradacija mehaničke čvrstoće u 10% HCl u funkciji vremena tretmana uzoraka sumpornog i Portland cementnog betona.

Za sve ispitivane uzorke, gubitak mase se povećavao sa vremenom trajanja kiselinskog tretmana.

Uzorci sumpornog betona pokazali su beznačajan gubitak mase koji je dostigao vrednost od 0,54 % posle 180 dana tretmana. Uzorci Portland cementnog betona posle samo 21 dan izlaganja dejstvu kiseline pokazali su gubitak mase od 11,64 %.

Rezultati degradacije pritisne i savojne čvrstoće u funkciji gubitka mase za sumporni i Portland cementni beton prikazani su na Slici IV8.



Slika IV8. Degradacija mehaničke čvrstoće u 10 % HCl u funkciji gubitka mase uzoraka sumpornog betona (180 dana) i Portland cementnog betona (21 dan).

Kao što je očekivano, rezultati prikazani na Slici IV8 ukazali su na čvrstu korelaciju između mehaničke čvrstoće i gubitka mase tokom testiranja otpornosti.

Uzorci sumpornog betona pokazali su slabo izraženu osetljivost na dejstvo 10 % HCl, s obzirom da degradacija mehaničke čvrstoće i gubitak mase nisu bili veliki. Nasuprot tome, uzorci Portland cementnog betona pokazali su vrlo izraženu osetljivost na dejstvo 10 % HCl, s obzirom da su degradacija mehaničke čvrstoće i gubitak mase bili visoki.

2.2 Analiza slike površine uzoraka snimljenih digitalnom kamerom

Kako nivo destrukcije tokom testiranja u kiseloj sredini ima značajan uticaj na hemijsku otpornost i degradaciju mehaničkih svojstava, veoma je važno pratiti površinske promene tokom testiranja. Osim toga, utvrđena je korelacija između promena na površini i degradacije mehaničke čvrstoće tokom testiranja.

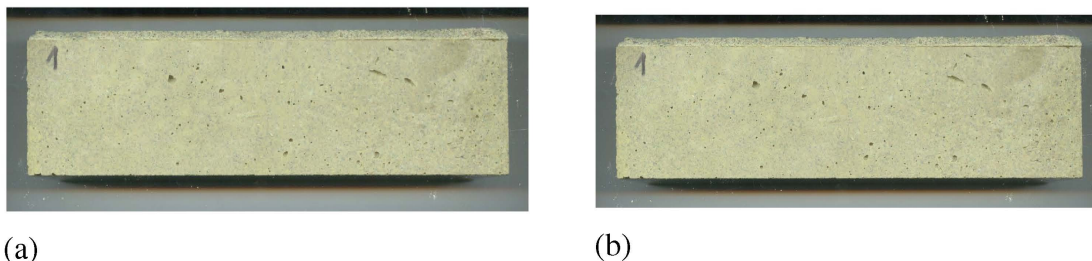
Analiza slike primenjena je na uzorke da bi se pratio nivo destrukcije tokom testiranja otpornosti. Izvedena je u dva koraka kao makro i mikro analiza. Makro analiza realizovana je uzimajući u obzir ukupnu površinu uzoraka da bi se pratila raspodela oštećenja na površini. Za materijale koji se koriste u inženjerskoj praksi, veoma je važno analizirati celokupnu površinu uzorka, ne samo jedan njen deo, jer je teško utvrditi koji deo je reprezentativan za predviđanje ponašanja uzorka. Isti pristup bio je primenjen na analizu slike uzoraka izloženih termošoku ili kavitacionoj eroziji [IV7-IV12]. Mikro analiza slike primenjena je na specifične površine uzorka, detektovane makro analizom slike kao potencijalno kritične površine za dalju destrukciju.

2.2.1 Makro analiza slike

Destrukcija površine uzoraka sumpornog betona i Portland cementnog betona tokom testiranja otpornosti u kiselini prvo je registrovana vizuelnom inspekcijom, a zatim merena korišćenjem programa Image Pro Plus.

Makro analiza slike uzimala je u obzir ukupnu površinu uzorka.

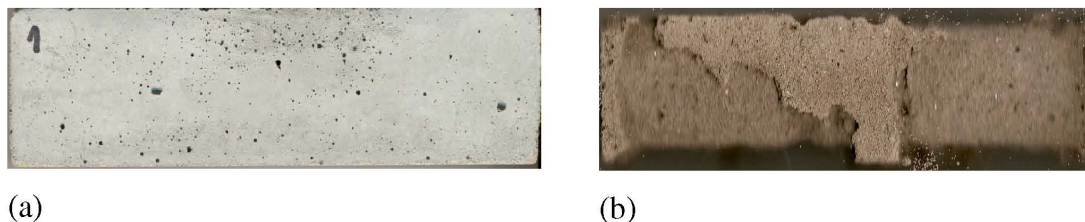
Fotografije uzoraka sumpornog i Portland cementnog betona pre i posle testiranja u kiselini prikazane su na Slikama IV9 i IV10.



Slika IV9. Fotografije uzoraka sumpornog betona za makro analizu slike:

(a) pre testiranja u kiselini; (b) posle 180 dana u kiselini.

Na površinama uzoraka sumpornog betona pre i posle tretmana ne mogu se uočiti razlike. Shodno tome, očekivane su ograničene promene mase i mehaničke čvrstoće.



Slika IV10. Fotografije uzoraka Portland cementnog betona za makro analizu slike:

(a) pre testiranja u kiselini; (b) posle 60 dana u kiselini.

Ozbiljna oštećenja, praćena očiglednim velikim gubitkom mase, mogu se primetiti na uzorcima Portland cementnog betona posle 60 dana tretmana kiselinom. U skladu sa tim, očekivana je potpuna degradacija mehaničkih karakteristika i stoga su testovi prekinuti.

Stepen destrukcije površine definiše se kao odnos oštećene površine (P) i početne neoštećene površine pre testiranja (P_0) [IV13-IV15].

Dijagrami promene stepena destrukcije površine (P/P_0), kao i neoštećene površine (P_{nd}) tokom testiranja u kiselinu uzoraka sumpornog i Portland cementnog betona prikazani su na Slici IV11 [IV16-IV18].

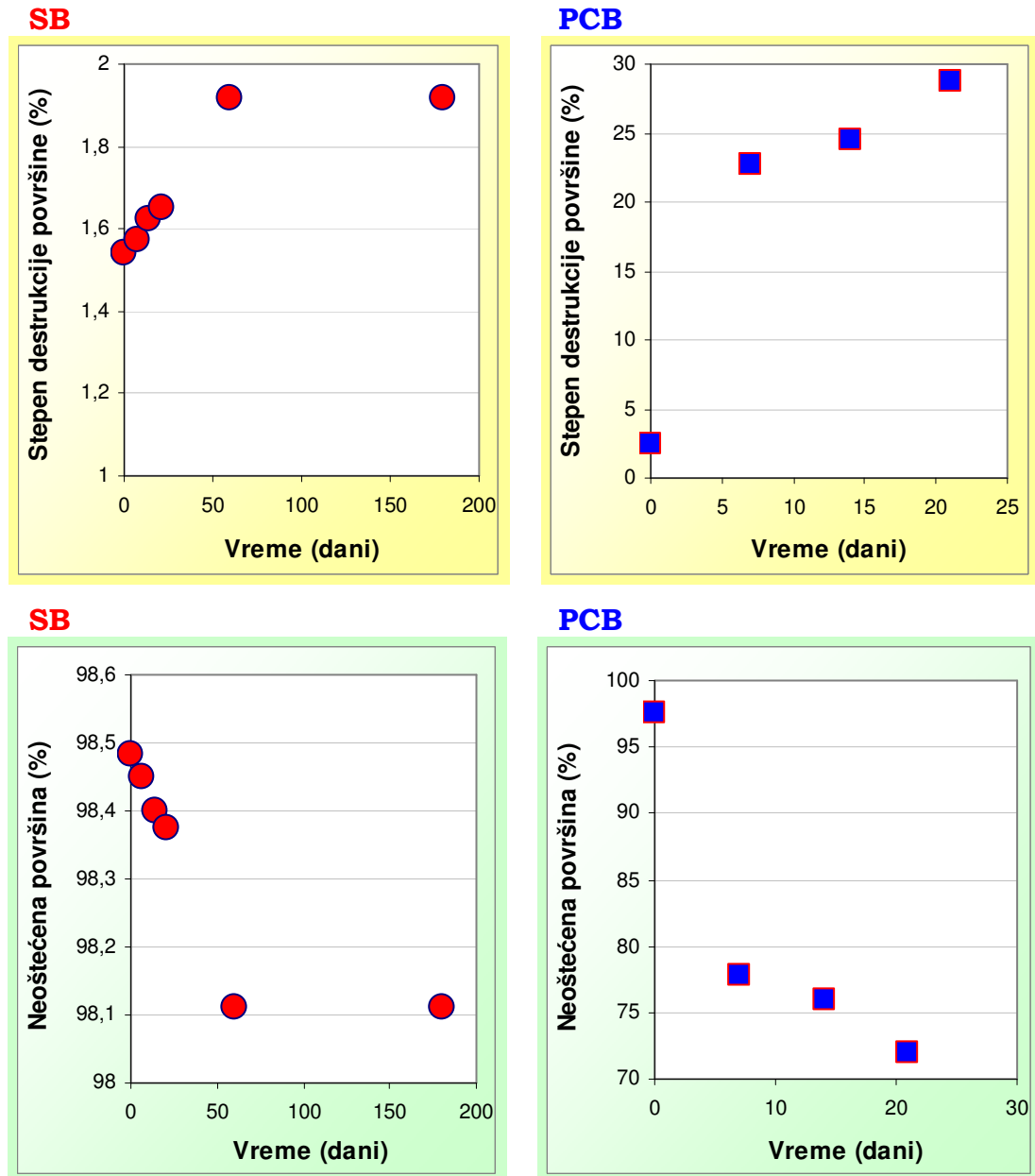
Kao što se vidi na Slici IV11, izvesno oštećenje postojalo je na oba materijala pre testiranja.

Stepen destrukcije površine pre testiranja iznosio je 1,5 % za sumporni beton i rastao je sa vremenom provedenim u kiseljoj sredini. Ova promena je vrlo blaga; vrednost od svega 1,9 % dostignuta je posle 180 dana.

Detektovane površinske promene uzoraka sumpornog betona mogu se dovesti u vezu sa prethodno navedenim rezultatima porasta prividne poroznosti (Slika IV4). Blagi porast prividne poroznosti od 1,38 % do 1,46 % tokom 180 dana tretmana rezultat je prodiranja kiseline ograničenog na površinu i otvorene pore koje nisu bile prekrivene sumporom. Ovo je u skladu sa malim porastom stepena destrukcije površine.

Nasuprot tome, kod Portland cementnog betona promene su bile brze. Njegov stepen destrukcije površine iznosio je 2,5 % pre testiranja i čak 28,7 % posle svega 21 dan kiselinskog tretmana.

Očekivalo se da će destrukcija površine uticati na mehaničke karakteristike tako što će veći stepen destrukcije voditi većem opadanju čvrstoće.



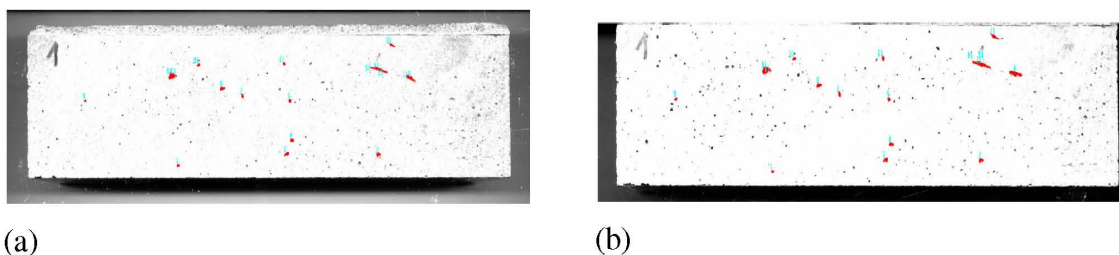
Slika IV11. Stepen destrukcije površine (P/P_0) i neoštećena površina (P_{nd}) u funkciji vremena tretmana sumpornog i Portland cementnog betona.

2.2.2 Mikro analiza slike

Mikro analiza slike uzimala je u razmatranje samo oštećene površine- potencijalna mesta za dalju destrukciju.

Pošto je makro analizom slike utvrđen izuzetno nizak stepen destrukcije, ali su neke oštećene površine detektovane, praćen je uticaj ovih specifičnih, potencijalno inicijalnih površina dalje degradacije tokom testiranja. Analizom fotografije, Slika IV9, devet potencijalno inicijalnih mesta za degradaciju tokom testiranja detektovano je na svakoj od tri ispitivane površine i mikro analiza je primenjena samo na te površine obeležene crvenom bojom. S obzirom da uzorci sumpornog betona nisu pokazali značajan gubitak mase (Slika IV2), kao ni destrukciju površine (Slika IV11), promene površine su ispitivane samo posle 60 dana tretmana. Konačni rezultati dobijeni su statističkom analizom podataka za po tri površine svakog od tri uzorka pre i posle testiranja.

Fotografije uzoraka sumpornog betona sa označenim površinama koje predstavljaju mikroprskotine maksimalnih dimenzija prikazane su na Slici IV12.



Slika IV12. Fotografije uzoraka sumpornog betona za mikro analizu:

(a) pre testiranja; (b) posle 60 dana tretmana kiselinom.

Sledeći parametri praćeni su mikro analizom: površina pora (A) i prećnik pora (maksimalan (D_{\max}), minimalan (D_{\min}) i srednji (D_{sr})).

Rezultati praćenja oznaćenih površina- oštećenja na površini uzoraka sumpornog betona pre testiranja i posle 60 dana tretmana prikazani su u Tabeli IV4.

Tabela IV4. Promena prećnika (maksimalan, minimalan i srednji) i površine pora za obelećene površine uzoraka sumpornog betona posle 60 dana kiselinskog tretmana.

Oznaćena površina	ΔD_{\max} (mm)	ΔD_{\min} (mm)	ΔD_{sr} (mm)	ΔA (mm ²)
1	0,4126	0,0408	0,1626	0,2572
2	0,0514	0,0925	-0,0029	-0,0354
3	-0,0344	0,0450	-0,0995	-0,1702
4	0,1482	-0,0054	0,0086	0,0143
5	-0,0628	-0,0635	-0,0811	-0,1425
6	-0,0639	-0,0082	-0,0514	-0,1165
7	-0,6909	-0,0004	-0,1095	-0,4359
8	-0,0792	-0,1383	-0,1735	-0,5896
9	-0,0677	-0,1803	-0,0774	-0,0878

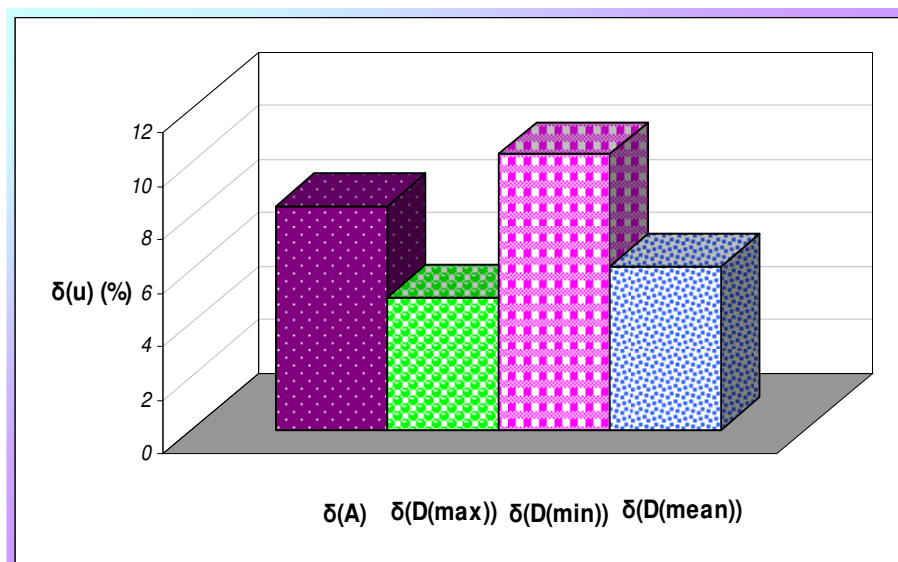
Relativno odstupanje ispitivanih parametara u izraćunato je na osnovu sledeće jednaćine [IV5]:

$$\delta(u) = \frac{ABS(\Delta u)}{u_0} \cdot 100 (\%) \quad (\text{IV5})$$

gde je: $ABS(\Delta u)$ - apsolutna vrednost promene parametra i u_0 - vrednost parametra pre tretmana.

Relativna odstupanja ispitivanih parametara izraćunata su za svaku površinu uzorka. Na osnovu ovih rezultata, dobijene su srednje

vrednosti relativnih odstupanja koje su prikazane dijagramom na Slici IV13.



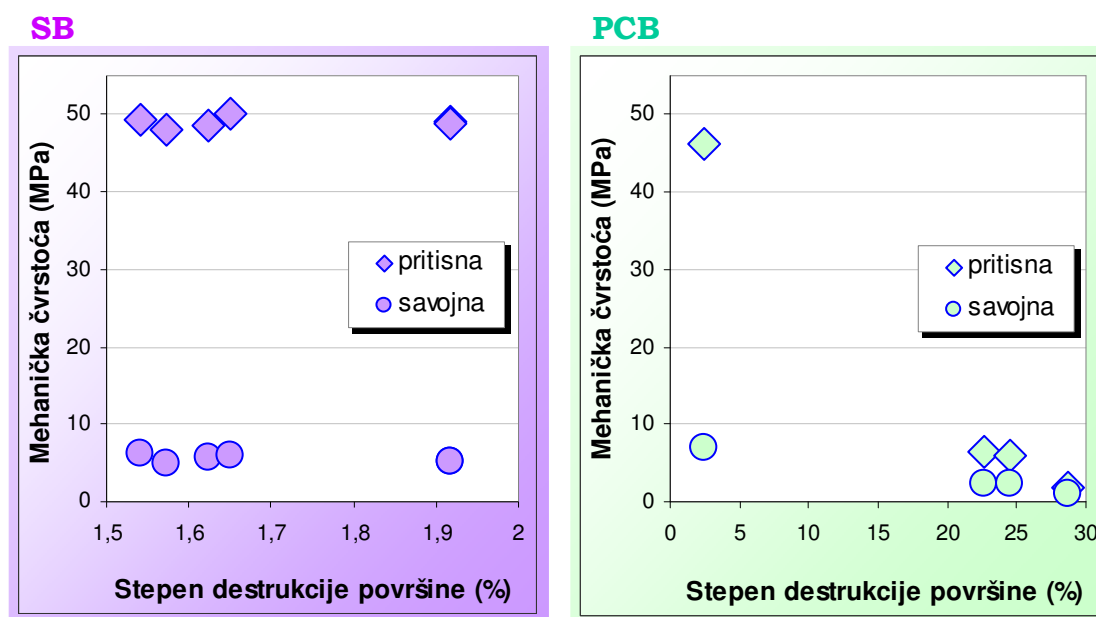
Slika IV13. Srednje vrednosti relativnih odstupanja parametara sumpornog betona.

Rezultati prikazani u Tabeli IV4 i na Slici IV13 potvrdili su rezultate makro analize, s obzirom da oštećene površine sa maksimalnim prečnicima nisu pokazale značajno povećanje posle 60 dana.

Na osnovu rezultata dobijenih mikroanalizom uzoraka sumpornog betona ustanovljeno je da površine izabrane za monitoring nisu pokazale bitne promene kao i da nivo tih promena nije imao značajan uticaj na makro ponašanje uzoraka. Moguće je primeniti mikro analizu u slučajevima gde površine potencijalno sklone daljoj destrukciji mogu da se prate. Uticaj takvih površina na makro ponašanje sumpornog betona može biti predmet daljeg ispitivanja.

2.2.3 Zavisnost mehaničke čvrstoće od stepena destrukcije površine

Rezultati degradacije pritisne i savojne čvrstoće u funkciji stepena destrukcije površine uzoraka sumpornog i Portland cementnog betona prikazani su na Slici IV14.



Slika IV14. Degradacija mehaničke čvrstoće u 10 % HCl u funkciji stepena destrukcije površine uzoraka sumpornog i Portland cementnog betona.

Dobijeni eksperimentalni podaci potvrdili su da degradacija mehaničke čvrstoće zavisi od destrukcije materijala- blaga promena čvrstoće uzoraka sumpornog betona bila je rezultat niskog stepena destrukcije tokom celokupnog vremena testiranja, dok je naglo povećanje stepena destrukcije izazvalo brzi pad čvrstoće uzoraka Portland cementnog betona. Traba naglasiti da se ova razmatranja

odnose na period od 180 dana za sumporni beton, a svega 21 dan za Portland cementni beton.

Ovo se poklapa sa korelacijom između mehaničke čvrstoće i poroznosti, s obzirom da je čvrstoća zavisna od defekata u mikrostrukturi betona i da je poroznost povezana sa kretanjima hemijskih supstanci u i iz betona te stoga utiče na otpornost. Blagi porast poroznosti tokom vremena tretmana u kiselinu rezultovao je blagim padom čvrstoće.

2.2.4 Modelovanje promene mehaničke čvrstoće

Analiza slike uzoraka različitih materijala izloženih različitim uticajima prikazana je u više radova. Dobijeni rezultati i njihova analiza ukazali su da modelovanje degradacije čvrstoće može da se ostvari korišćenjem nekih od parametara koji opadaju za vreme testiranja [IV8-V12,IV14]. U ovom istraživanju učinjen je pokušaj da se iskoriste rezultati makro analize slike (jer uzimaju u obzir ukupnu površinu reprezentativnu za ponašanje uzorka) i stepen destrukcije za modelovanje degradacije mehaničke čvrstoće.

Matematičke korelacije (modeli) za opisivanje promene svojstva materijala predstavljaju veliki izazov i za teorijska i za primenjena istraživanja [IV1,IV19]. Uvek postoji dilema u vezi sa nivoom interakcija pri razmatranju promene izabranog parametra tokom vremena. Sa inženjerske tačke gledišta, dovoljno je istraživanje interakcija ili strukturnih komponenti materijala koje vode ka promenama. Ako se posmatraju betoni i malteri, polazi se od poznate činjenice da je struktura ovih kompozitnih materijala kompleksna i da samim tim kvantifikacija strukture zahteva poseban i jasan analitički pristup. Analitički pristup podrazumeva izbor adekvatnih metoda ispitivanja materijala, ali i metoda analize rezultata u cilju

dobijanja odgovarajućih matematičkih ili fizičkih modela. U osnovi inženjerskog pristupa je postavljanje radnih modela odnosno modela koji u definisanom eksperimentalnom prostoru funkcionalno povezuju ispitivane entitete strukture. Ovi modeli korelišu neki od morfoloških parametara sa određenom karakteristikom materijala.

Opšti oblik radnog modela koji definiše funkciju promene ispitivanog svojstva sa vremenom može se izraziti jednačinom [IV20]:

$$I = f(x_1, \dots, x_n) I_0 \quad (IV19)$$

S teoretskog aspekta, $f(x_i)$ može biti konstanta ili funkcija.

Izbor morfološkog parametra za opisivanje i kvantifikovanje promena je od presudnog značaja za modelovanje. Razmatrajući betone, osim strukturnih morfoloških parametara, moguće je koristiti površinsku poroznost kao parametar koji obezbeđuje kvantifikovanje promena posmatranog svojstva. Prema osnovnim postulatima stereologije, površinska i zapreminska raspodela određenog morfološkog parametra međusobno su jednake u prvoj aproksimaciji [IV21-IV23]. Na osnovu prethodno iznetih činjenica, moguće je doći do modela koji koreliše promenu ispitivanog svojstva sa promenom izabranog parametra. U ovom radu, merene su promene površinske poroznosti sa vremenom i mehaničke čvrstoće betona kao reprezentativog svojstva. Osnovni model prikazan je jednačinom:

$$\sigma_\tau = f(p_p) \cdot \sigma_0 \quad (IV6)$$

gde je: σ_0 - početna mehanička čvrstoća, σ_τ - mehanička čvrstoća u vremenu τ i $f(p_p)$ - funkcija promene svojstva u zavisnosti od površinske poroznosti u vremenu.

Određivanje poroznosti praktično se ostvaruje merenjem ukupne površinske poroznosti izražene kao oštećena površina (P) uz

primenu određene rezolucije. Udeo površinskih pora (X_p) u materijalu definiše se kao odnos ukupne površinske poroznosti (P) i ukupne površine uzorka (A_{tot}), kao što prikazuje jednačina (IV7):

$$X_p = \frac{P}{A_{tot}} \quad (IV7)$$

Očigledno je da uticaj na ispitivano svojstvo raste sa povećanjem ukupne površine pora.

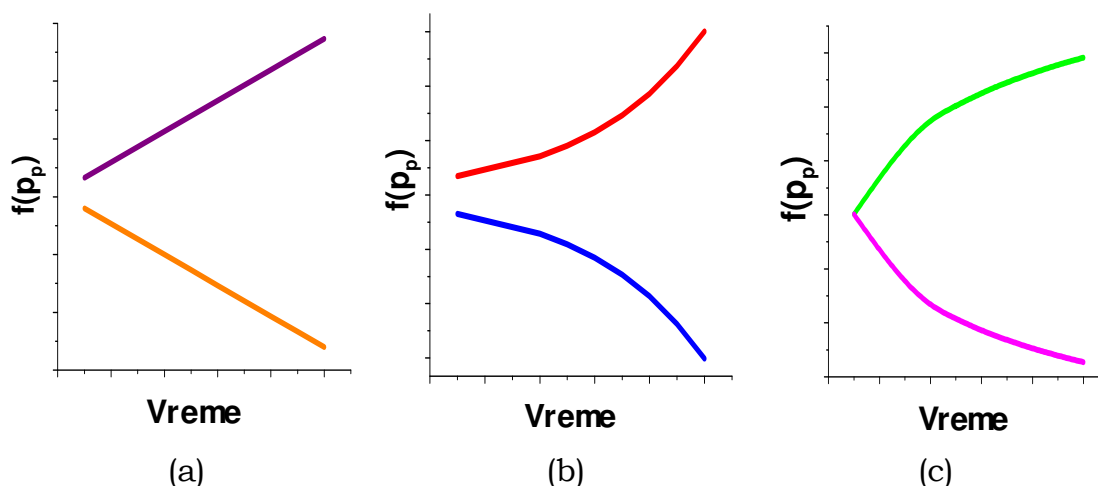
Teorijski, moguća su tri različita slučaja.

Prvi i najjednostavniji slučaj je kada je $f(p_p)$ linearna funkcija; to vodi ka determinističkom modelu, koji je kod kompozitnih, kompleksnih materijala veoma redak.

U drugom slučaju, udeo pora posle dostignute određene vrednosti više nema uticaja na ispitivano svojstvo. Drugim rečima, dalje povećanje ukupne površine pora rezultuje minimalnim, zanemarljivim promenama ispitivanog svojstva. Ovde se radi o eksponencijalnoj zavisnosti.

U trećem slučaju, povećanje udela pora ima značajan uticaj na ispitivano svojstvo i posle neke kritične vrednosti, uticaj površine pora na promenu svojstva materijala postaje "katastrofalan". Ovde je reč o stepenoj zavisnosti. Stepennost n uslovno može da bude konstanta materijala koja predstavlja kvalitet materijala, drugim rečima njegov vek trajanja.

Teorijski slučajevi funkcije promene površinske poroznosti tokom vremena grafički su prikazani na Slici IV15.



Slika IV15. Teorijske funkcije promene površinske poroznosti sa vremenom:

- (a) linearna funkcija; (b) eksponencijalna funkcija;
(c) stepena funkcija.

Za definisanje korelacije između površine pora i mehaničke čvrstoće kao ispitivanog svojstva, može se uzeti udeo pora ili površina koja nije zauzeta porama (jednačina IV8):

$$P_{nd} = A_{tot} - P = A_{tot} (1 - X_p) \quad (IV8)$$

Što se tiče modela, na osnovu rezultata analize slike, predložen je sledeći izraz za degradaciju mehaničke čvrstoće [jednačina IV9]:

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{P_{nd}}{100} \right)^n \quad (IV9)$$

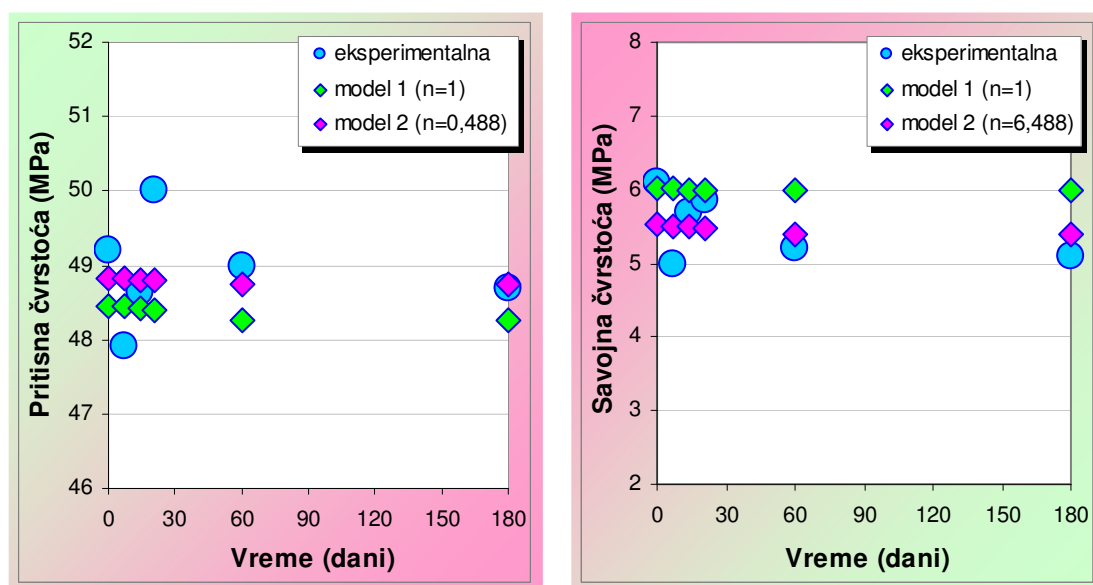
gde je: σ - predviđena vrednost mehaničke čvrstoće, σ_0 - mehanička čvrstoća pre testiranja u kiselinu, P_{nd} - neoštećena površina tokom testiranja (%) i n - konstanta materijala. S obzirom da je promena

površinske poroznosti, $\left(\frac{P_{nd}}{100}\right)^n$, stepena funkcija, očigledno je da je i predloženi model takođe stepena funkcija.

U ovom istraživanju, korišćene su različite vrednosti n .

Tokom cele analize, preporučena vrednost konstante n prema modelu 1 iznosila je 1. Model 2 uveden je kao modifikacija modela 1 da bi se ostvarilo bolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima.

Rezultati degradacije mehaničke čvrstoće sumpornog betona izračunati primenom jednačine IV9 i dobijeni eksperimentalnim putem prikazani su na Slici IV16.



Slika IV16. Poređenje rezultata modelovanja mehaničke čvrstoće sa eksperimentalnim vrednostima za sumporni beton.

Modelovanje pritisne čvrstoće sumpornog betona prema modelu 1, sa konstantom $n=1$, zasnovano isključivo na neoštećenoj površini, dalo je vrednosti bliske eksperimentalno dobijenima.

U prethodnim radovima, modelovanje degradacije čvrstoće zasnovano na rezultatima nedestruktivnih metoda testiranja dalo je veoma dobre rezultate za vatrostalne materijale izložene termošoku [IV7-IV10].

U skladu sa prethodnim istraživanjima, prema modelu 2 vrednost konstante $n=0,488$. Rezultati pritisne čvrstoće prema modelu 2 bili su bliži eksperimentalnim vrednostima u poređenju sa modelom 1.

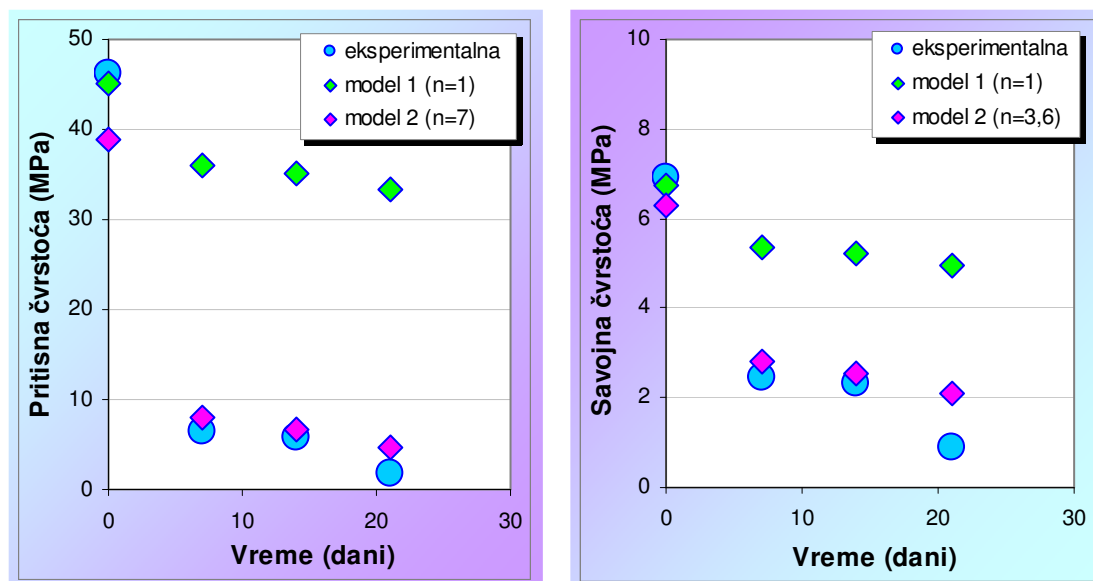
Modelovanje savojne čvrstoće za sumporni beton prema modelu 1 ($n=1$) dalo je slične rezultate kao i modelovanje pritisne čvrstoće, ali sa većom razlikom u odnosu na eksperimentalne vrednosti.

Prema modelu 2, izabrana vrednost konstante n iznosila je 0,488. Ovaj model omogućio je bolje slaganje za duže vreme tretmana, što je relevantnije. Veća vrednost konstante n podrazumevala je bržu degradaciju savojne čvrstoće.

Na osnovu eksperimentalnih rezultata i predloženih modela za degradaciju čvrstoće sumpornog betona može se zaključiti da degradacija mehaničke čvrstoće nije bila značajna i da je savojna čvrstoća bila osetljivija na uticaj 10 % HCl u odnosu na pritisnu čvrstoću.

Rezultati degradacije mehaničke čvrstoće Portland cementnog betona izračunati korišćenjem jednačine IV9 i eksperimentalno dobijeni prikazani su na Slici IV17.

Kao što je i očekivano, uzorci Portland cementnog betona bili su osetljiviji na dejstvo 10 % HCl. Zbog toga modelovanje pritisne čvrstoće korišćenjem modela 1 ($n = 1$) nije dalo vrednosti bliske eksperimentalnim.



Slika IV17. Poređenje rezultata modelovanja mehaničke čvrstoće sa eksperimentalnim rezultatima za Portland cementni beton.

Prema modelu 2, predložena vrednost konstante n iznosila je 7. Ovaj modifikovani model obezbedio je bolje slaganje sa eksperimentalnim vrednostima. Visoka vrednost konstante n ukazala je da je degradacija pritisne čvrstoće bila brza.

Modelovanje savojne čvrstoće kao i dobijene eksperimentalne vrednosti pokazali su veoma značajnu osetljivost Portland cementnog betona na dejstvo 10 % HCl. Model 1 sa $n=1$ nije dao rezultate bliske eksperimentalnim vrednostima.

Prema modelu 2, preporučena vrednost konstante n iznosila je 3,6. Rezultati dobijeni na osnovu modela 2 bili su bliski eksperimentalnim. Ova niža vrednost konstante n u poređenju sa vrednošću 7 za pritisnu čvrstoću pokazala je da degradacija savojne čvrstoće nije bila tako brza kao degradacija pritisne.

Odstupanje izračunatih vrednosti pritisne, a naročito savojne čvrstoće od eksperimentalnih u trećoj nedelji perioda ispitivanja

ukazuje na to da stanje površine ne odražava na adekvatan način stanje u celoj zapremini materijala, pa tako i model baziran na površinskom oštećenju gubi na tačnosti.

Na osnovu eksperimentalnih rezultata i predloženih modela degradacije čvrstoće Portland cementnog betona može se zaključiti da je degradacija mehaničke čvrstoće bila značajna kao i da je pritisna čvrstoća bila osetljivija na dejstvo 10 % HCl u odnosu na savojnu.

Da bi se došlo do fizičkog značenja konstante n , korisno je matematičku formu modela [jednačina IV9] prikazati kao logaritamsku [jednačina IV10] [IV20]:

$$\log \sigma = \log \sigma_0 + n \log \frac{P_{nd}}{100} \quad (\text{IV10})$$

gde je: $\log \sigma_0$ - konstanta, a n - gradijent, odnosno brzina promene mehaničke čvrstoće zavisana od neoštećene površine tokom testiranja (P_{nd}). Pokazano je da gradijent, odnosno brzina promene pritisne čvrstoće, ima vrednost 0,488 za sumporni beton, dok za Portland cementni beton ta vrednost iznosi 7, što je skoro 15 puta više. To znači da sumpor usporava degradaciju materijala i na taj način produžava njegov vek trajanja. Ove brzine promena pritisne čvrstoće u skladu su sa eksperimentalno dobijenim rezultatima. Gradijent, odnosno brzina promena savojne čvrstoće ima vrednost 6,488 za sumporni beton, dok za Portland cementni beton ta vrednost iznosi 3,6, što je skoro dva puta manje. Međutim, snimci uzoraka (Slika IV9), kao i dijagram koji prikazuje stepen destrukcije površine (Slika IV11) potvrđuju da je sumporni beton bio postojan posle 180 dana kiselinskog tretmana za razliku od Portland cementnog betona koji je bio ozbiljno degradiran posle 60 dana. U skladu sa tim, realno je pretpostaviti da sumpor potpomaže jačanje strukture materijala. Evidentna je poboljšana otpornost u odnosu na degradaciju pritisne

čvrstoće i povećana brzina degradacije savojne čvrstoće kao i značajno produžen vek trajanja sumpornog betona u poređenju sa Portland cementnim betonom.

Uzimajući u obzir da su vrednosti brzine degradacije pritisne i savojne čvrstoće međusobno različite, do objašnjenja se može doći ako se brzine degradacije izraze po jedinici vremena tretmana. U tom slučaju, brzina promene pritisne čvrstoće sumpornog betona iznosi 0,0027 MPa/dan, a brzina promene savojne čvrstoće 0,0360 MPa/dan. Za Portland cementni beton, brzina promene pritisne čvrstoće iznosi 0,3333 MPa/dan, a brzina promene savojne čvrstoće 0,1714 MPa/dan. Na ovaj način dobijen je kvantitativni indikator kvaliteta materijala koji dokazuje da je sumporni beton boljeg kvaliteta u poređenju sa referentnim Portland cementnim betonom.

Poređenjem rezultata modelovanja degradacije mehaničke čvrstoće u ovom istraživanju sa prethodnim istraživanjima [IV7-IV11,IV14], može se zaključiti da različite nedestruktivne metode mogu da se koriste za predviđanje ponašanja materijala izloženih različitim uticajima.

2.2.5 Zaključak rezultata analize slike površine uzoraka snimljenih digitalnom kamerom

Uzorci sumpornog betona nisu pokazali znake razaranja već samo ograničen gubitak mehaničke čvrstoće i mase posle čak 180 dana tretmana hlorovodoničnom kiselinom, za razliku od uzoraka Portland cementnog betona koji su ove znake pokazali već posle 21 dan.

Makro analiza slike pokazala je veoma nizak stepen destrukcije sumpornog betona, dok je mikro analiza ukazala da detektovana

mesta defekata nisu pretrpela značajne promene, odnosno nivo tih promena nije bitno uticao na makro ponašanje materijala.

Prema makro analizi slike, stepen destrukcije Portland cementnog betona bio je veoma visok.

U skladu sa izloženim rezultatima, makro i mikro analiza slike mogu da budu odlično sredstvo za monitoring stepena destrukcije betona i predviđanje ponašanja uzoraka tokom testova otpornosti. Analiza slike površine uzorka je pouzdana i brza nedestruktivna metoda za procenu oštećenja materijala.

Na osnovu dobijenih rezultata analize slike, prikazan je model za predviđanje degradacije mehaničke čvrstoće betona tokom testiranja otpornosti. Slaganje izračunatih i eksperimentalnih vrednosti potvrdilo je prihvatljivost datog modela.

Analiza eksperimentalnih rezultata promene čvrstoće, kao i prikazani modeli, ukazali su na činjenicu da je degradacija mehaničke čvrstoće sumpornog betona bila zanemarljiva i da je savojna čvrstoća bila osetljivija na dejstvo 10 % HCl u poređenju sa pritiskom. Nasuprot tome, degradacija mehaničke čvrstoće Portland cementnog betona bila je brza (posle svega 21 dan uočene su značajne promene), a pritisna čvrstoća bila je osetljivija na dejstvo upotrebljene kiseline u poređenju sa savojnom.

Dokazano je da je vremenki gradijent degradacije strukture indikator veka trajanja materijala. Vremenski gradijent izveden je na osnovu modela u kome konstanta n predstavlja indikator promene svojstava u odnosu na nivo destrukcije površine, tačnije u odnosu na neoštećenu površinu (P_{nd}). Vremenski gradijent je koristan za kvantifikaciju veka trajanja materijala, odnosno za poređenje različitih materijala i njihove postojanosti. Stoga prikazani model predstavlja dobru osnovu za predviđanje veka trajanja materijala.

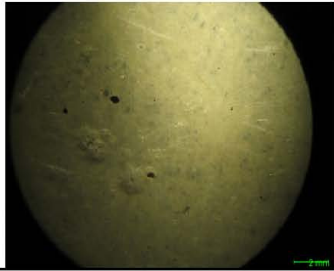
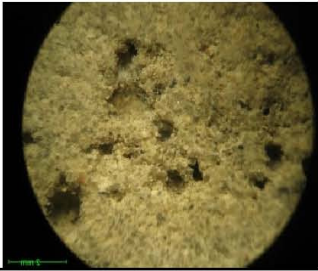



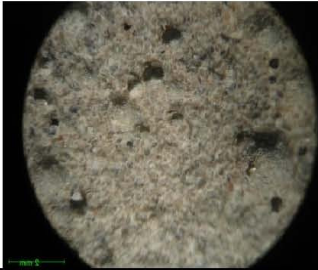




2.3 Analiza slike površine i unutrašnjosti uzoraka snimljenih stereomikroskopom

Prethodna analiza odnosila se na celokupnu površinu uzorka da bi se omogućila pouzdana procena ponašanja materijala na osnovu stepena destrukcije površine. U cilju analiziranja zapreminskih promena, odnosno praćenja stepena destrukcije unutrašnjosti, kao i verifikacije rezultata mikro analize slike površine uzoraka snimljenih digitalnom kamerom, analiza slike dalje je primenjena na snimke kriški dobijene stereomikroskopom.

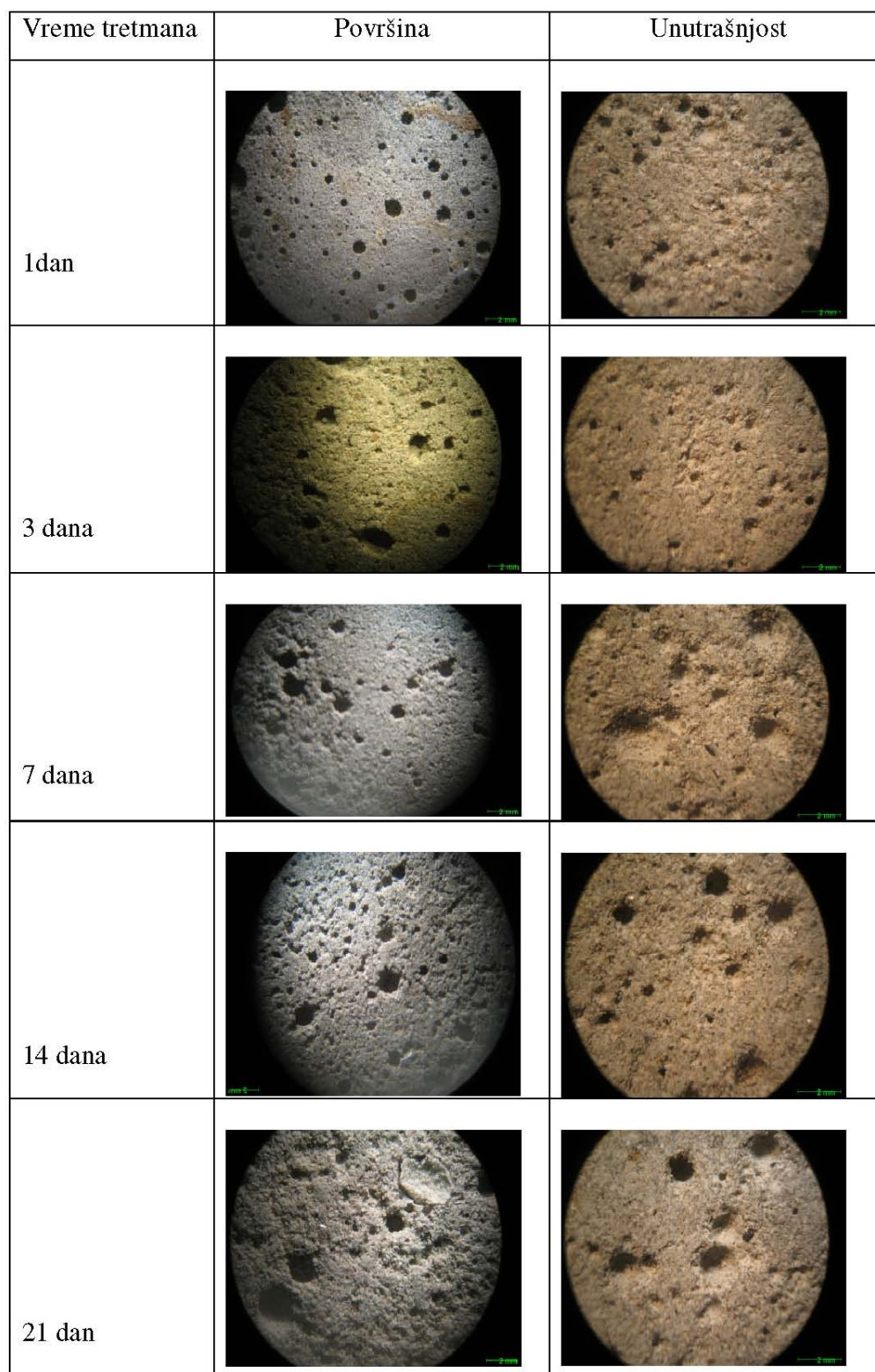
2.3.1 Makro analiza slike

Destrukcija površine i unutrašnjosti uzoraka sumpornog i Portland cementnog betona snimljenih stereomikroskopom tokom testiranja otpornosti u kiselini i u ovom slučaju merena je korišćenjem programa Image Pro Plus.

Stereomikroskopski snimci, koji su služili za analizu površina i unutrašnjosti uzoraka sumpornog i Portland cementnog betona posle određenog broja dana tretmana kiselinom, prikazani su na Slikama IV18 i IV19.

Vreme tretmana	Površina	Unutrašnjost
7 dana		
14 dana		
21 dan		
60 dana		
180 dana		

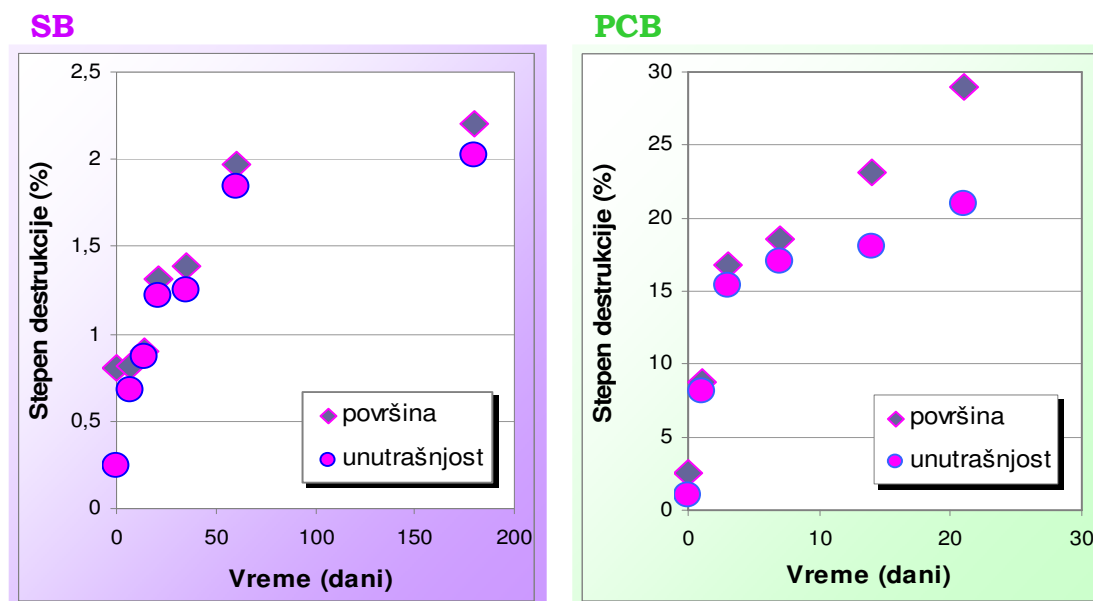
Slika IV18. Snimci uzoraka SB dobijeni stereomikroskopom.



Slika IV19. Snimci uzoraka PCB dobijeni stereo mikroskopom.

Stepen destrukcije definisan je na isti način, kao odnos oštećene površine (P) i početne neoštećene površine pre testiranja (P_0).

Dijagram koji prikazuje stepen destrukcije površine i unutrašnjosti tokom testiranja u kiselinu uzoraka sumpornog i Portland cementnog betona prikazan je na Slici IV20.

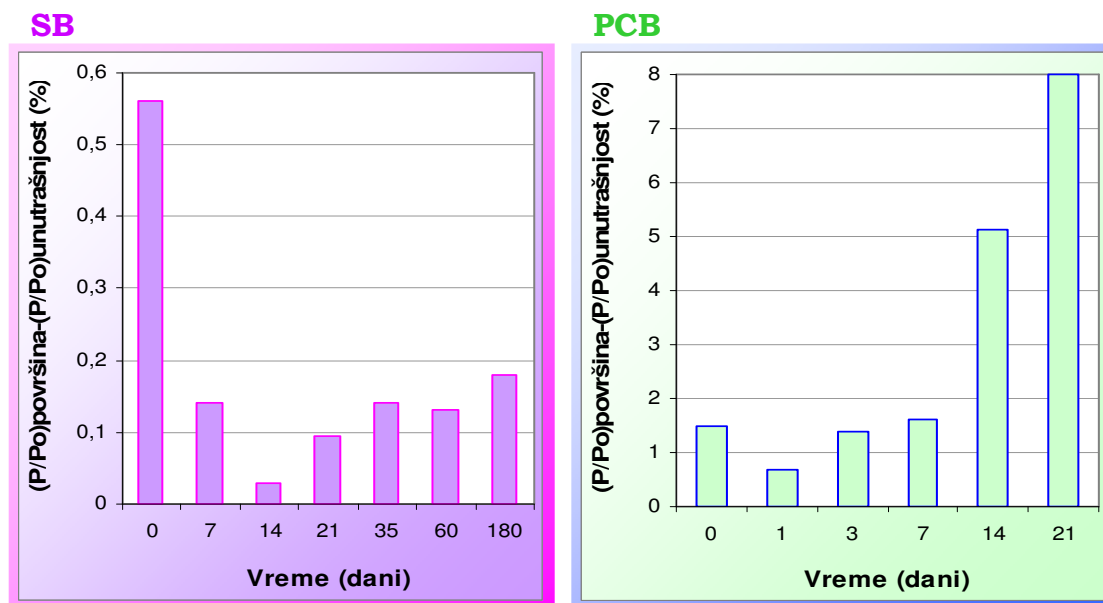


Slika IV20. Stepen destrukcije površine i unutrašnjosti sumpornog i Portland cementnog betona u funkciji vremena tretmana.

Poređenjem prikazanih rezultata stepena destrukcije površine sa rezultatima dobijenim na osnovu snimaka digitalnom kamerom (Slika IV11), može se zaključiti da su vrednosti približne.

Sa Slike IV20 evidentno je da je za oba materijala tokom celog vremenskog perioda stepen destrukcije površine veći u odnosu na unutrašnjost što je logično imajući u vidu da je površina izloženija dejstvu agensa, odnosno da odatle počinje razaranje.

Na Slici IV21 prikazane su razlike između stepena destrukcije površine i unutrašnjosti uzoraka sumpornog i Portland cementnog betona tokom kiselinog tretmana.



Slika IV21. Razlike između stepena destrukcije površine i unutrašnjosti sumpornog i Portland cementnog betona tokom vremena tretmana.

Na Slici IV21 uočavaju se dva suprotna trenda. Kod sumpornog betona razlika između stepena destrukcije površine i unutrašnjosti sa vremenom opada uz postojanje minimalne vrednosti za vreme tretmana od 14 dana. Ovaj izraziti minimum mogao bi da ukazuje na kompaktiranje materijala po celoj zapremini pod dejstvom agensa. Kod Portland cementnog betona najmanja razlika između stepena destrukcije površine i unutrašnjosti javlja se u početnom periodu tretmana, posle samo 1 dan, da bi nadalje nastavila da raste čak do 8 %. Najveća vrednost razlike kod sumpornog betona iznosi svega 0,56 % i odnosi se na netretirane uzorke.

2.3.2 Mikro analiza slike

U cilju provere prethodno prikazanih rezultata mikro analize slike (poglavlje IV2.2.2), ista analiza primenjena je na snimke površina uzoraka sumpornog betona dobijenih stereomikroskopom.

Praćeni su isti parametri i rezultati su prikazani u Tabeli IV5.

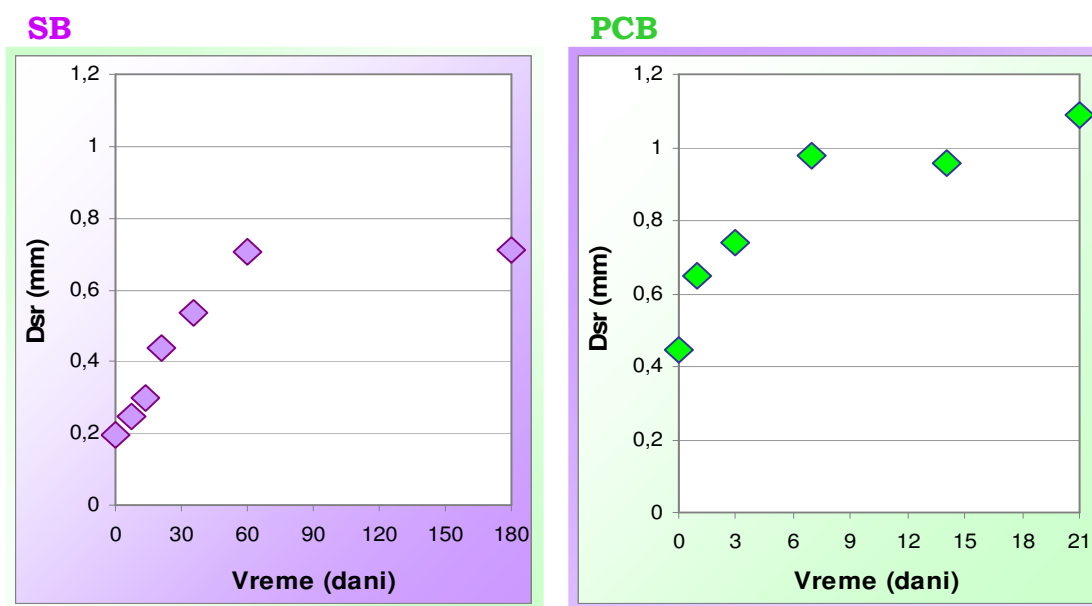
Tabela IV5. Promena prečnika (maksimalan, minimalan i srednji) i površine pora posle 60 dana u rastvoru kiseline na osnovu stereomikroskopskih snimaka površina uzoraka sumpornog betona.

Označena površina	ΔD_{\max} (mm)	ΔD_{\min} (mm)	ΔD_{sr} (mm)	ΔA (mm ²)
1	0,7047	0,3348	0,3699	0,1074
2	0,5160	0,1575	0,3585	0,1009
3	0,2437	0,3464	-0,1028	0,0083
4	0,3578	0,2205	0,1373	0,0148
5	0,2560	0,2520	0,0040	1,2759
6	0,4160	0,2520	0,1640	0,0211
7	0,3853	0,1890	0,1964	0,0303
8	0,4209	0,2004	0,2205	0,0382
9	0,3840	0,2022	0,1818	0,0259
10	0,4048	0,1999	0,2049	0,0330
11	0,9302	0,1988	0,7314	0,4199
12	0,5130	0,2070	0,3060	0,0735
13	0,4480	0,1896	0,2584	0,0524
14	0,3534	0,1988	0,1547	0,0188
15	0,2880	0,1369	0,1511	0,0179

Analizom dobijenih vrednosti dokazano je da posmatrane površine nisu pretrpele značajne promene. Sličnost dobijenih

vrednosti sa vrednostima datim u Tabeli IV4 omogućila je potvrdu da su početni principi bili ispravni i da analiza slike ukupne površine uzorka obezbeđuje pouzdane informacije o promenama na površini.

Na Slici IV22 prikazane su vrednosti srednjeg prečnika oštećenja površine tokom vremena tretmana uzoraka sumpornog i Portland cementnog betona.

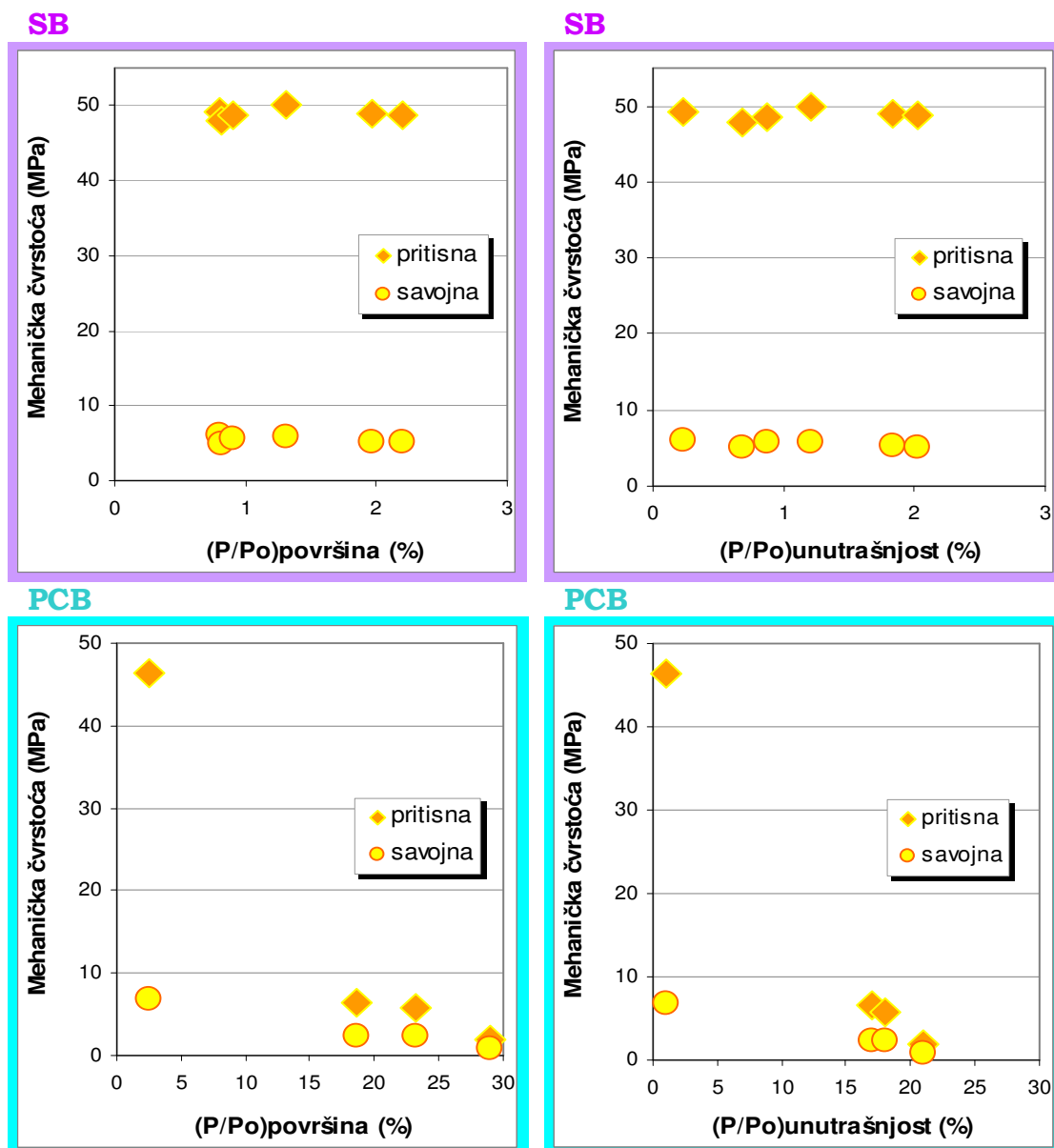


Slika IV22. Srednji prečnik oštećenja uzoraka sumpornog i Portland cementnog betona tokom testiranja.

Ranije je pokazano da je tokom testiranja uzoraka oba materijala broj defekata rastao. Kao što se vidi sa Slike IV22 rastao je i prečnik oštećenih površina. Tokom prvih 60 dana, srednji prečnik oštećenja kod uzoraka sumpornog betona porastao je od 0,2 do 0,7 mm. Posle tog perioda nije bilo značajnijih promena- izmerene vrednosti srednjeg prečnika oštećenja kretale su se oko 0,7 mm do kraja ispitivanja. Za razliku od sumpornog betona, srednji prečnik oštećenja kod uzoraka Portland cementnog betona rastao je tokom celog perioda, ali mnogo brže i više- od blizu 0,5 mm za samo 21 dan porastao je na skoro 1,1 mm.

2.3.3 Zavisnost mehaničke čvrstoće od stepena destrukcije površine i unutrašnjosti

Rezultati degradacije pritisne i savojne čvrstoće u funkciji stepena destrukcije površine i unutrašnjosti uzoraka sumpornog i Portland cementnog betona prikazani su na Slici IV23.



Slika IV23. Degradacija mehaničke čvrstoće u 10 % HCl u funkciji stepena destrukcije površine i unutrašnjosti uzoraka sumpornog i Portland cementnog betona.

Sa Slike IV23 vidi se da mali porast stepena destrukcije površine ili unutrašnjosti sumpornog betona tokom celog perioda testiranja dovodi do neznatnog pada mehaničke čvrstoće. Isto tako, veliki porast stepena destrukcije Portland cementnog betona uslovio je nagli pad mehaničke čvrstoće. Slična zavisnost dobijena je za promenu mehaničke čvrstoće oba materijala u funkciji stepena oštećenja površine na osnovu analize snimaka dobijenih digitalnom kamerom.

2.3.4 Zaključak rezultata analize slike površine i unutrašnjosti uzoraka snimljenih stereomikroskopom

Stepen destrukcije površine sumpornog i Portland cementnog betona veći je u odnosu na unutrašnjost tokom celog vremenskog perioda ispitivanja, a s obzirom na činjenicu da je površina izloženija dejstvu agensa, odnosno da odatle počinje razaranje, takav rezultat je očekivan. Razlika između stepena destrukcije površine i unutrašnjosti uzoraka sumpornog betona najveća je na početku ispitivanja, a kod Portland cementnog betona na kraju, dakle posle 21 dan tretmana.

Stepen destrukcije površine dobijen na osnovu snimaka stereomikroskopom, približno je isti kao i stepen destrukcije površine dobijen na osnovu snimaka digitalnom kamerom.

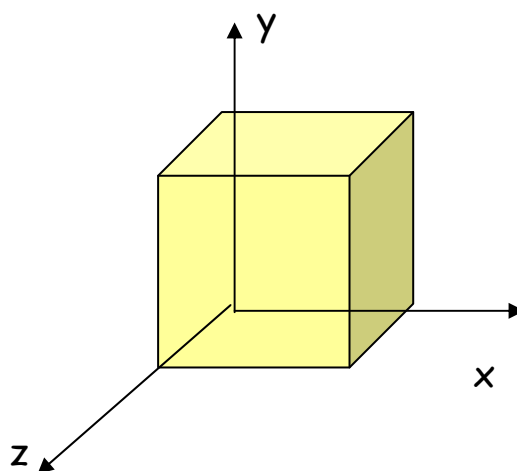
Mikro analiza slike primenjena na snimke dobijene stereomikroskopom verifikovala je rezultate mikro analize slike primenjene na snimke digitalnom kamerom.

2.4 Ultrazvučna merenja

2.4.1 Promene brzine ultrazvuka i dinamičkog Jungovog modula elastičnosti

Dosadašnja istraživanja pokazala su da ultrazvučni talas (puls) putuje manjom brzinom kroz materijale veće poroznosti i manje gustine, odnosno da ovakvi materijali imaju niže vrednosti dinamičkog Jungovog modula elastičnosti i pokazuju lošija elastična svojstva [IV24,IV25]. Kada se materijal podvrgne dejstvu agensa ubrzane destrukcije ili naglim promenama temperature, dolazi do nukleacije (stvaranja) mikroprskotina i njihovog rasta, usled čega se smanjuje brzina ultrazvučnog talasa pri prolasku kroz materijal. Pored toga, kao rezultat stvaranja i rasta prskotina javlja se gubitak čvrstoće i elastičnosti, odnosno sveopšta degradacija materijala, pa se razvoj oštećenja materijala može direktno pratiti merenjem nekog mehaničkog svojstva. U okviru teze korišćena je metoda merenja brzine ultrazvuka kojom su praćene promene nastale u unutrašnjosti materijala. S obzirom da na brzinu ultrazvučnog talasa utiču poroznost, gustina i elastična svojstva materijala, merenjem brzine prostiranja ultrazvučnog signala direktno je praćen razvoj oštećenja uzoraka tokom tretmana. Preciznije, promena brzine ultrazvuka je pokazatelj dešavanja unutar uzoraka betona tokom tretmana, tako što omogućava detekciju stvaranja i rasta kritičnih prskotina od mikro do makro nivoa u transverzalnom pravcu koje vode ka oštećenjima i pucanju. Kod betona se može očekivati da matriks bolje propušta ultrazvučne talase od krupnozrnih agregata. Pored toga, na granici zrno agregata- matriks može doći do disperzije ultrazvučnog talasa i do opadanja njegove brzine [IV25].

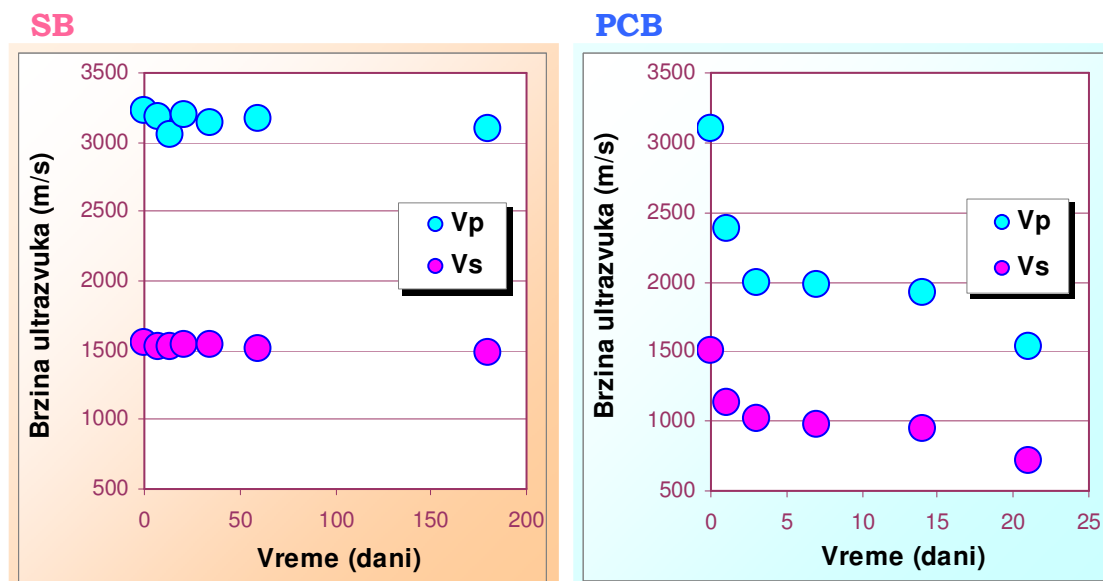
U cilju dobijanja podataka o zapreminskim, strukturnim promjenama u sumpornom betonu, kao i referentnom, Portland cementnom betonu, podvrgnutim dejstvu kiseline, urađena je analiza ultrazvukom na osnovu merenja brzina prostiranja ultrazvučnog signala (longitudinalnog i transverzalnog) u sva tri pravca kao što je prikazano na Slici IV24.



Slika IV24. Šema uzorka sa pravcima ultrazvučnih merenja.

Promene srednjih vrednosti ultrazvučnih brzina longitudinalnih i transverzalnih talasa u zavisnosti od vremena kiselinskog tretmana uzoraka sumpornog i Portland cementnog betona prikazane su na Slici IV25.

Sa Slike IV25 vidi se da brzina prostiranja ultrazvuka kod oba materijala opada sa vremenom trajanja tretmana. Smanjenje brzine prostiranja ultrazvučnih talasa ukazuje na povećanje poroznosti materijala. Kod sumpornog betona razlike u brzini nisu značajne, što znači da ni porast poroznosti nije veliki. Uzorci Portland cementnog betona pokazali su veliki pad brzine koji je posebno izražen tokom prvih 7 dana tretmana, a to znači da je i porast poroznosti veliki.

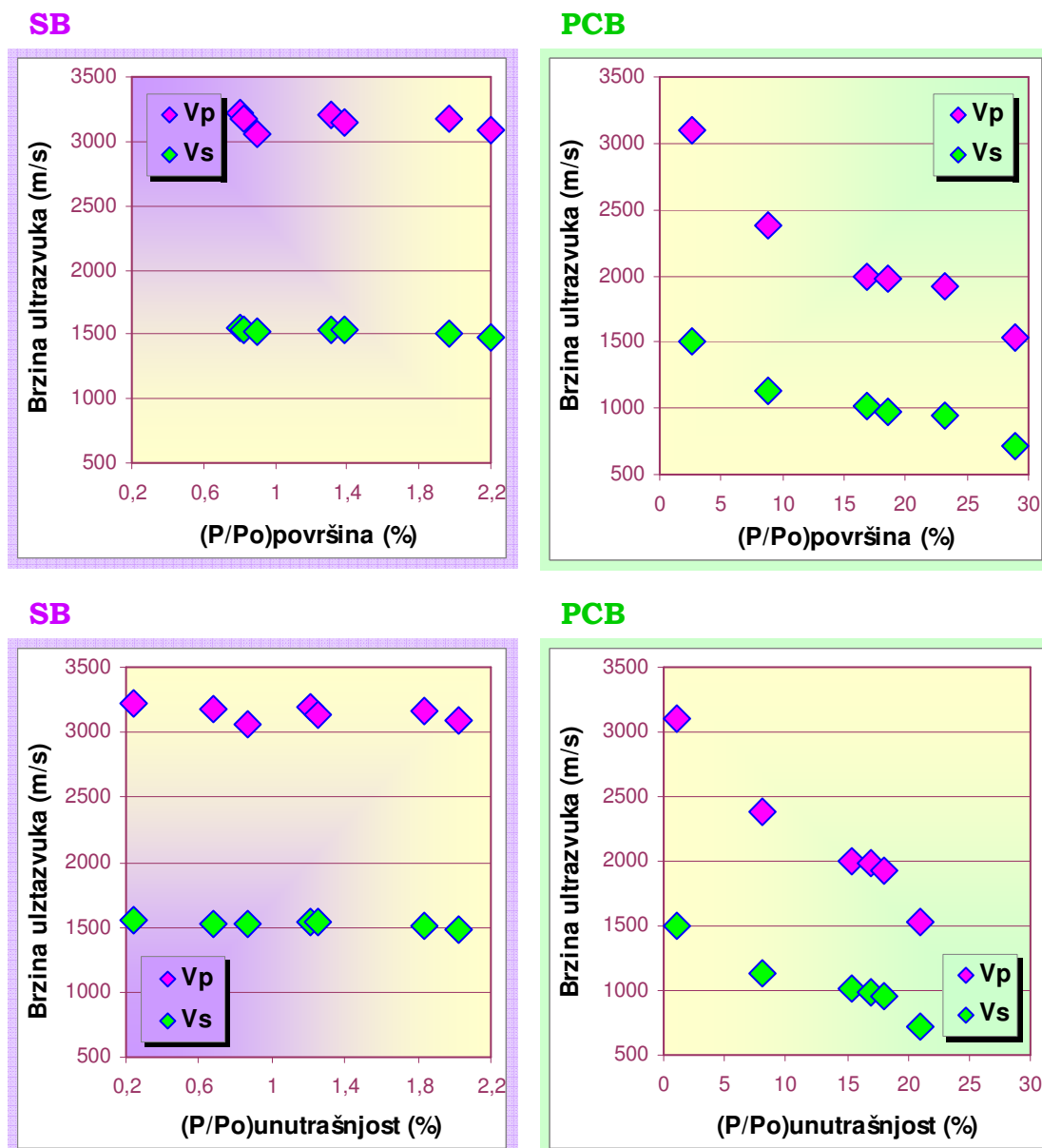


Slika IV25. Promene srednjih vrednosti V_p i V_s tokom tretmana uzoraka sumpornog i Portland cementnog betona.

Osim sa vremenom tretmana, promene brzina ultrazvuka mogu se korelisati i sa stepenom destrukcije površine i unutrašnjosti uzorka, što je prikazano na Slici IV26.

Na Slici IV26, u svim slučajevima uočava se trend opadanja ultrazvučne brzine tokom tretmana. Dobijene vrednosti izmerenih ultrazvučnih brzina iznad 1000 m/s ukazuju da postoji određena poroznost uzorka.

Mala promena brzine ultrazvuka uzoraka sumpornog betona pokazuje da je materijal veoma stabilan tokom ispitivanja. Ovo navodi na zaključak da broj stvorenih prskotina i njihov rast neće voditi brzoj degradaciji čvrstoće i značajnom smanjenju modula elastičnosti. Nasuprot tome, velika promena brzine ultrazvuka uzoraka Portland cementnog betona tokom relativno kratkog vremena tretmana pokazuje da je materijal veoma nestabilan što upućuje na zaključak da će broj stvorenih prskotina i njihov rast voditi brzoj degradaciji čvrstoće i značajnom smanjenju modula elastičnosti.

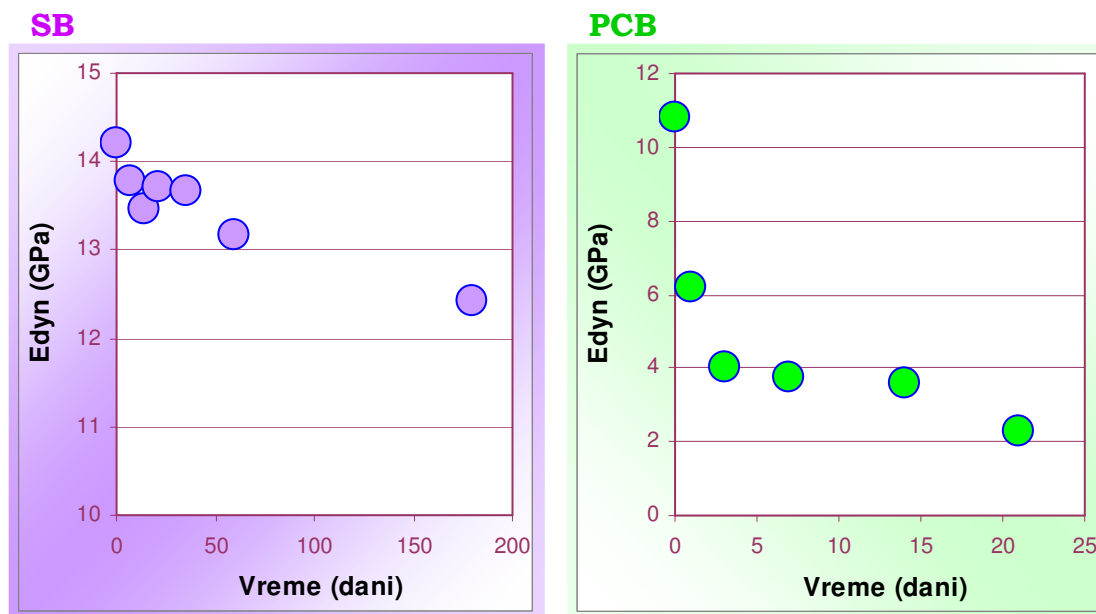


Slika IV26. Promene srednjih vrednosti V_p i V_s u zavisnosti od stepena destrukcije površine i unutrašnjosti sumpornog i Portland cementnog betona.

Dinamički Jungov modul elastičnosti izračunat je na osnovu izraza:

$$E_{dyn} = V_p^2 \gamma \frac{(1 + \mu_{dyn})(1 - 2\mu_{dyn})}{1 - \mu_{dyn}} \quad [\text{Pa}] \quad (\text{IV11})$$

Dobijene vrednosti dinamičkog Jungovog modula elastičnosti u funkciji vremena tretmana date su na Slici IV27.



Slika IV27. Promena dinamičkog Jungovog modula elastičnosti u funkciji vremena tretmana uzoraka sumpornog i Portland cementnog betona.

Rezultati prikazani na Slici IV27 potvrđuju da sa povećanjem vremena tretmana ispitivanih materijala dolazi do manjeg ili većeg smanjenja modula elastičnosti.

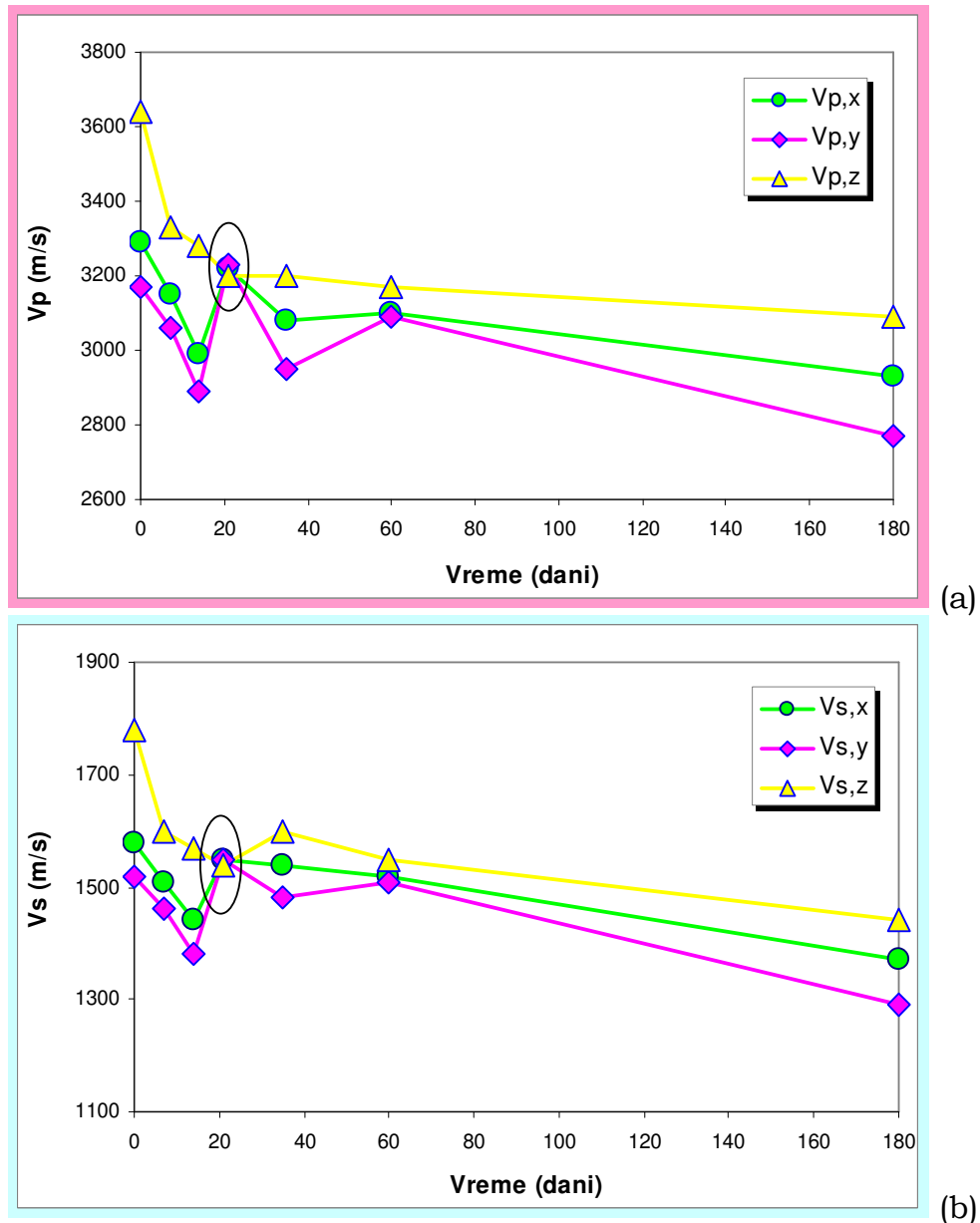
2.4.2 Analiza homogenosti

Pored toga što se rezultati merenja mogu koristiti za praćenje ponašanja i promena elastičnih svojstava betona podvrgnutog dejstvu kiseline, moguća je i analiza homogenosti materijala.

Osnova istraživanja bila je analiza brzina u pravcima ispitivanja. Ukoliko se radi o homogenom uzorku u sva tri pravca bi trebalo da dolazi do minimalne disipacije- razlike brzina tokom vremena tretmana. Ukoliko dolazi do promena u pravcima ispitivanja, to je pokazatelj promena u materijalu pod dejstvom agensa ubrzane destrukcije.

Promene ultrazvučnih brzina longitudinalnih i transverzalnih talasa u sva tri pravca merenja (x , y , z) uzoraka sumpornog betona prikazane su na Slici IV28.

Na osnovu Slike IV28 zaključuje se da su trendovi promena longitudinalnih i transverzalnih brzina međusobno usaglašeni tokom celog perioda ispitivanja. Osim toga, u toku tretmana najmanje vrednosti imaju brzine po y pravcu, a najveće po z pravcu osim za vreme od 21 dan. Najveća vrednost promene brzina je za z pravac, s tim što su promene po x i y pravcu međusobno vrlo bliske. Na osnovu uočljivih razlika u vrednostima brzina prostiranja ultrazvučnih talasa po pravcima merenja (x , y , z) primećuje se da su početni, netretirani uzorci sumpornog betona nehomogeni. To važi i za uzorke posle 180 dana tretmana. Međutim, pošto su razlike između najvećih i najmanjih longitudinalnih odnosno transverzalnih brzina početnih uzoraka veće u odnosu na krajnje, jasno je da su netretirani uzorci nehomogeniji u odnosu na uzorke tretirane 180 dana.

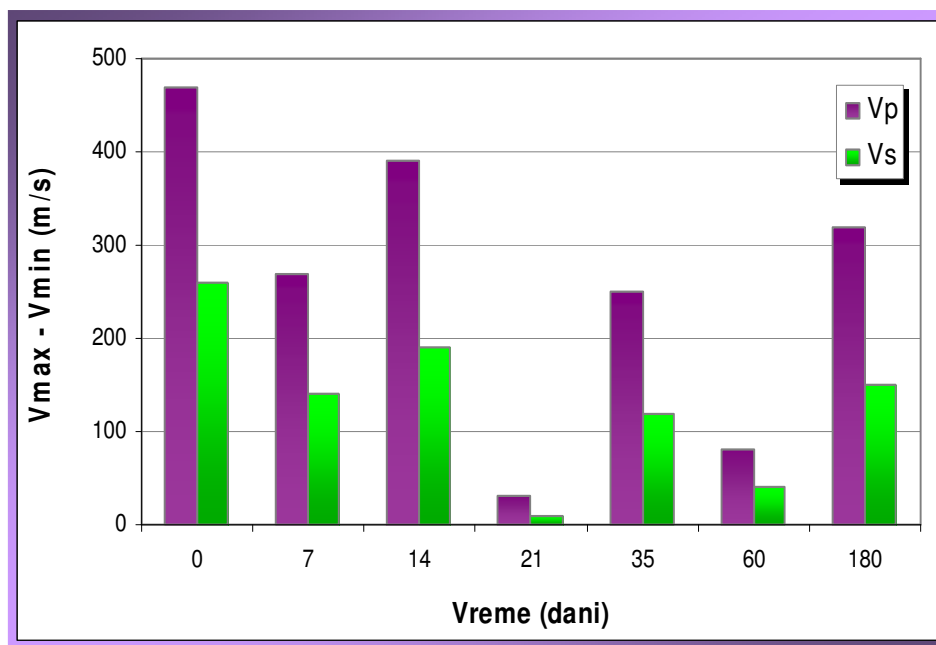


Slika IV28. Promena brzine prostiranja:
 (a) longitudinalnih i (b) transverzalnih
 ultrazvučnih talasa

u tri pravca tokom tretmana uzoraka sumpornog betona.

Navedena razmatranja u saglasnosti su sa prethodno konstatovanim većim razlikama između stepena destrukcije površine i unutrašnjosti netretiranih uzoraka u odnosu na uzorke tretirane 180 dana (Slika IV21). Pravi uvid u razlike između najveće i najmanje

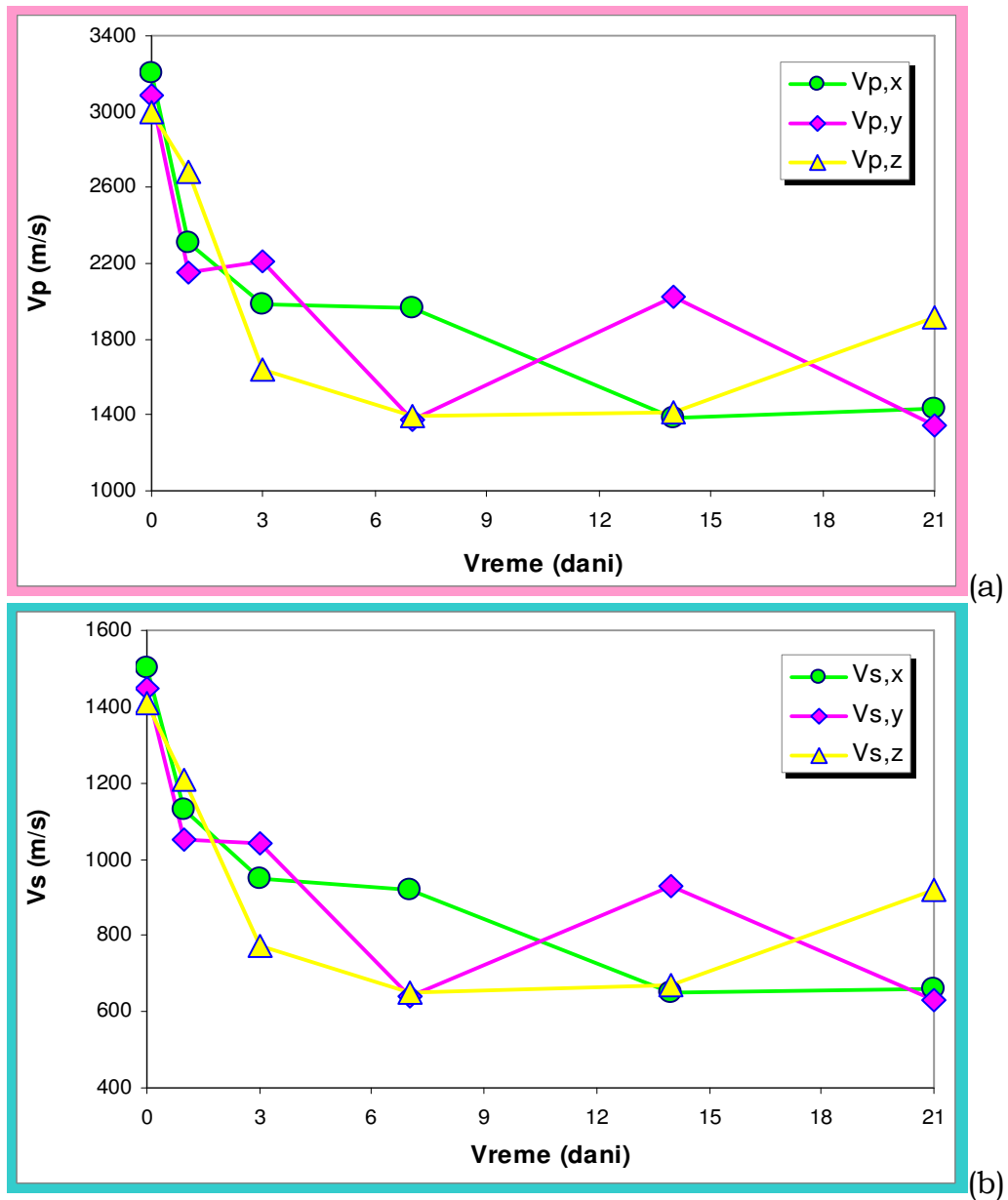
vrednosti brzine tokom vremena tretmana može se dobiti njihovim uporednim prikazivanjem na dijagramu, Slika IV29.



Slika IV29. Razlike između najveće i najmanje vrednosti ultrazvučne brzine tokom vremena tretmana uzoraka sumpornog betona.

Primetne su ciklične promene homogenosti, pri čemu su najnehomogeniji netretirani uzorci. Očigledno je da je posle vremena tretmana od 14 dana homogenost naglo porasla i dostigla maksimum za vreme od 21 dan. S obzirom da su za vreme od 21 dan razlike između najveće i najmanje brzine zanemarljive, uslovno se može smatrati da je materijal tada homogen. Treba naglasiti da je pritisna čvrstoća uzoraka tretiranih 21 dan bila najveća (50,01 MPa), kao i da je savojna čvrstoća zabeležila porast (Slika IV7) što se može protumačiti postignutom homogenošću. U svakom slučaju, sve uočene promene homogenosti kao i povećana homogenost uzoraka posle 180 dana tretmana u odnosu na netretirane uzorke mogu se smatrati posledicom rearanžiranja strukture usled dejstva kiseline.

Promene ultrazvučnih brzina longitudinalnih i transverzalnih talasa u sva tri pravca merenja (x , y , z) uzoraka Portland cementnog betona prikazane su na Slici IV30.

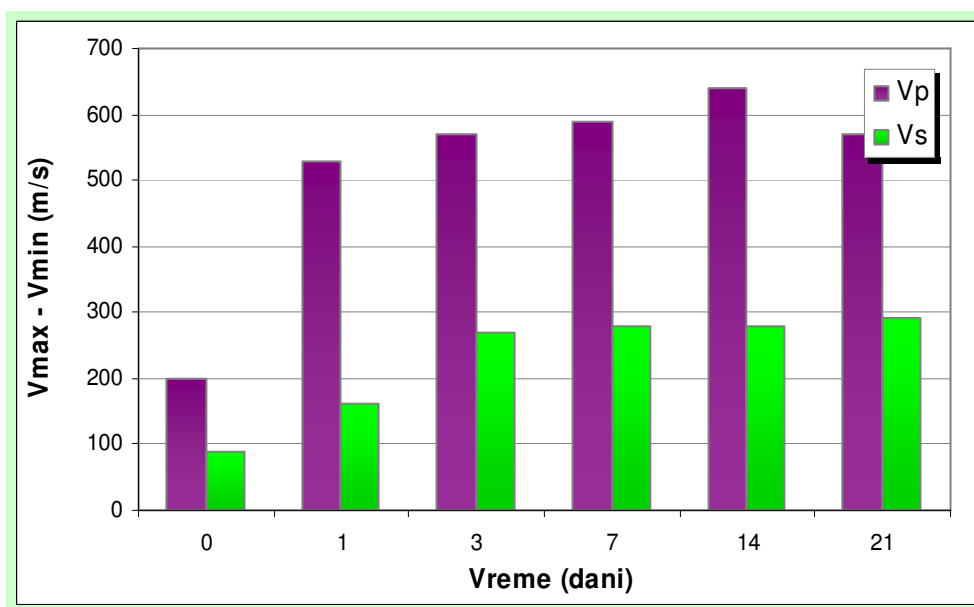


Slika IV30. Promena brzine prostiranja:
 (a) longitudinalnih i (b) transverzalnih
 ultrazvučnih talasa u tri pravca tokom tretmana
 uzoraka Portland cementnog betona.

Sa Slike IV30 zaključuje se da su trendovi promena longitudinalnih i transverzalnih brzina međusobno usaglašeni tokom celog perioda ispitivanja. Najmanja vrednost promene brzina je za z pravac, s tim što su promene po x i y pravcu međusobno vrlo bliske. Postoje razlike u vrednostima brzina prostiranja ultrazvučnih talasa po pravcima merenja (x , y , z). S obzirom da su razlike između najvećih i najmanjih longitudinalnih odnosno transverzalnih brzina početnih uzoraka znatno manje u odnosu na krajnje, jasno je da su netretirani uzorci homogeniji u odnosu na uzorke posle završenog tretmana, što je suprotno od sumpornog betona.

Ovo je u saglasnosti sa prethodno konstatovanim manjim razlikama između stepena destrukcije površine i unutrašnjosti netretiranih uzoraka u odnosu na uzorke tretirane 21 dan (Slika IV21).

Razlike između najvećih i najmanjih vrednosti longitudinalnih odnosno transverzalnih brzina tokom vremena tretmana prikazane su na dijagramu, Slika IV31.



Slika IV31. Razlike između najveće i najmanje vrednosti ultrazvučne brzine tokom vremena tretmana uzoraka Portland cementnog betona.

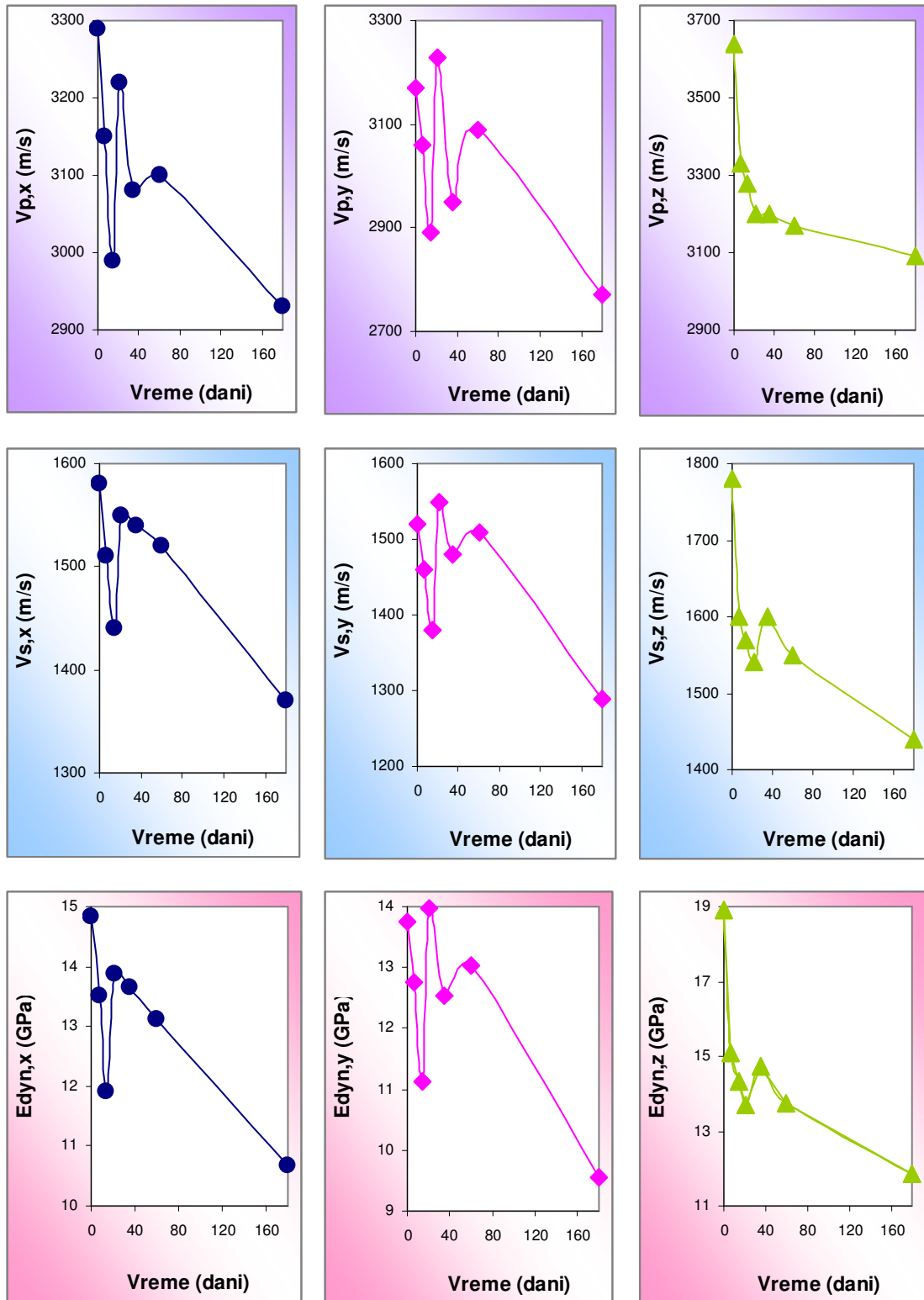
Na Slici IV31 uočava se da razlike rastu tokom tretmana zaključno sa vremenom od 14 dana, što znači da u tom periodu homogenost opada. Posle 14 dana dolazi do manjeg porasta homogenosti. Može se zaključiti da su uočene promene homogenosti tokom tretmana, kao i smanjena homogenost uzoraka posle 21 dan tretmana u odnosu na netretirane uzorke posledica evidentne degradacije materijala usled dejstva kiseline.

Do zaključaka o promenama homogenosti materijala može se doći i analizom gradijenata promena ultrazvučnih brzina i korespondentnog svojstva, dinamičkog Jungovog modula elastičnosti.

Na Slici IV32 uporedno su prikazane promene V_p , V_s kao i E_{dyn} uzoraka sumpornog betona tokom vremena za pravce x , y i z .

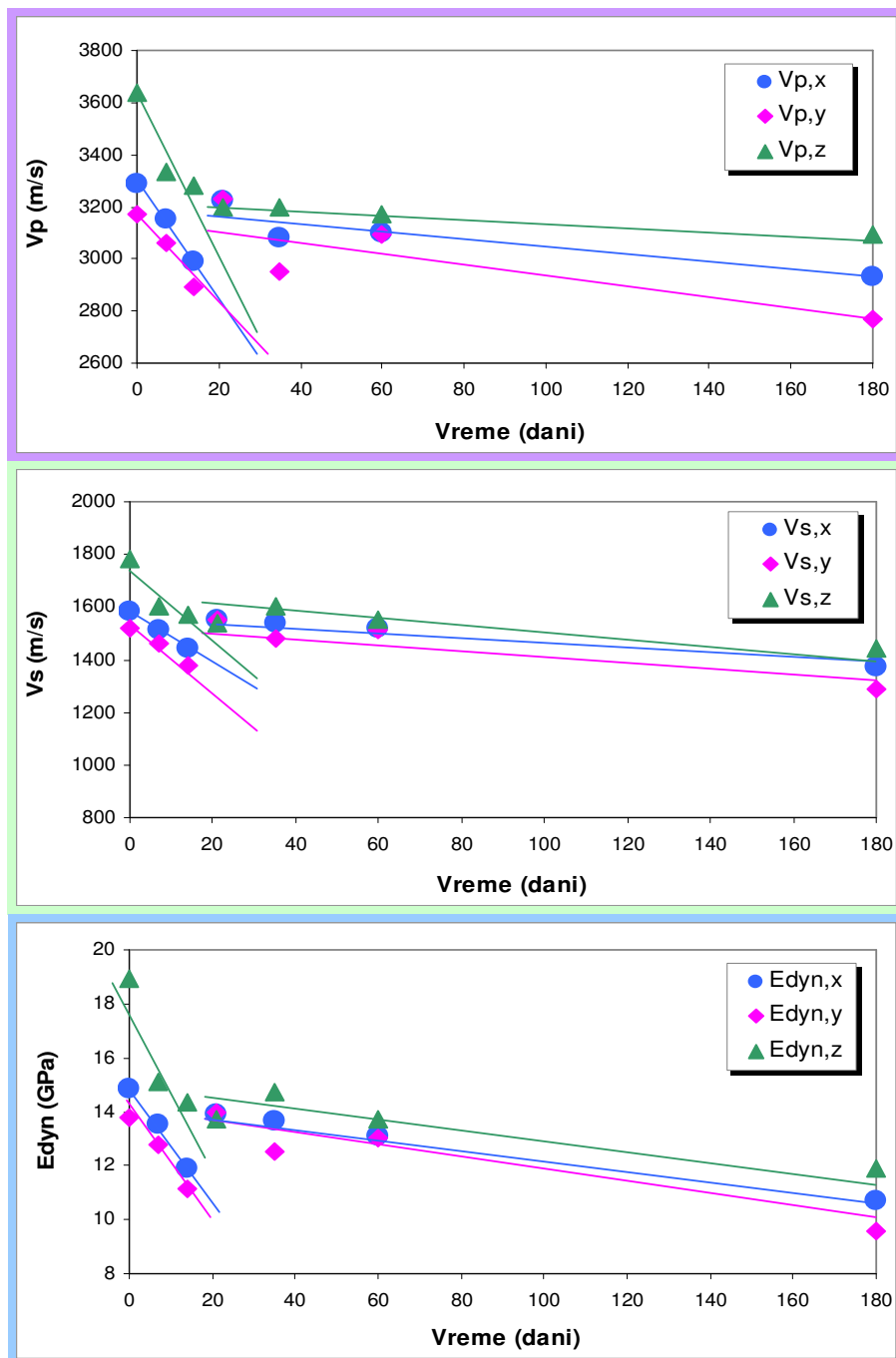
Sa Slike IV32 vidi se da za pravce x i y postoji slična promena brzina V_p i V_s kao i E_{dyn} tokom vremena, dok je za pravac z promena potpuno drukčija. Ono što je najvažnije za analizu promena jeste da se na svim prikazanim graficima jasno izdvajaju dva vremenska intervala: prvi od 0-14 dana, a drugi od 21-180 dana.

U prvom intervalu (0-14 dana) uočavaju se relativno veliki gradijenti, odnosno brzine promena posmatranih merenih veličina, odnosno izračunate veličine u svim pravcima. Posle 21 dan u svim pravcima dolazi do smanjenja brzina promena.



Slika IV32. Promene V_p , V_s i E_{dyn} uzoraka sumpornog betona tokom vremena za pravce x , y i z .

Grafički uporedni prikaz gradijenata promena ultrazvučnih brzina i dinamičkog Jungovog modula elastičnosti po pravcima merenja i vremenskim intervalima dat je na Slici IV33.



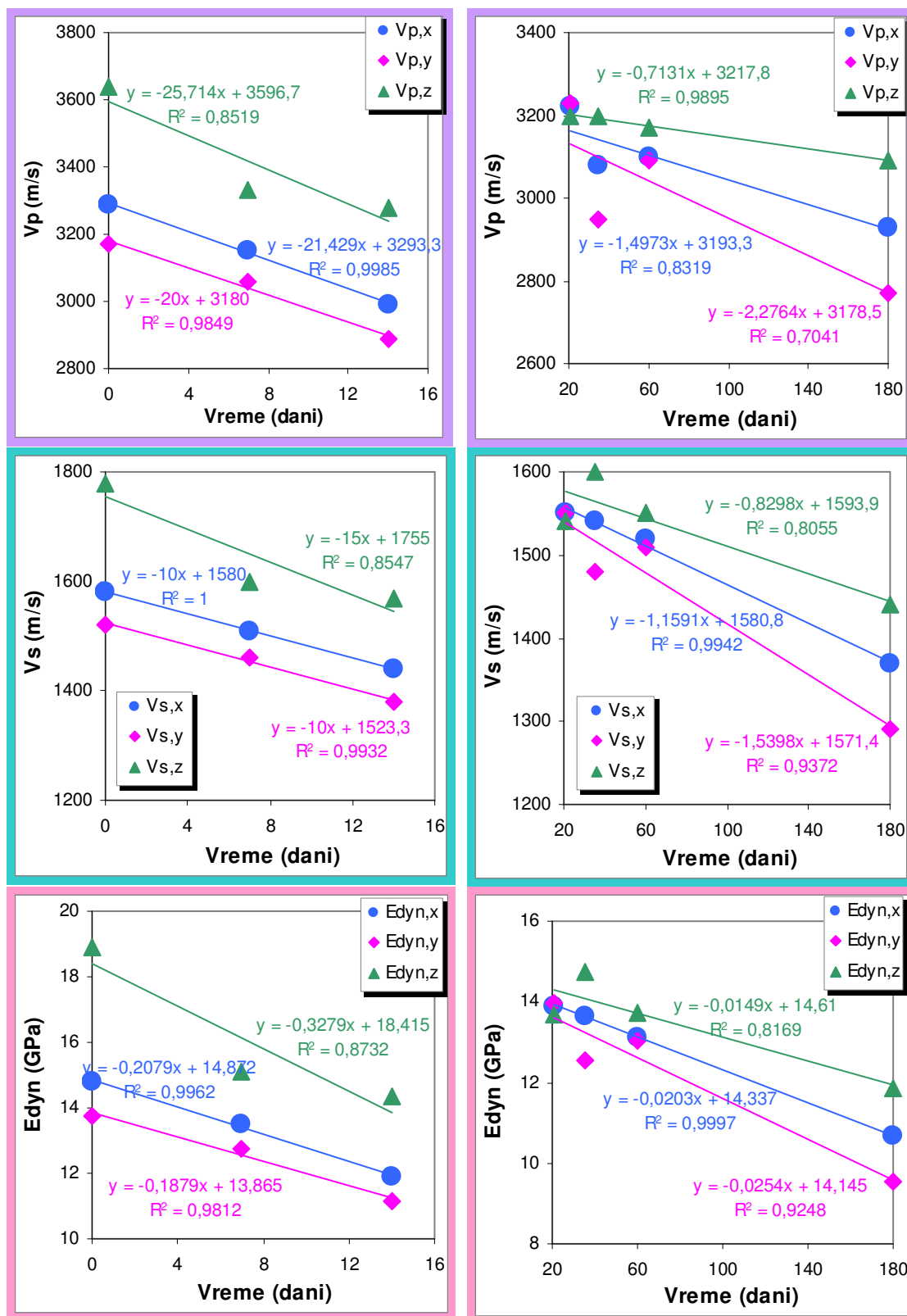
Slika IV33. Gradijenti promena V_p , V_s i E_{dyn} po pravcima merenja i po vremenskim intervalima.

Na taj način eksplicitno je dokazano da materijal tokom tretmana u periodu između 14. i 21. dana prolazi kroz kvalitativnu promenu i menja odgovarajuća morfološka ili strukturna svojstva.

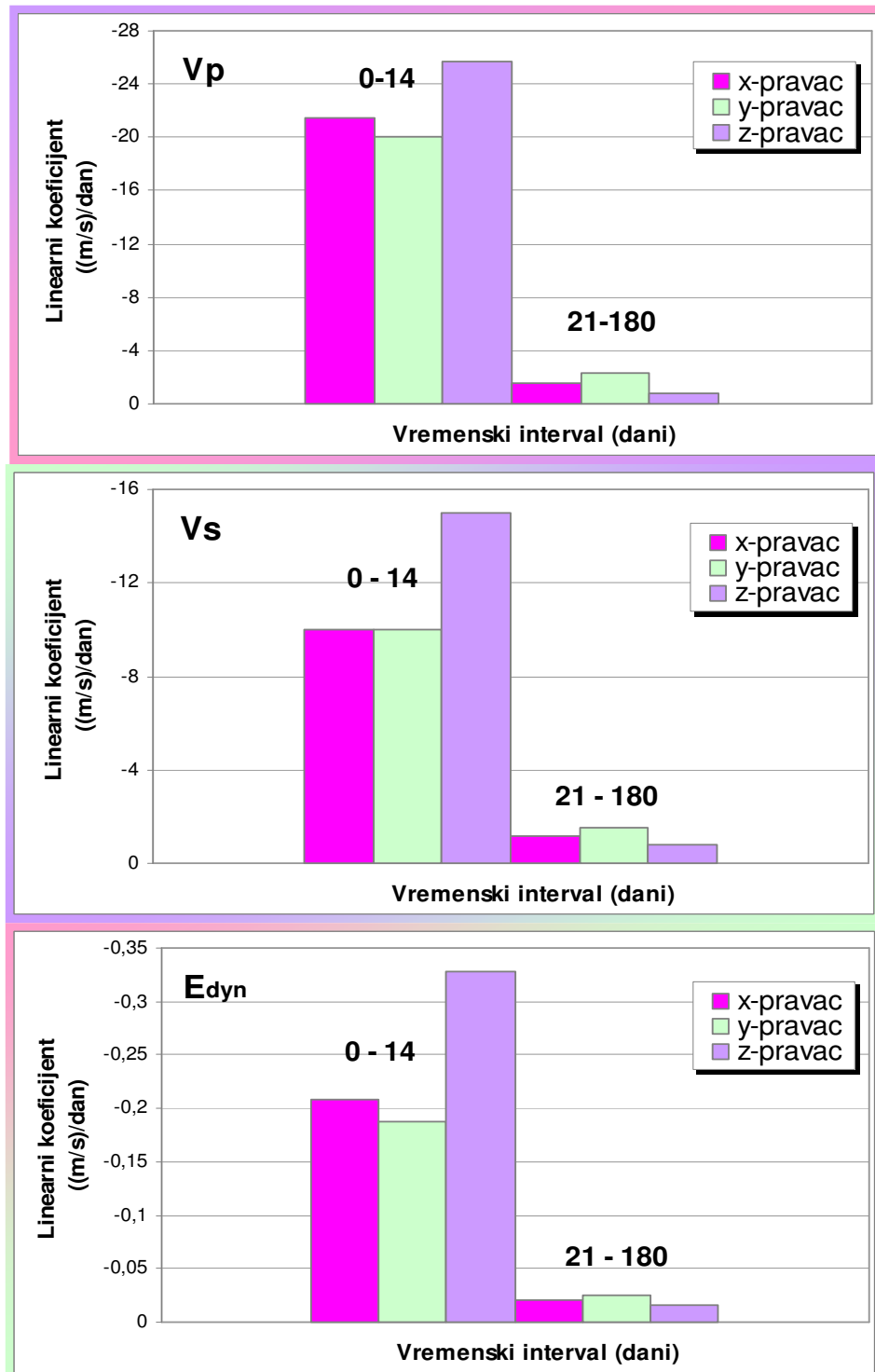
Da bi se izvršila kvantifikacija promena gradijenata urađeno je linearno modelovanje promene brzina V_p i V_s , kao i E_{dyn} po pravcima x , y i z u pomenutim vremenskim intervalima tretmana (Slika IV34).

Na osnovu toga izračunati su linearni koeficijenti promena V_p , V_s i E_{dyn} i njihove vrednosti za date vremenske intervale prikazane su na Slici IV35.

I na osnovu vrednosti linearnih koeficijenata, Slika IV35, očigledno je da su brzine promena V_p , V_s i E_{dyn} različite u datim vremenskim intervalima. Posmatrano po pravcima merenja, slične brzine promene posmatranih veličina vide se u dva pravca (x , y), dok se u pravcu z značajnije razlikuju. Ovakva situacija ukazuje da postoji nehomogenost uzorka koja se na neki način smanjuje dejstvom agensa tokom vremena. Razlike u gradijentima promena ultrazvučnih brzina, kao i korespondentnog svojstva, Jungovog modula elastičnosti, između uočenih intervala ukazuju da dolazi do "preloma" u ponašanju, tj. odgovoru materijala na eksterne uticaje, a to je period između 14. i 21. dana tretmana. Realno je pretpostaviti da je u tom periodu celokupna zapremina uzorka pod uticajem agensa ubrzane destrukcije. Samim tim, u celoj zapremini počinju interakcije materijal/ agens koje svakako dovode do morfoloških ili strukturnih promena. U makro smislu te promene se detektuju promenama gradijenata merenih veličina (V_p , V_s), kao i izračunatog svojstva (E_{dyn}). Time ovakvi rezultati ukazuju na potrebu morfološke analize uzoraka po celokupnoj zapremini.

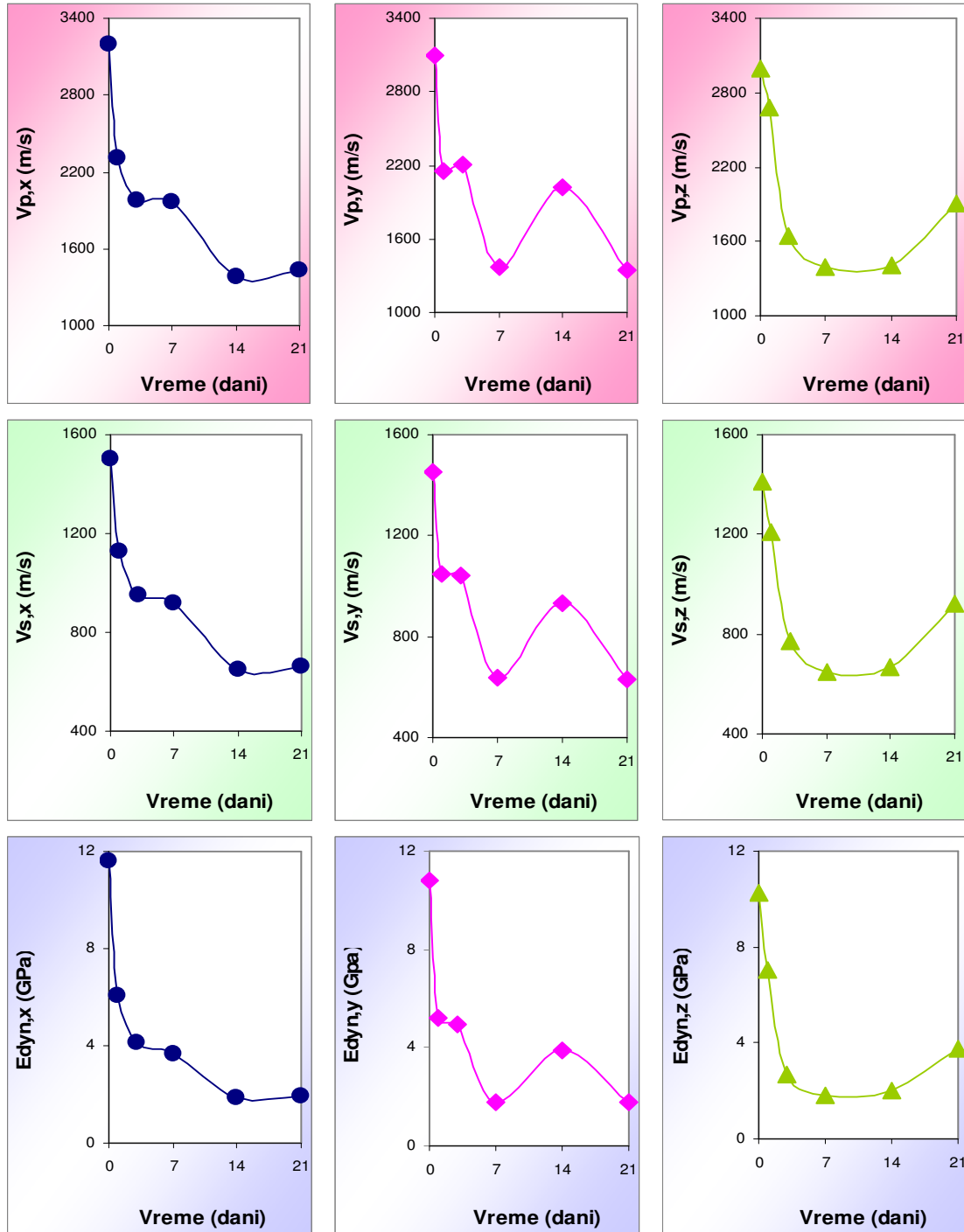


Slika IV34. Promene V_p , V_s i E_{dyn} po pravcima u vremenskim intervalima 0-14 i 21-180 dana.



Slika IV35. Linearni koeficijenti promena V_p , V_s i E_{dyn} za date vremenske intervale.

Na Slici IV36 uporedno su prikazane promene V_p , V_s kao i E_{dyn} uzoraka Portland cementnog betona tokom vremena za pravce x , y i z .



Slika IV36. Promene V_p , V_s i E_{dyn} uzoraka Portland cementnog betona tokom vremena za pravce x , y i z .

Sa Slike IV36 vidi se da nema sličnosti u promenama ni brzina V_p i V_s niti E_{dyn} po pravcima tokom vremena tretmana. Za razliku od sumpornog betona, ovde se ne izdvajaju vremenski intervali. Jedino što se sa sigurnošću može zaključiti jeste da su brzine promena posmatranih merenih veličina, odnosno izračunate veličine najveće u prvih 7 dana tretmana.

2.4.3 Modelovanje promene mehaničke čvrstoće

Sa aspekta analize strukture u poglavlju IV2.2.4 analiziran je i modelovan morfološki aspekt promena u materijalima, tj. modeli zasnovani na oštećenju površine. Da bi se dobila kompletna slika i funkcionalnih svojstava, iskorišćena je analiza promena ultrazvučnih brzina u kompaktnim uzorcima materijala radi izračunavanja funkcionalnog svojstva, dinamičkog Jungovog modula elastičnosti. Na taj način, karakterizacijom funkcionalnih svojstava materijala postoji mogućnost povezivanja morfoloških i funkcionalnih svojstava, a samim tim određuje se i jasna pozicija novodobijenog materijala, sumpornog betona, u grupi materijala kojoj pripada.

Računsko određivanje promene mehaničke čvrstoće materijala tokom testiranja otpornosti na dejstvo kiseline podrazumeva razvijanje modela prema jednačini IV12:

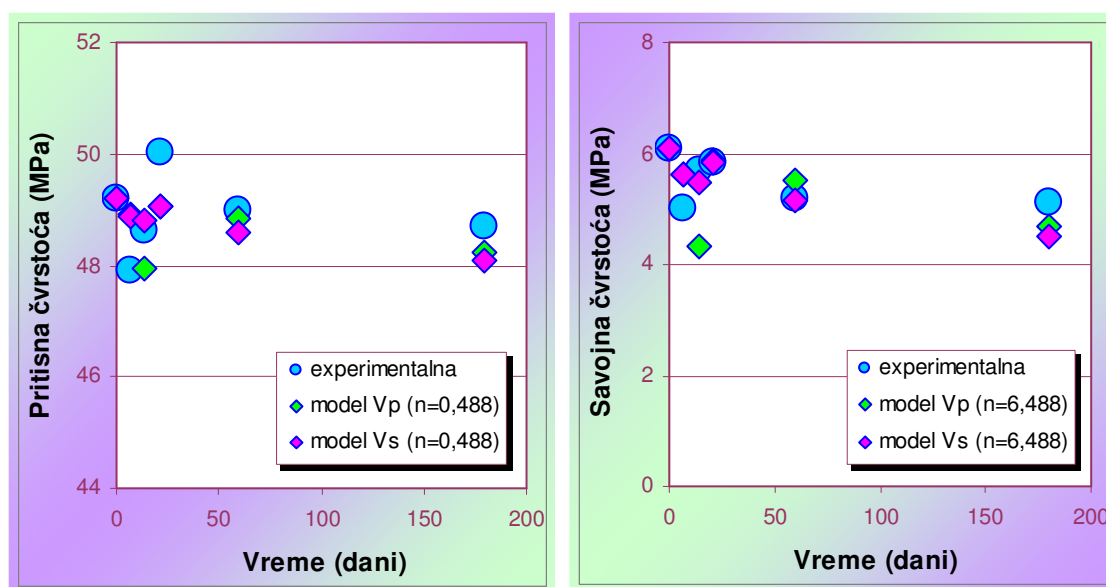
$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{V_{p,s}}{V(p,s)_0} \right)^n \quad (\text{IV12})$$

Naime, na osnovu izmerenih vrednosti brzine prostiranja ultrazvuka razvijeni su empirijski modeli za degradaciju mehaničke čvrstoće sumpornog i Portland cementnog betona tokom dejstva

kiseline. Validacija dobijenih modela urađena je na osnovu stvarnih eksperimentalnih vrednosti promena mehaničke čvrstoće.

Pregledom literature ustanovljeno je da nema objavljenih istraživanja koja su se bavila pronalaženjem empirijskih korelacija za predviđanje veka trajanja sumpornog betona zasnovanih na merenju ultrazvučnih brzina dok postoji mali broj rezultata koji se odnose na vatrostalne materijale [IV7-IV10,IV25].

Rezultati degradacije mehaničke čvrstoće, pritisne i savojne, sumpornog betona izračunati primenom jednačine IV12 i dobijeni eksperimentalnim putem prikazani su na Slici IV37. Predložen je po jedan model za promenu pritisne čvrstoće na osnovu longitudinalne brzine i transversalne brzine, a isto tako i za promenu savojne čvrstoće.



Slika IV37. Poređenje rezultata modelovanja mehaničke čvrstoće sa eksperimentalnim rezultatima za sumporni beton.

Uočava se da trend degradacije mehaničke čvrstoće na osnovu modela prati trend opadanja stvarne čvrstoće. Odstupanja se javljaju u početnom periodu tretmana (do 21 dan) da bi nadalje slaganje sa

eksperimentalnim vrednostima bilo dobro što je značajnije u smislu procene veka trajanja.

Preporučena vrednost konstante n prema modelima promene pritisne čvrstoće na osnovu longitudinalnih i transverzalnih brzina iznosila je 0,488, a za savojnu čvrstoću 6,488. Veća vrednost konstante ukazuje na bržu degradaciju savojne čvrstoće u odnosu na pritisnu [IV26].

Treba naglasiti da su iste vrednosti konstante n primenjene kod modelovanja promene mehaničke čvrstoće sumpornog betona zasnovanog na oštećenju površine (jednačina IV9). Ovo se može protumačiti činjenicom da su razlike u stepenu oštećenja površine i unutrašnjosti veoma male, tako da model zasnovan na oštećenju površine i model zasnovan na zapreminskim promenama, odnosno prostiranju ultrazvuka imaju iste konstante. Matematički posmatrano, poređenjem modela (jednačine IV9 i IV12) zaključuje se

da u ovom slučaju odnosi $\left(\frac{P_{nd}}{100}\right)$ i $\left(\frac{V_{p,s}}{V(p,s)_0}\right)$ imaju iste ili približne

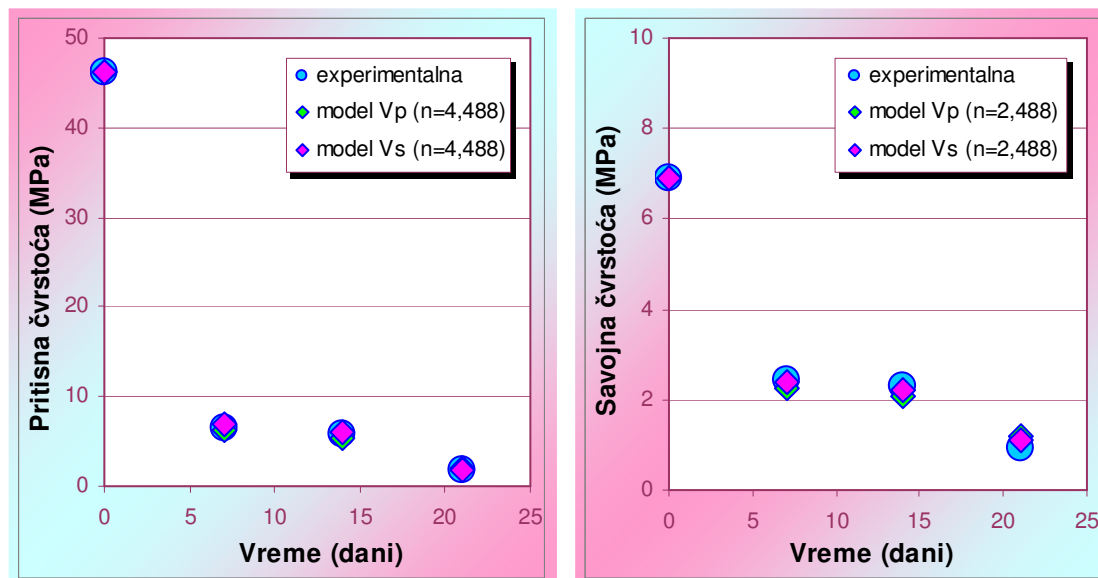
vrednosti. U slučaju netretiranih uzoraka, prvi izraz iznosi 0,985 (Slika IV11), a drugi 1. Tokom tretmana, neoštećena površina se smanjuje, odnosno poroznost raste. Logično je da će brzina ultrazvučnih talasa opadati u skladu sa porastom poroznosti.

Na osnovu eksperimentalnih vrednosti mehaničke čvrstoće i predloženih modela za degradaciju čvrstoće sumpornog betona može se zaključiti da degradacija mehaničke čvrstoće nije bila značajna i da je savojna čvrstoća bila osetljivija na uticaj kiseline u odnosu na pritisnu čvrstoću.

Modeli proračuna degradacije mehaničke čvrstoće u funkciji vremena, korišćenjem izmerenih vrednosti brzina ultrazvuka uzoraka Portland cementnog betona prikazani su na Slici IV38.

Na osnovu Slike IV38 evidentno je da trend degradacije mehaničke čvrstoće na osnovu modela prati trend opadanja stvarne čvrstoće tokom celog perioda ispitivanja.

Preporučena vrednost konstante n prema modelima promene pritiskne čvrstoće na osnovu longitudinalnih i transverzalnih brzina iznosila je 4,488, a za savojnu čvrstoću 2,488. Veća vrednost konstante ukazuje na bržu degradaciju pritiskne čvrstoće u odnosu na savojnu.



Slika IV38. Poređenje rezultata modelovanja mehaničke čvrstoće sa eksperimentalnim rezultatima za Portland cementni beton.

Ove vrednosti konstante n značajno se razlikuju od vrednosti primenjenih kod modelovanja promene mehaničke čvrstoće Portland cementnog betona zasnovanog na oštećenju površine. Na osnovu mikroskopskih snimaka pokazano je da se razlike između stepena destrukcije površine i unutrašnjosti povećavaju sa vremenom tretmana (Slike IV20 i IV21). Zbog toga odnosi $\left(\frac{P_{nd}}{100}\right)^n$ i $\left(\frac{V_{p,s}}{V(p,s)_0}\right)^n$ u modelima zasnovanim na oštećenju površine i na zapreminskim promenama, odnosno prostiranju ultrazvuka (jednačine IV9 i IV12) zahtevaju različite konstante da bi im vrednosti bile iste ili približne.

Na osnovu poređenja eksperimentalnih rezultata i predloženih modela degradacije čvrstoće Portland cementnog betona sledi da je

degradacija mehaničke čvrstoće bila značajna kao i da je pritisna čvrstoća bila osjetljivija na dejstvo kiseline u odnosu na savojnu.

Ako se razmatra i model dobijen za morfološku analizu sumpornog betona, kao i Portland cementnog betona [IV16,IV20] vidi se da su modeli koji definišu morfološke i funkcionalne promene istog oblika. Može se zaključiti da na makro nivou i uz analizu interakcija prvog reda, ponašanje materijala na spoljne efekte, u ovom slučaju hemijske agense, pokazuje jasnu stepenu zavisnost. Zato je ispravno pretpostaviti da postoji direktna zavisnost između strukture i merenih funkcionalnih svojstava materijala u istom obliku (stepena funkcija). Sa aspekta korišćenih metodologija, prikazano slaganje modela dokaz je o pravilnom izboru metodologije, bilo da se radi o morfološkim svojstvima ili ispitivanim funkcionalnim svojstvima.

I ovde je primenjeno analogno razmatranje kao u slučaju modela baziranog na oštećenju površine, pa jednačina IV12 u logaritamskom obliku glasi:

$$\log \sigma = \log \sigma_0 + n \log \frac{V_{p,s}}{V(p,s)_0} \quad (\text{IV13})$$

gde je: $\log \sigma_0$ - konstanta, a n - gradijent, odnosno brzina promene čvrstoće zavisna od brzine prostiranja ultrazvuka tokom testiranja.

I u ovom slučaju, brzina promene pritisne čvrstoće sumpornog betona iznosi 0,0027 MPa/dan, a brzina promene savojne čvrstoće 0,0360 MPa/dan. Za Portland cementni beton, brzina promene pritisne čvrstoće iznosi 0,2137 MPa/dan, a brzina promene savojne čvrstoće 0,1185 MPa/dan. Razlike u odnosu na brzine promena čvrstoće po danu Portland cementnog betona dobijene prema modelu zasnovanom na oštećenju površine zapravo su razlike u odnosu na preciznost primenjenih modela. Poređenjem dijagrama prikazanih na Slikama IV17 i IV38 zaključuje se da model zasnovan na ultrazvučnim brzinama daje bolje slaganje sa eksperimentalnim

vrednostima čvrstoća Portland cementnog betona, naročito u periodu od 14-21 dan. Razlog za manju preciznost modela beziranog na oštećenju površine svakako leži u postojanju razlika između oštećenja površine i unutrašnjosti koje su posebno izražene za vreme tretmana od 14-21 dan (Slike IV20 i IV21).

2.4.4 Zaključak rezultata ultrazvučnih merenja

Smanjenje brzine prostiranja ultrazvučnih talasa ukazuje na povećanje poroznosti materijala.

Kod uzoraka sumpornog betona promene brzine prostiranja ultrazvuka nisu značajne, što znači da ni porast poroznosti nije veliki. Pošto su razlike između najvećih i najmanjih longitudinalnih odnosno transverzalnih brzina početnih uzoraka veće u odnosu na krajnje, jasno je da su netretirani uzorci nehomogeniji u odnosu na uzorke tretirane 180 dana. Posle vremena tretmana od 14 dana homogenost naglo raste i dostiže maksimum za vreme od 21 dan. S obzirom da su za vreme od 21 dan razlike između najveće i najmanje brzine zanemarljive, uslovno se može smatrati da je materijal tada homogen.

Uzorci Portland cementnog betona pokazali su veliki pad brzine prostiranja ultrazvuka koji je posebno izražen tokom prvih 7 dana tretmana, a to znači da je i porast poroznosti veliki. Suprotno od sumpornog betona, netretirani uzorci homogeniji su u odnosu na uzorke posle završenog tretmana.

Rezultati analize homogenosti na osnovu promena gradijenata ultrazvučnih brzina potvrdili su iznesene zaključke.

Na osnovu dobijenih rezultata ultrazvučnih merenja, prikazan je model za predviđanje degradacije mehaničke čvrstoće betona tokom testiranja otpornosti. Slaganje izračunatih i eksperimentalnih vrednosti potvrdilo je prihvatljivost datog modela.

2.5 Matematička morfološka analiza površine i unutrašnjosti uzoraka snimljenih stereomikroskopom

Kriške snimljene stereomikroskopom analizirane su prema odabranim morfološkim parametrima koji su optimalno prezentovali promene u njihovoj strukturi.

Za obradu sakupljenih vizuelnih informacija korišćen je programski paket Image Pro Plus verzija 6.2 [IV27].




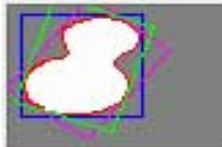

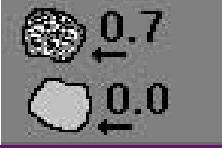



Osnova istraživanja ovog materijala je utvrđivanje promena indukovanih ubrzanom destrukcijom. Zbog toga su izabrani sledeći morfoloških parametri čiji su nazivi na engleskom jeziku, nazivi na srpskom, simboli i opisi dati u Tabeli IV6.

Uopšteno, za karakterizaciju strukture neophodno je izabrati određene parametre ili grupu parametara koji će dati najbolju kvantitativnu prezentaciju strukture. Suština određivanja vrednosti parametara je kvantifikacija kvalitativnog opisa strukture. Ključni korak u kvantifikaciji strukture je izbor morfoloških parametara koji će dati najpouzdaniju informaciju o materijalu koji se analizira. Poznato je da postoje parametri koji se direktno mere i parametri koji se na osnovu njih izračunavaju.

Za karakterizaciju ispitivane strukture, najpogodniji parametri bili su: heterogenost (pora), udeo pora u strukturi, zaobljenost samih pora koja govori o načinu njihovog nastanka i fraktalna dimenzija. Dodatni parametri karakterizacije bili su: odnos površina uticaja pore (*Area/Box*), kao i odnos obima pore i zone njenog uticaja (*Perimeter (Ratio)*). Ovi parametri dobijaju se računskim putem.

Da bi se izračunali navedeni parametri, neophodno je izmeriti osnovne parametre: površinu pora, dijametar pora, feret i obim.

Tabela IV6. Morfološki parametri.

Naziv	Grafički prikaz	Opis
Area Površina		Predstavlja površinu objekta bez šupljina.
Area/Box Najmanji pravougaonik ili kvadrat opisan oko površine		Predstavlja odnos površine objekta i njegove imaginarne ograničavajuće površine.
Diameter (mean) Prečnik (srednji)		Predstavlja srednju dužinu prečnika merenih u intervalima od 2°, pri čemu prečnik prolazi kroz centralnu tačku, centroid, strukture oblika različitog od kruga.
Feret (mean) Feret (srednji)		Predstavlja veličinu tetive merenu pod uglovima od 120° u odnosu na početni, arbitražno odabrani presek.
Fractal Dimension Fraktalna dimenzija		Predstavlja fraktalnu dimenziju konture objekta.
Heterogenity Heterogenost		Predstavlja udeo tačaka koji varira preko 10% od srednjeg intenziteta objekta.
Hole Ratio Udeo pora		Predstavlja odnos površine objekta bez šupljina i njegove ukupne površine, odnosno stepen oštećenja.
Perimeter (Ratio) Odnos konveksnog i stvarnog obima		Predstavlja odnos obima konveksne konture i obima konture objekta.
Roundness Zaobljenost		Predstavlja zaobljenost objekta određenu formulom: $(\text{perimeter})^2 / (4 \cdot \pi \cdot \text{area})$. Okrugli objekti imaju zaobljenost 1, a ostali >1. U literaturi se koristi i izraz Faktor oblika.

U strukturi ispitivanog materijala mogu se definisati dva entiteta: homogena masa uzorka i pore.

Pore mogu da budu:

- površinske, nastale "ispadanjem" nekog od ingradijenata i
- zapreminske, nastale izdvajanjem gasa tokom dobijanja uzorka ili njegovog ispitivanja.

Upravo zbog postojanja zapreminskih pora, uzorci su sečeni i rađena je analiza kriški.

Pore su značajne pri ispitivanju destrukcije jer praktično predstavljaju mesto ulaza agensa ubrzanе destrukcije u materijal, odnosno inicijalne tačke destrukcije materijala. Zbog toga je karakterizacija, odnosno kvantifikacija pora od značaja za modelovanje ponašanja materijala kao i makro svojstava. Sa druge strane, pošto se sumporni beton ponaša kao krut keramički materijal, pore predstavljaju koncentratore naprezanja pa oblik pora može bitno uticati na način loma materijala.

Prvi parametar koji karakteriše pore je zaobljenost. On odvaja pravilne pore od nepravilnih i na taj način je moguće njihovo rangiranje. Pravilne pore su deo stacionarnog procesa ("ispadanje") pri čemu na njihovo stvaranje ne utiče struktura okolnog materijala. Pore, koje su deo nestacionarnog procesa (difuzija gasa), upravo zbog interakcija sa okolnom strukturom dobijaju nepravilan oblik.

Homogenost ukazuje na raspodelu pora u materijalu. Homogen materijal ima uniformnu raspodelu pora, što bi značilo da su pore deo procesa stvaranja materijala, a ne slučajno generisanih entiteta strukture. Nehomogena raspodela pora ukazuje na slučajno generisane entitete strukture.

Udeo pora dodatno opisuje homogenost i ukazuje na pravac promene strukture što je u ovim istraživanjima bilo značajno zbog praćenja destrukcije tokom vremena.

Jedan od ključnih parametara koji se koristi za kvantifikaciju nepravilnosti, odnosno homogenosti strukture je fraktalna dimenzija.

Način određivanja fraktalne dimenzije, koja u matematičkom smislu predstavlja gradijent promene merene veličine u zavisnosti od rezolucije (skale), ukazuje na razlog korišćenja ove izvedene morfološke karakteristike. Pošto su kriške posmatrane različitim uvećanjima, bilo je moguće odrediti fraktalnu dimenziju, odnosno "brzinu" promene veličine dijametra pora i , samim tim, definisati nehomogenost površine za određeno vreme delovanja agensa.

Svi parametri analizirani su sa aspekta njihove raspodele na ispitivanoj strukturi.

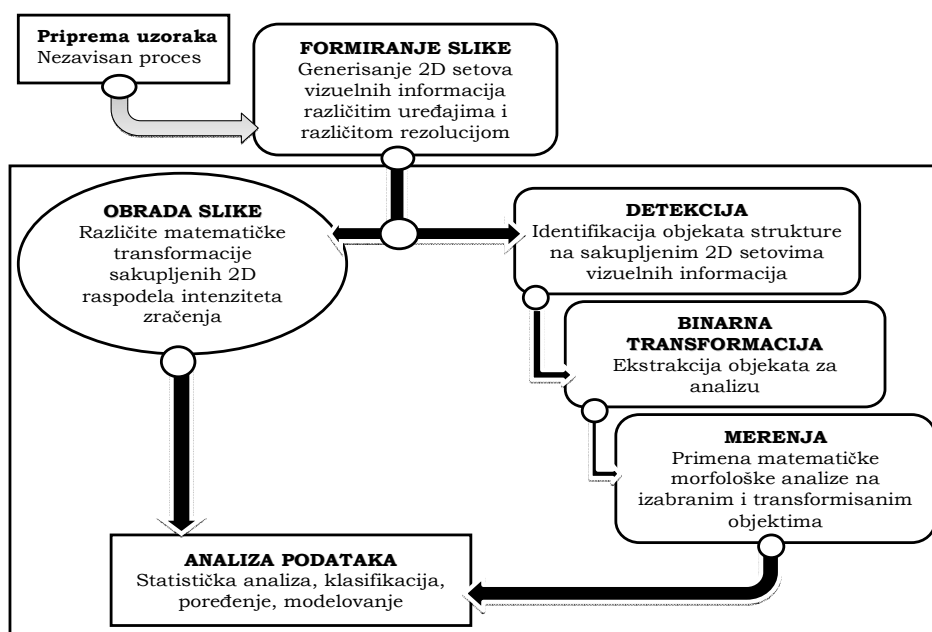
Set izabranih parametara- *Area/Box*, *Diameter (mean)*, *Feret (mean)*, *Fractal Dimension*, *Heterogeneity*, *Hole Ratio*, *Perimeter (Ratio)* i *Roundness*, dakle svi osim *Area*, služio je za kvantifikaciju promena u ispitivanim uzorcima. Zbirna analiza promena merenih parametara omogućila je kvantifikaciju uticaja, tj. dejstva agensa ubrzane destrukcije na kvalitet materijala, odnosno svojstva strukture. Parametar *Area*, odnosno površina koja je merena, služio je kao kontrolni parametar, a ne kao mera kvaliteta strukture. Fraktalna dimenzija određivana je kao mera uređenosti oblika sastojaka-sastavnih delova strukture ispitivanih uzoraka u cilju detekcije eventualnih makro promena njihovih morfoloških svojstava.

Pored izbora parametara, bitan element kvantifikacije vizuelnih informacija, odnosno analize slike je izdvajanje objekata na snimljenoj strukturi. Da bi slike dobijene stereomikroskopom bile adekvatno analizirane izvršena je prethodna obrada slike korišćenjem ujednačavanja slike takozvanim best fit algoritmom, zatim uklanjanjem šuma Gauss-ovim algoritmom i na kraju korišćenjem savremenih 3D filtera radi jasnog izdvajanja objekata [IV28]. Ne ulazeći u teorijske postavke slike, odnosno dvodimenzionalne raspodele intenziteta zračenja [IV29], jasno je da se objekti od interesa izdvajaju na osnovu istog intenziteta. Znači da je osnova određivanja objekata merenje raspodele intenziteta na osnovu kojih je moguće izdvojiti objekte od interesa. Razvrstavanje objekata po

klasama na osnovu detektovanog intenziteta naziva se segmentacija. U morfološkoj analizi, raspodela intenziteta naziva se siva skala, a proces izdvajanja objekata je izbor oblasti na sivoj skali koji je karakterističan za ispitivani objekat. Tako se dobija binarna slika, znači slika objekata i slika onoga što nisu objekti. Sam proces izdvajanja objekata naziva se binarizacija i predstavlja "podelu" elemenata strukture prema detektovanim klasama. Na taj način su izdvojeni objekti za analizu, odnosno odvojene su pore od mase.

Na kraju je obavljeno merenje odabranih morfoloških parametara.

Kvantifikacija svojstava strukture prikazana je na Slici IV39.



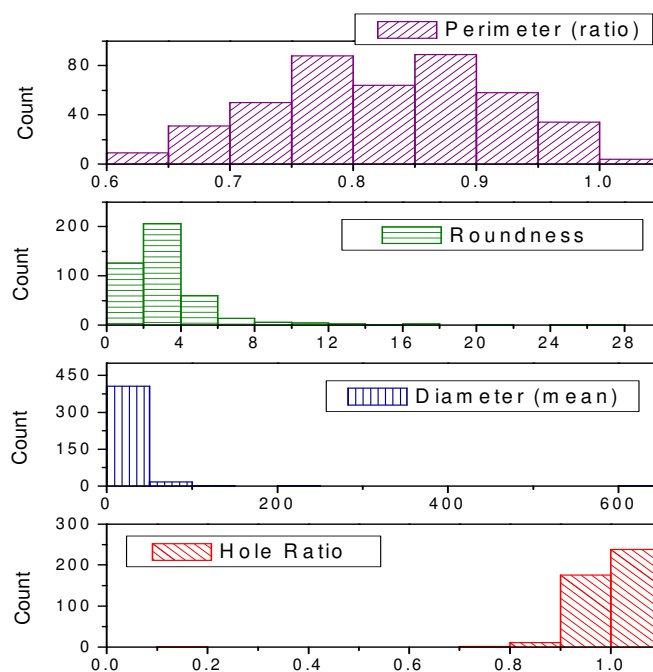
Slika IV39. Šema kvantifikacije svojstava strukture.

Da bi se automatizovala i ubrzala analiza, sve procedure su stavljene u poseban potprogram koji se u programerskoj praksi naziva "makro".

Pri ovom istraživanju, od svakog uzorka sumpornog betona analizirane su po četiri kriške, obostrano sa po dve pozicije, što

predstavlja 16 slika za obradu po uzorku. Isto važi za Portland cementni beton, osim za uzorak tretiran 21 dan gde je bilo tri kriške, što je predstavljalo 12 slika za obradu.

Na Slici IV40 prikazani su primeri dobijenih raspodela izmerenih vrednosti za odabrane parametre.



Slika IV40. Primeri dobijenih raspodela izmerenih vrednosti odabranih parametara.

Problem koji se javlja pri analizi rezultata kvantifikacije strukture je izbor rezultata koji će se prikazati kao i sam način prikazivanja. Sa aspekta cilja ovih istraživanja, jasno je da su rezultati prikazani u izvornom obliku na Slici IV40 ilustrativni, a da je za analizu bilo neophodno koristiti viši stepen obrade tih rezultata, kompleksnu statističku analizu. S obzirom da je suština istraživanja bila praćenje promena strukture u vremenu, nametnula se primena statističkih parametara za poređenje promena i utvrđivanje karaktera promena. Kvalitet statističke analize postignut je velikim brojem pojedinačnih merenja ispitivanih struktura materijala. Zbog toga je u

daljem tekstu težište stavljeno na tumačenje promena koje su opisane statističkim vrednostima parametara.

Morfološka merenja generalno daju veliki broj vrednosti koje treba obraditi. Prvi korak je tzv. redukcija podataka na osnovu opsega merenja, gde se odbacuju svi rezultati koji se nalaze van definisanih granica izabranih morfoloških parametara. Za analizu kvaliteta i klasifikaciju merenih podataka (tzv. *data reduction procedure*) [IV28] korišćene su izmerene vrednosti parametra *Area*-površine objekta strukture. Korišćenje ovog parametra bilo je optimalno jer se preko površine najlakše može utvrditi da li se radi o objektu strukture ili o njenom oštećenju. Donja granica izmerene površine bila je granica rezolucije stereomikroskopa koji je služio za generisanje slika. Na osnovu ovog morfološkog parametra izvršena je prva redukcija izmerenih objekata za dalju analizu.

Jasno je da su u prvom koraku analize statističke metode ključne za obradu podataka. Ovde su korišćene klasična statistička metoda obrade kao i korelaciona analiza jer je u suštini najvažnije bilo utvrditi odstupanja u zavisnosti od vremena i dubine penetracije agensa ubrzane destrukcije. Cilj ove analize je povezivanje dobijenih rezultata sa ranije dobijenim modelima ponašanja materijala.

U okviru analize, urađene su dve vrste statističke obrade podataka.

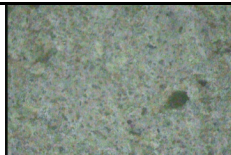
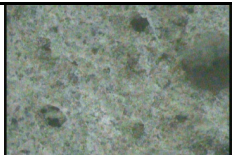

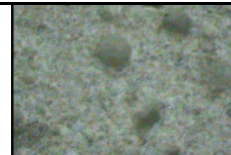
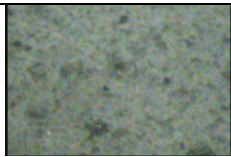
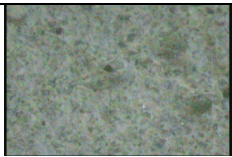
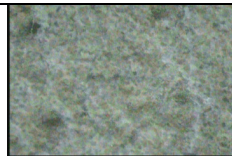
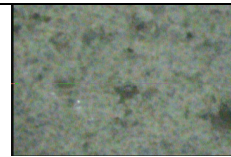
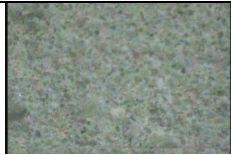
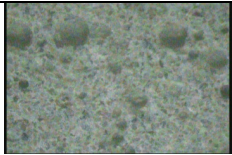
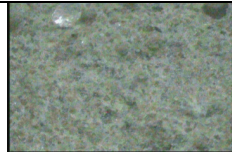
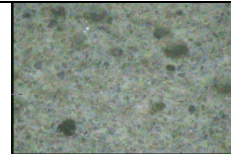
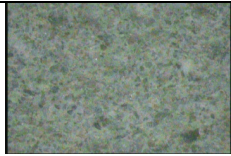

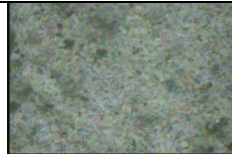
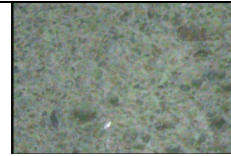
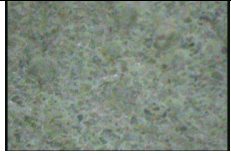
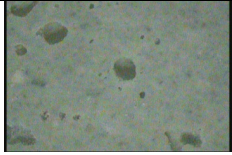
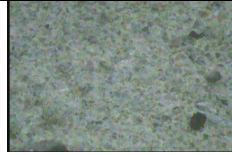

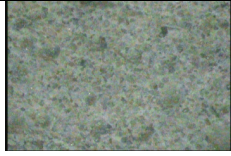


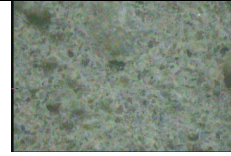
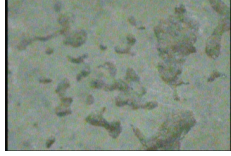
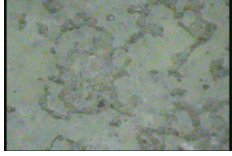
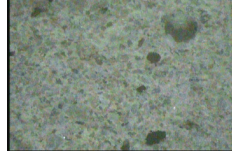
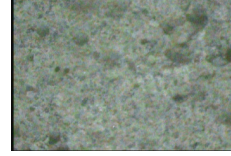
Prva analiza je analiza svih merenih parametara u fiksnom vremenu za svaki uzorak.

Druga analiza je poređenje promena merenih morfoloških parametara u zavisnosti od vremena za svaki uzorak.

U prvom slučaju, analiziran je uticaj agensa ubrzane destrukcije na zapreminsku promenu strukture, kvantifikovanu odabranim izmerenim morfološkim parametrima. U drugom slučaju, analizirana je vremenska zavisnost promena odabranih parametara po dubini uzorka.

2.5.1 Analiza rezultata dobijenih za sumporni beton

Površine kriški dobijenih sečenjem uzoraka sumpornog betona snimane su stereomikroskopom, a karakteristični snimci prikazani su na Slici IV41.

Vreme (dani)	1. kriška		2. kriška	
0				
7				
14				
21				
35				
60				
180				

Slika IV41. Stereomikroskopski snimci kriški uzoraka sumpornog betona.

Za obradu sakupljenih vizuelnih informacija korišćen je programski paket Image Pro Plus verzija 6.2 i napred opisana programska procedura.

Posle redukcije podataka, korišćenjem statističkih procedura urađena je ekstenzivna matematička analiza za svaki uzorak sumpornog i Portland cementnog betona, kao i vremenska analiza promena svih merenih parametara.

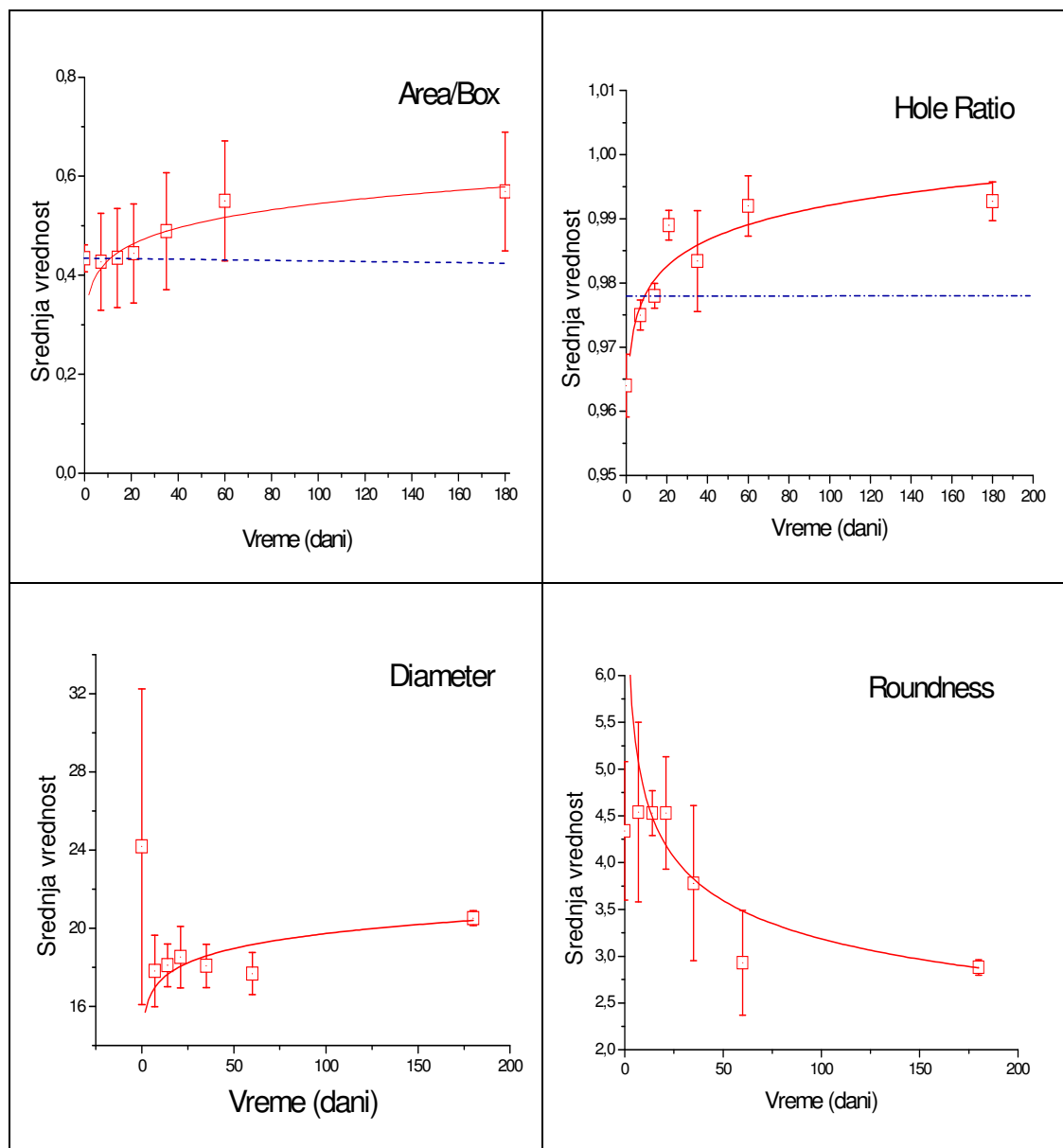
Prva, statistička analiza bila je urađena radi definisanja homogenosti samog uzorka. U toj analizi bilo je bitno da za merene parametre na kriškama jednog uzorka ne bude značajnog odstupanja u vrednostima. Znači da nehomogenost pokazuje da ili uzorak ne trpi uticaj agensa ubrzane destrukcije po celoj zapremini ili na njega ne reaguje. U slučaju sumpornog betona, ultrazvukom, odnosno zapreminskom analizom, utvrđeno je da se značajne promene dešavaju posle 21 dan tretmana- dolazi do promene homogenosti. To je u korelaciji i sa merenjima površinskih promena na istim uzorcima [IV16,IV20]. Na osnovu tih rezultata, postavlja se pitanje da li je u periodu između 14. i 21. dana došlo do potpunog prodora agensa u uzorak i da li posle ovog perioda postoji potpuna zapreminska interakcija uzorka i agensa.

Rezultati srednjih vrednosti merenih parametara tokom vremena tretmana, Slika IV42, ukazuju da dolazi do promene homogenosti, što znači da je došlo do značajnijih interakcija nego u prvih 21 dan. Na taj način može se razmatrati i pitanje uticaja sumpora na ponašanje materijala u smislu inhibicije uočenih promena u strukturi.

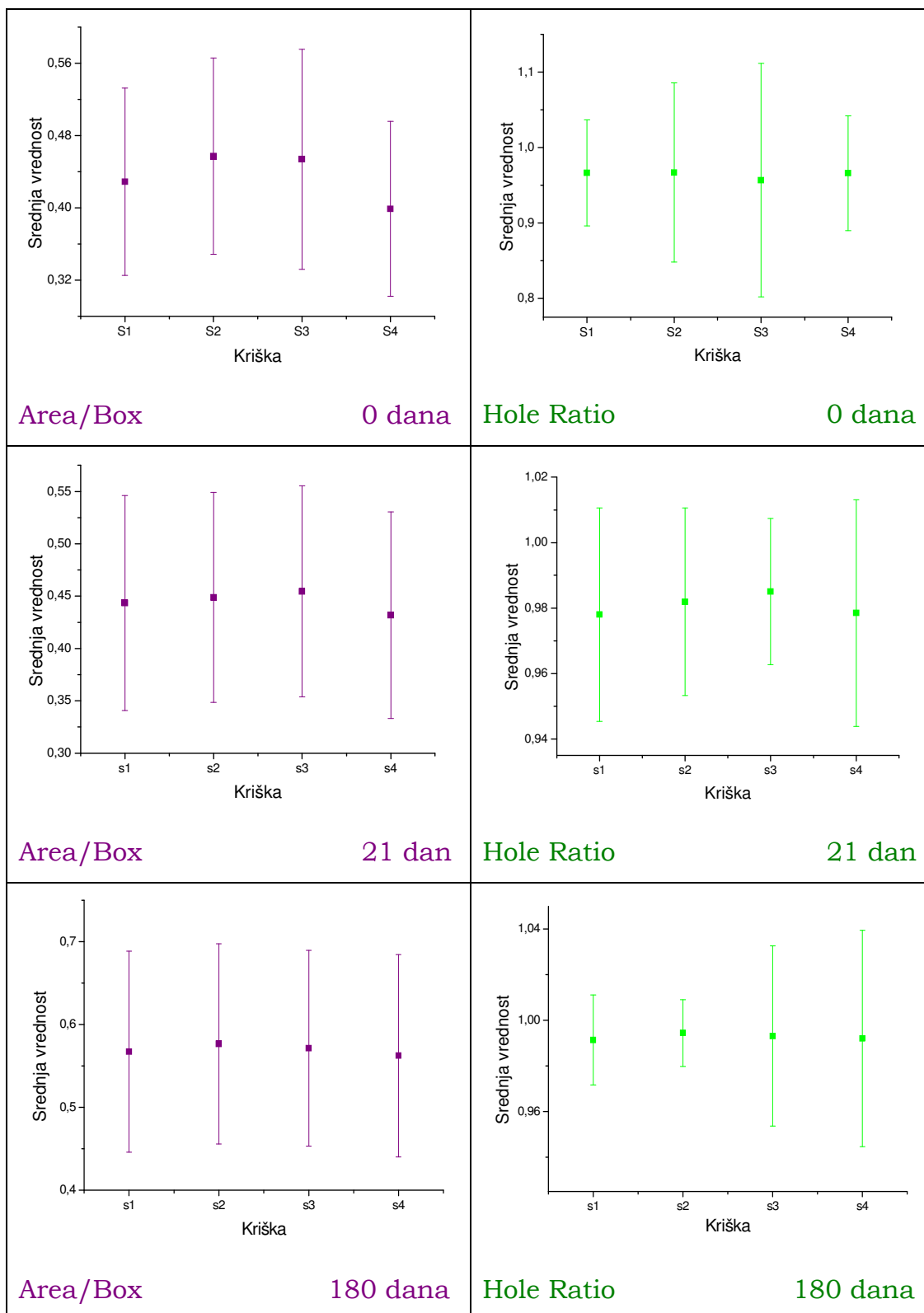
Na Slikama 43-45 prikazano je poređenje homogenosti uzoraka sumpornog betona posle 0, 21 i 180 dana tretmana na osnovu srednjih vrednosti merenih parametara po kriškama.

Sam parametar homogenost je kompleksan, pa je ideja bila da se promena homogenosti strukture po zapremini analizira sa više aspekata, odnosno posredstvom više parametara. Za razliku od

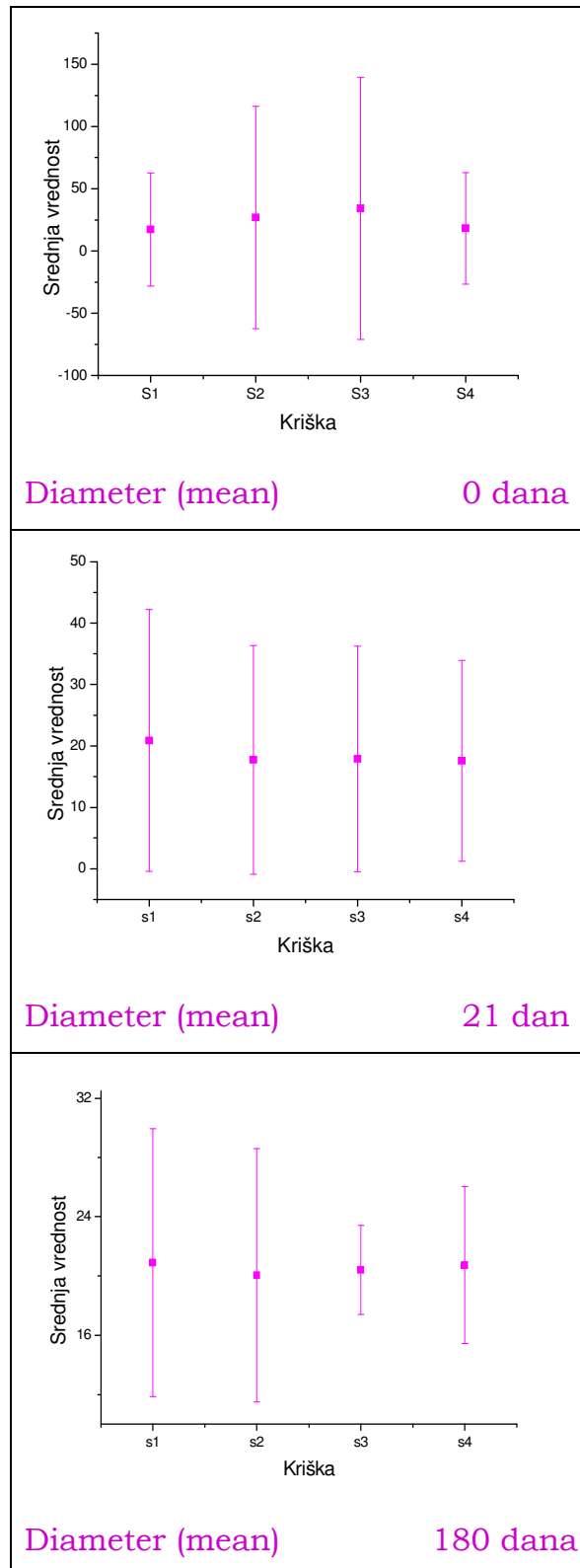
površinskih analiza, gde se homogenost meri raspodelom jednog izabranog parametra, zapreminska promena homogenosti mora se posmatrati preko većeg broja parametara.



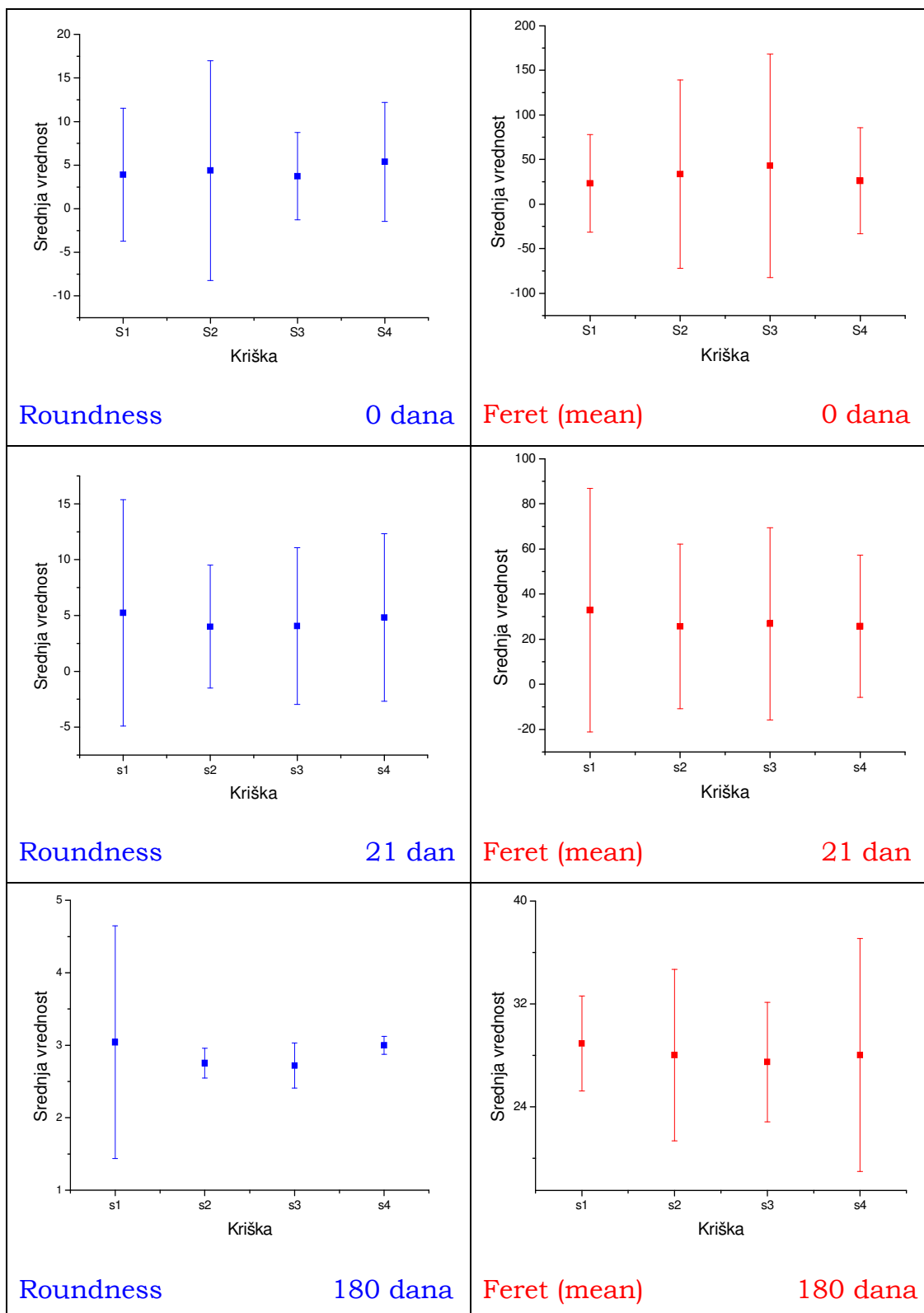
Slika IV42. Srednje vrednosti merenih parametara-promena homogenosti sumpornog betona.



Slika IV43. Srednje vrednosti parametara *Area/Box* i *Hole/Ratio* po kriškama sumpornog betona za 0, 21 i 180 dana tretmana.



Slika IV44. Srednja vrednost parametra *Diameter (mean)* po kriškama sumpornog betona za 0, 21 i 180 dana tretmana.



Slika IV45. Srednje vrednosti parametara *Roundness* i *Feret (mean)* po kriškama sumpornog betona za 0, 21 i 180 dana tretmana.

Praćeni su trendovi promena izabranih parametara po zapremini uzoraka. Na prikazanim graficima uočavaju se oscilacije srednjih vrednosti merenog parametra, pri čemu standardna odstupanja imaju slične vrednosti. Kod netretiranih uzoraka najveće su oscilacije srednjih vrednosti parametara, dok se sa porastom vremena tretmana smanjuju. S druge strane, standardne devijacije, odnosno rasponi vrednosti merenih parametara do kraja vremena tretmana zadržavaju skoro iste vrednosti. Samim tim, zaključuje se da dolazi do homogenizacije uzorka tokom vremena tretmana.

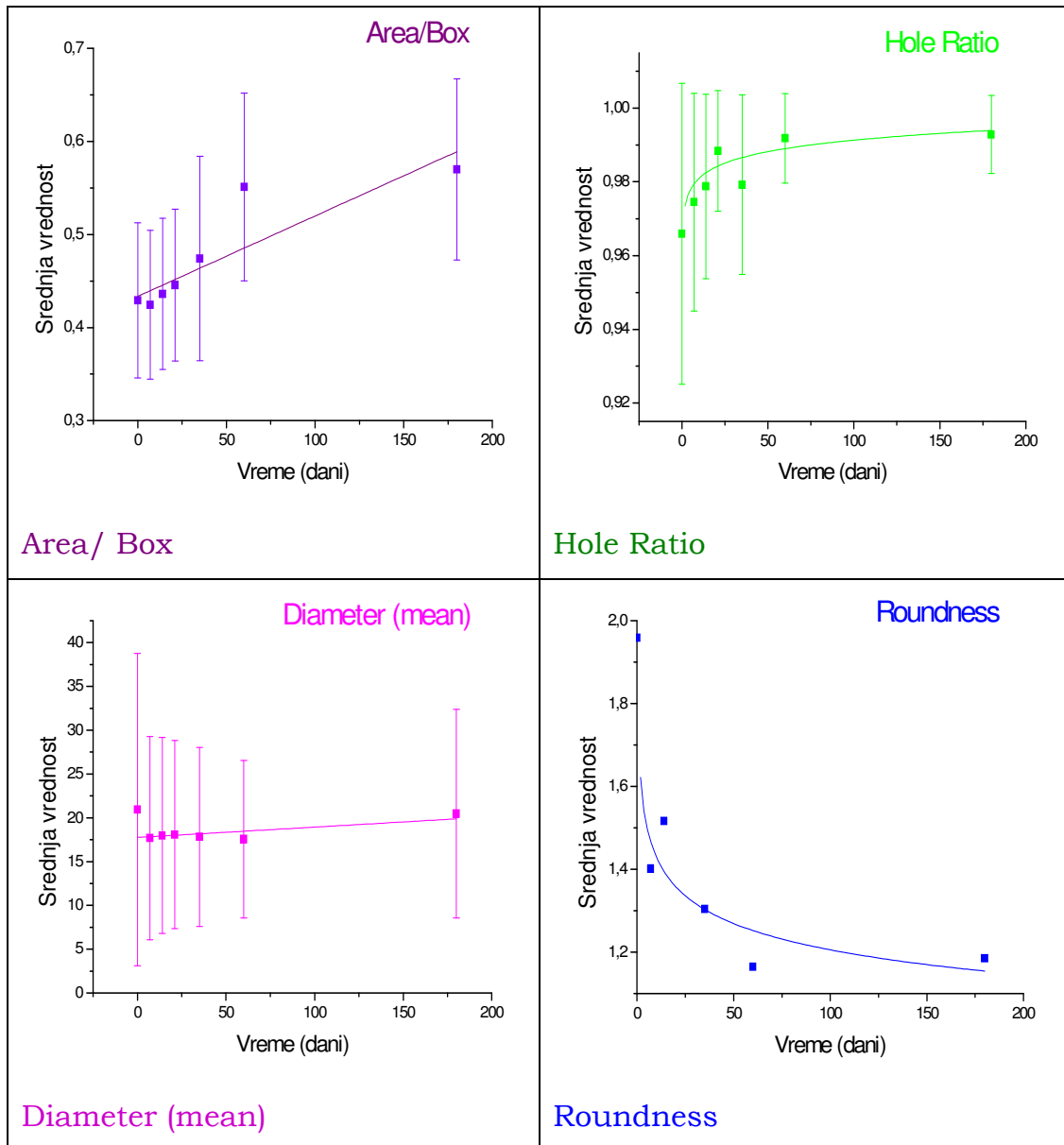
Na osnovu prikazane analize može se zaključiti da se najveće povećanje homogenosti dešava oko 21. dana tretmana što je u saglasnosti i sa rezultatima ultrazvučnih merenja. Posle 21 dan tretmana morfološka analiza je interesantna jer se kod određenih parametara dešavaju veće zapreminske promene koje pozitivno ili negativno deluju na postignutu homogenost oko 21. dana dejstva agensa ubrzane destrukcije. Međutim, bez obzira na efekat, činjenica je da je dejstvo agensa ubrzane destrukcije bilo putem rearanžiranja sumpora koji je i glavni moderator promene homogenosti.

Dalje je izvršena analiza vremenskih promena zbirnih parametara svakog uzorka. Za ovu analizu najvažnije je bilo da li su promene istog ili različitog tipa u odnosu na zavisnosti dobijene ispitivanjem površine i ultrazvukom (stepene funkcije).

Na Slici IV46 prikazani su zbirni grafici za 4 merena parametara po zapremini uzorka tokom vremena tretmana od 0 do 180 dana.

Iz grafika prikazanih na Slici IV46 vidi se da je vremenska promena "zadržala" isti oblik- stepenu funkciju. U odnosu na analizu površine, ovde je manji stepen korelacije što je potpuno u saglasnosti sa pretpostavljenim modelom jer, za razliku od površinskih, zapreminske promene su zbirne promene više interakcije materijal-agens što uslovljava i niži stepen korelacije između ispitivanih parametara. Međutim, važno je da radni model ostaje isti i da je

primarna interakcija ostala nepromenjena, a odnosi se na interakciju agens- vezivo.



Slika IV46. Promena merenih parametara po zapremini uzoraka sumpornog betona tokom vremena tretmana.

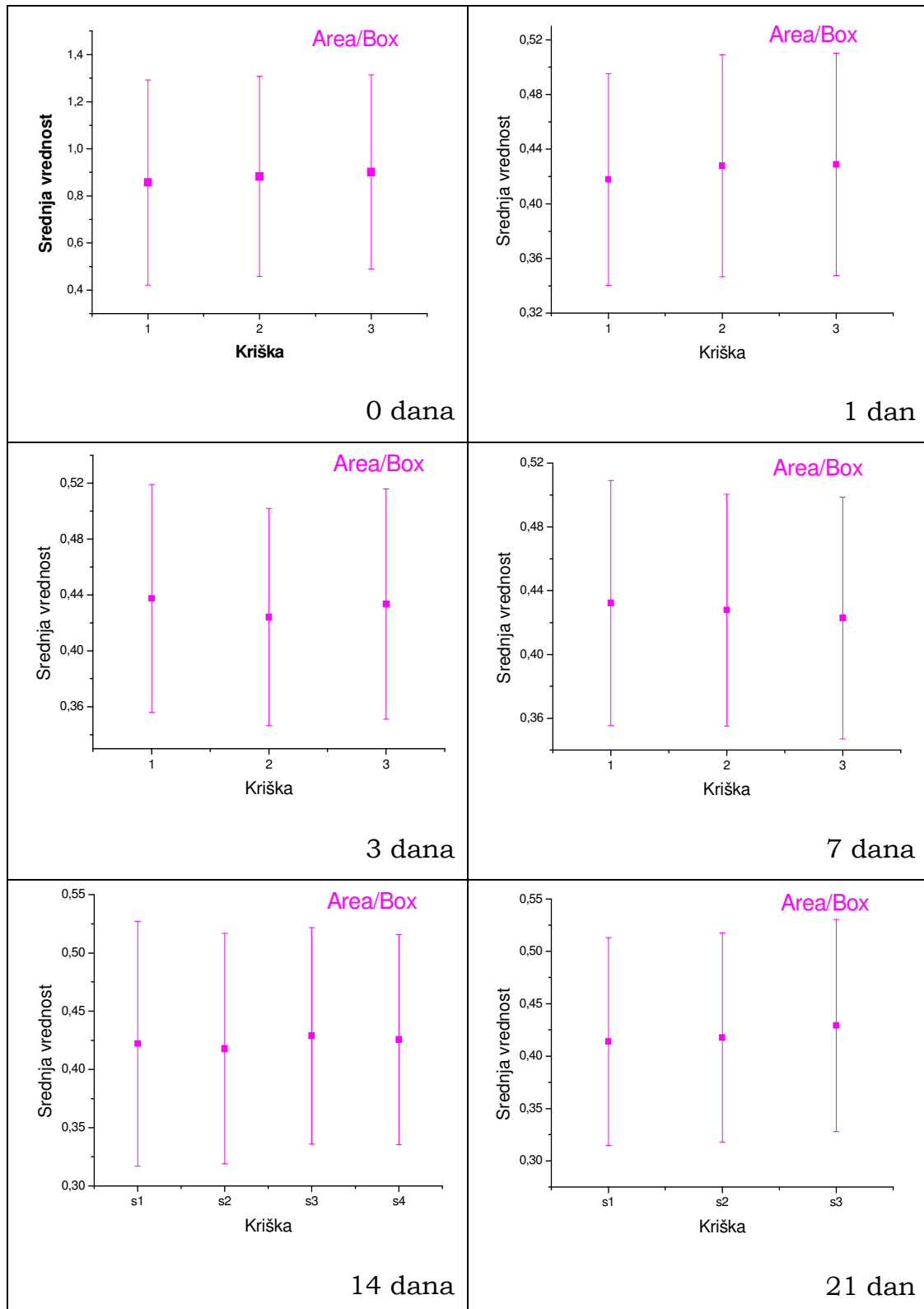
2.5.2 Analiza rezultata dobijenih za Portland cementni beton

Analiza Portland cementnog betona kao referentnog materijala urađena je na isti način. Rezultati su prikazani za srednje vrednosti merenja parametra *Area/Box* po kriškama i za ispitivana vremena tretmana agensom ubrzane destrukcije, Slika IV47.

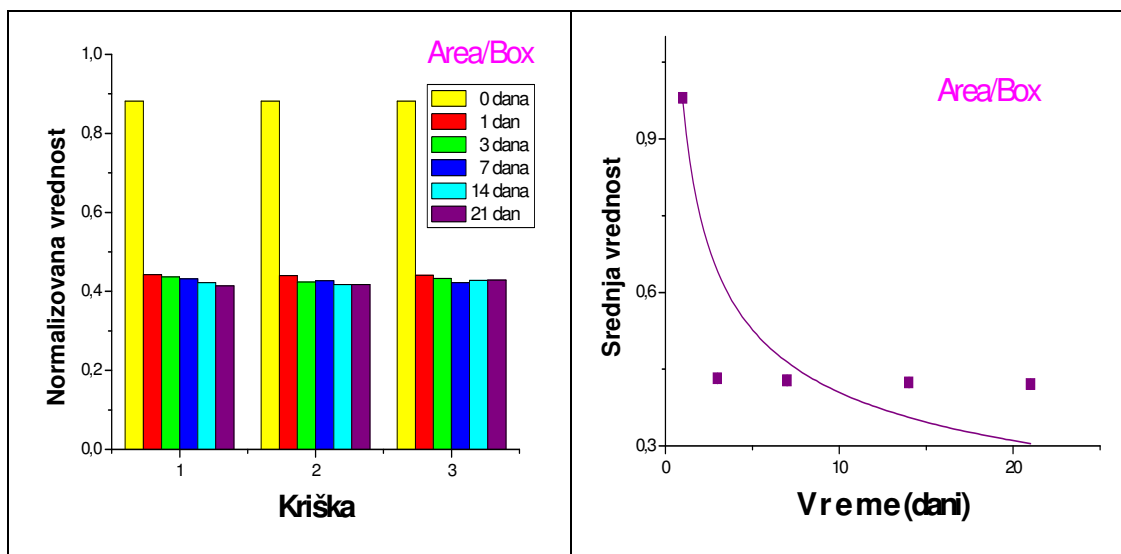
Sa Slike IV47 jasno se vidi da homogenost uzoraka opada, pošto je velika standardna devijacija prikazanog parametra. Ta pojava je očekivana jer se eksperimentima utvrdilo da materijal posle 21 dan dejstva agensa ubrzane destrukcije praktično ne poseduje početna svojstva.

Vremenske promene ispitivanog parametra *Area/Box* prikazane su na Slici IV48.

Na osnovu prikazane analize vidi se da kod Portland cementnog betona pod dejstvom agensa dolazi do znatno brže destrukcije strukture odnosno promene homogenosti.



Slika IV47. Srednje vrednosti parametra *Area/Box* po kriškama uzoraka Portland cementnog betona.

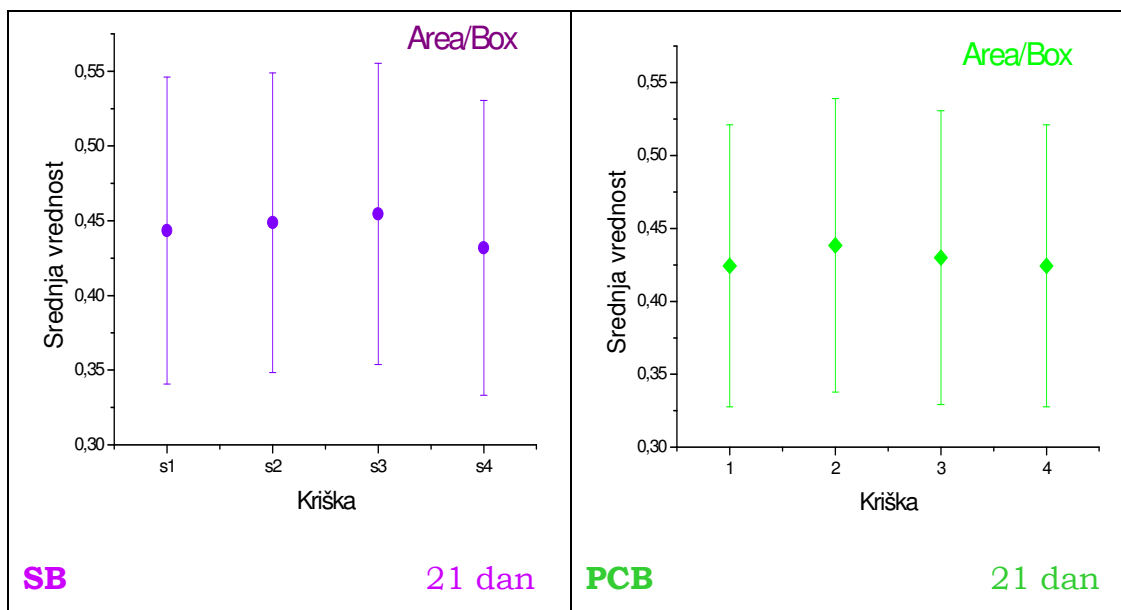


Slika IV48. Vremenske zavisnosti parametra *Area/Box* uzoraka Portland cementnog betona.

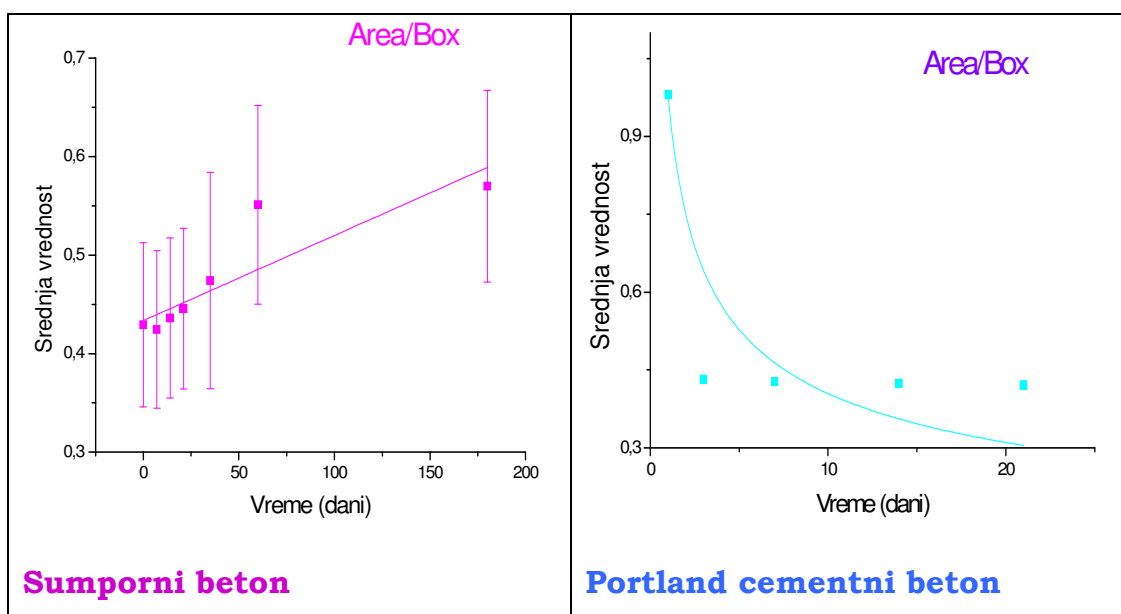
2.5.3 Poređenje rezultata dobijenih za sumporni i Portland cementni beton- zbirna analiza

S obzirom da su u okviru prethodno iznetih rezultata prikazani grafici promene parametara koji su informativnog karaktera (Slike IV42-IV48), nije bilo potrebe za njihovim posebnim tumačenjem, već se u narednom tekstu daje zbirno tumačenje promene strukture oba materijala.

Na Slici IV49 dat je uporedni prikaz srednjih vrednosti parametra *Area/Box* po kriškama uzoraka sumpornog i Portland cementnog betona posle 21 dan tretmana, dok su na Slici IV50 upoređene srednje vrednosti istog parametra tokom celokupnog vremena tretmana uzoraka oba materijala.



Slika IV49. Poređenje srednjih vrednosti parametra *Area/Box* po kriškama uzoraka sumpornog i Portland cementnog betona posle 21 dan tretmana.



Slika IV50. Poređenje srednjih vrednosti parametra *Area/Box* tokom tretmana uzoraka sumpornog i Portland cementnog betona.

Na osnovu dobijenih rezultata evidentno je da materijali različito reaguju na dejstvo agensa ubrzane destrukcije. Kod sumpornog betona uočljive su promene "otpornosti" prema agensu ubrzane destrukcije. Ovo se može protumačiti rearanžiranjem strukture i pojačanim uticajem sumpora kao veziva na svojstva sumpornog betona posle određenog vremena. U slučaju Portland cementnog betona, posle 21 dan tretmana ne može da se govori o postojanju polaznog materijala. Promene u oba sistema uočene su posle 21 dan. Može se pretpostaviti da se posle tog perioda dešava potpuna penetracija agensa ubrzane destrukcije po zapremini uzorka.

U slučaju sumpornog betona pretpostavlja se da pri potpunoj penetraciji agensa dolazi do njegove interakcije sa sumporom po celoj zapremini i da se tom interakcijom intenziviraju vezivna svojstva sumpora čime se kompaktira struktura i materijal postaje otporniji na destrukciju.

Dolazi i do preraspodele sumpora u zapremini uzorka koji praktično minimizira promene tokom vremena. To je uočeno još tokom selektivnih eksperimenata kada uzorci nisu pretrpeli značajnije promene ni posle godinu dana tretmana.

Za Portland cementni beton, delovanje agensa je destruktivno i potpuno razara osnovnu strukturu materijala.

2.6 SEM

U cilju daljeg utvrđivanja ponašanja sumpornog betona, ali i sumpora kao veziva, izvršena je strukturno-hemijska analiza korišćenjem skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM).

U prethodno iznetim analizama, rezultati su ukazivali da dolazi do sasvim različitog reagovanja ispitivanih materijala na prisustvo agensa ubrzane destrukcije. U slučaju referentnog materijala, Portland cementnog betona, došlo je do potpune destrukcije posle određenog vremena, za razliku od sumpornog betona koji je "razvio" specifične mehanizme "odbrane" od delovanja agensa ubrzane destrukcije. Interesantan podatak je da kod oba materijala dolazi do drastičnih kvalitativnih i kvantitativnih promena posle 21 dan delovanja hemijskog agensa. Imajući u vidu da je ispitivanje materijala vezano za definisanje ili kvantifikaciju strukture odnosno homogenosti samog materijala, logičan je bio nastavak ispitivanja strukture materijala povećanom rezolucijom, u konkretnom slučaju korišćenjem skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Pored rezolucije, prednost skenirajućeg elektronskog mikroskopa je i mogućnost primene tzv. dubinske oštine, što znači da nije neophodna naročita priprema uzorka. Korišćene su sledeće mogućnosti koje pruža skenirajući elektronski mikroskop:

- analiza slike generisane sekundarnim elektronima (SE) koja daje morfologiju uzorka;
- analiza slike generisane elastično odbijenim elektronima (BSE) koja daje informacije o morfološkim svojstvima sastojaka strukture i
- energodisperzivna analiza (EDS) koja omogućava elementarnu hemijsku analizu odabranih polja na uzorku.

Skening elektronski mikroskop, kao vrlo kompleksan uređaj, omogućava merenje generisanih karakterističnih x-zraka nastalih

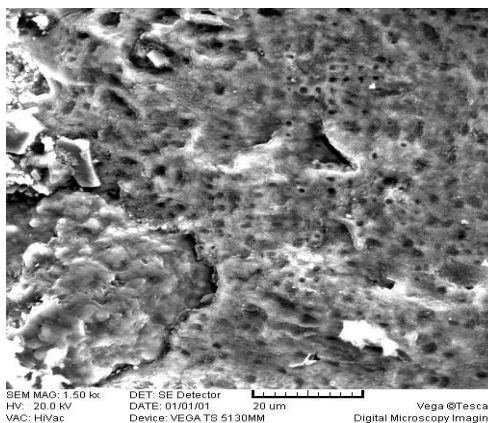
interakcijom primarnog elektronskog mlaza i ispitivanog uzorka (Slika III 1). Merenjem broja generisanih x-fotona i njihovih energija, dobija se tzv. EDS spektar na osnovu koga je moguće identifikovati elemente koji se nalaze u ispitivanoj strukturi. U praksi se retko koristi analiza u tački ili na maloj površini, a češće druge opcije, a to je linijska analiza i, što je mnogo značajnije za ispitivanje homogenosti materijala, mapiranje. Mapiranje je specijalna opcija elektronskog mikroskopa i predstavlja posmatranje uzorka samo u jednom energetsom opsegu koji se odnosi na željeni element i pri čemu se dobija površinska raspodela nekog elementa na uzorku.

Kao što je rečeno, primena hemijskog agensa za ubrzanu destrukciju iskorišćena je kao spoljna pobuda materijala, pri čemu je analizirana površinska struktura ispitivanog i referentnog materijala kao odgovor na indukovane promene. Metodologija ispitivanja bila je da se posmatraju promene strukture sumpornog betona pre tretmana i tokom 180 dana delovanja agensa. Te strukture poređene su sa strukturama referentnog materijala, Portland cementnog betona početnog stanja i tretiranog do 21 dan. Referentni materijal se potpuno degradirao posle 21 dan, tako da nije bilo mogućnosti za nastavak.

2.6.1 SEM sumpornog betona

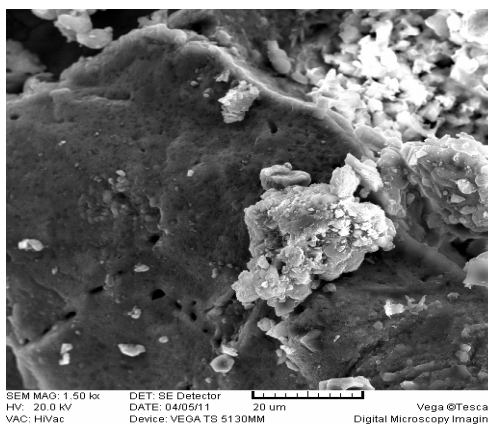
Prve analize urađene su na nepoliranim uzorcima. Cilj je bio da se utvrde morfološke promene tokom vremena sa aspekta raspodele sumpora. Snimci su pokazali postojanje vezivne faze i izdvojenih agregata.

U polaznoj strukturi uočava se izrazit, jasno definisan agregat i sumporno vezivo koje deluje kao monolitni deo sistema, Slika IV51.



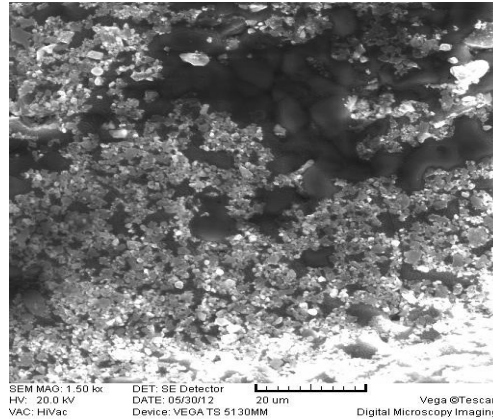
Slika IV51. SEM mikrografija nepoliranog uzorka sumpornog betona- 0 dana tretmana.

Posle 14 dana još je izraženija monolitna struktura pri čemu je vidljivo "utapanje" agregata u vezivnu fazu sistema- sumpor, Slika IV52.



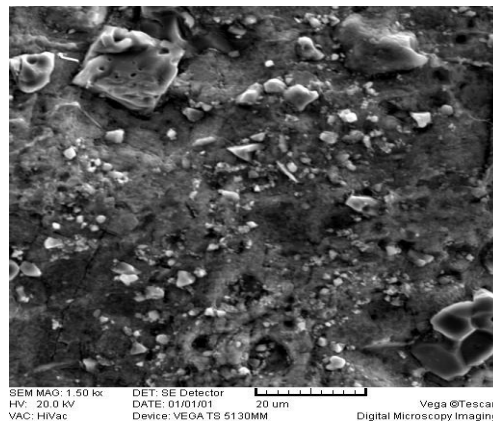
Slika IV52. SEM mikrografija nepoliranog uzorka sumpornog betona posle 14 dana tretmana.

Na Slici IV53, u odnosu na početni uzorak, takođe se uočava izraženija monolitna struktura kao i homogenizacija, odnosno "utapanje" agregata u sumpor.



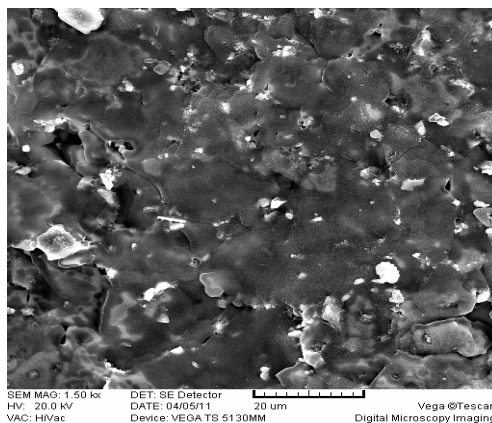
Slika IV53. SEM mikrofotografija nepoliranog uzorka sumpornog betona posle 21 dan tretmana.

Posle 60 dana struktura u odnosu na početnu takođe pokazuje dalje promene u smeru homogenizacije i "utapanja" agregata u vezivnu masu, Slika IV54.



Slika IV54. SEM mikrofotografija nepoliranog uzorka sumpornog betona posle 60 dana tretmana.

Analizom strukturnih promena pojavljuje se mehanizam homogenizacije materijala pod delovanjem agensa, koji je izražen i posle 180 dana kiselinskog tretmana, pri čemu je jasno vidljivo sekundarno vezivanje agregata za osnovnu masu veziva, Slika IV55.



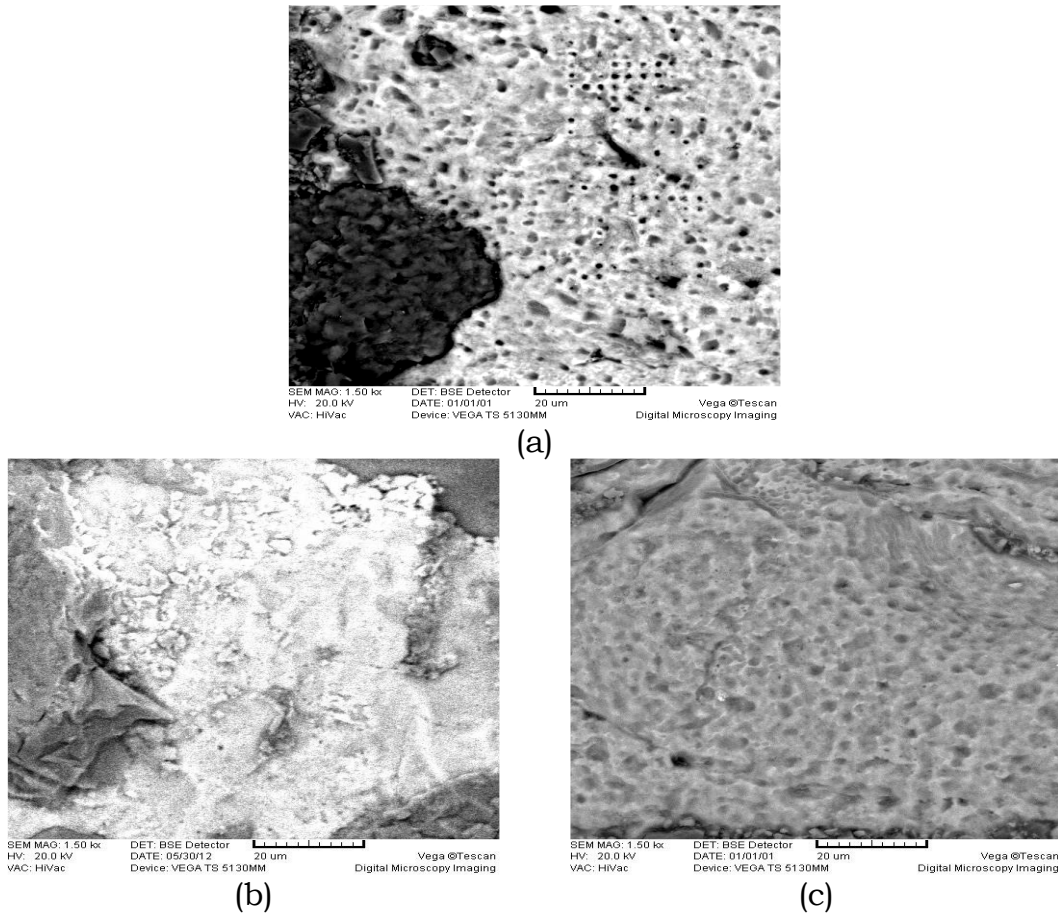
Slika IV55. SEM mikrofotografija nepoliranog uzorka sumpornog betona posle 180 dana tretmana.

Da bi se utvrdile strukturne promene, urađena je ponovna analiza na poliranim uzorcima. Strukturne promene praćene su korišćenjem elastično odbijenih- back scatter elektrona (BSE) koji su ukazali na različite strukturne elemente u uzorcima.

Na Slici IV56 prikazani su BSE snimci uzoraka sumpornog betona.

Na snimcima Slike IV56 jasno se izdvaja vezivna faza.

Elastično odbijeni elektroni korišćeni su da bi se izdvojili ingradijenti strukture. Na taj način, povećanom rezolucijom posmatranja uzoraka pokazana je segregacija sumpora i punioca tokom vremena tretmana. Upravo snimanje BSE detektorom predstavljalo je i selektivnu analizu za primenu energodisperzivne (EDS) karakterizacije materijala koja sledi.

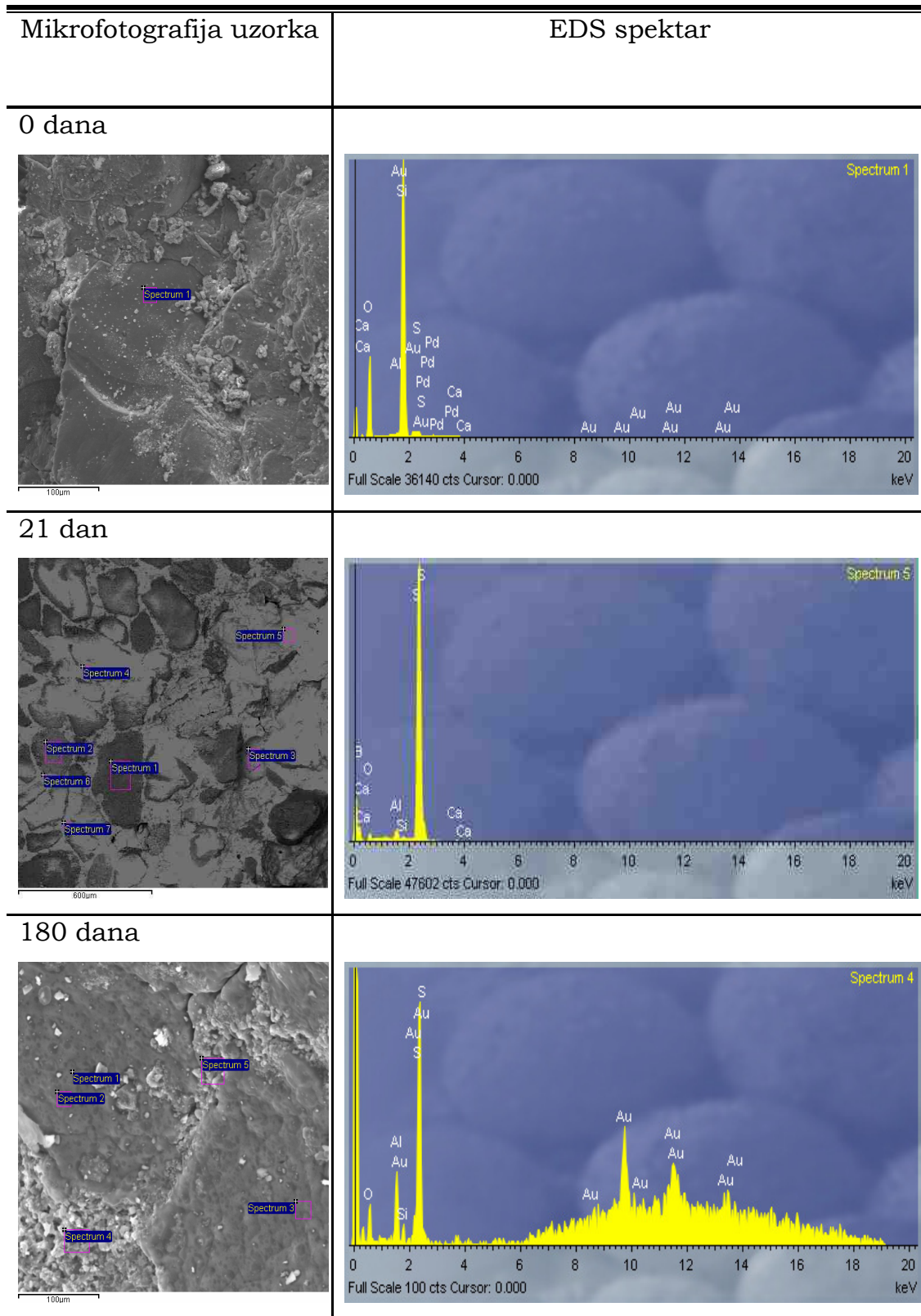


Slika IV56. BSE mikrofotografije uzoraka sumpornog betona:
(a) netretiranog; (b) posle 21 dan; (c) posle 180 dana.

EDS analiza urađena je sa aspekta raspodele sumpora i silicijuma u ispitivanim uzorcima.

Inicijalne analize primenom energodisperzivne metode urađene su na delovima površine uzorka da bi se pratila promena udela elemenata od interesa. U ovom slučaju, pored sumpora, praćen je i silicijum koji kao dominantan sastojak agregata predstavlja drugi element po zastupljenosi u sumpornom betonu (26,4%).

EDS spektri i korespondentne mikrofotografije sa označenim položajima analiziranih površina uzoraka sumpornog betona tokom vremena dejstva agensa prikazane su na Slici IV 57.



Slika IV57. Mikrofotografije i EDS spektri uzorka sumpornog betona tokom tretmana.

Na EDS spektru početnog, netretiranog uzorka sumpornog betona uočava se da je, pored sumpora, dominantan element silicijum, kao i aluminijum i kalcijum. Ideja je bila da se praćenjem promene udela sumpora i silicijuma utvrdi uticaj agensa ubrzane destrukcije. Na EDS spektru uzorka sumpornog betona tretiranog 21 dan zapaža se promena odnosa sumpora i silicijuma, što ukazuje na mogućnost segregacije sumpora usled delovanja agensa ubrzane destrukcije. EDS spektar uzorka sumpornog betona posle 180 dana tretmana takođe pokazuje promenu odnosa sumpora i silicijuma. Treba napomenuti da je prisustvo plemenitih metala na EDS spektrima posledica pripreme uzoraka naparavanjem.

Energodisperzivna analiza ukazala je na mogućnost postojanja segregacije sumpora u ispitivanim uzorcima kao načina reagovanja materijala na delovanje agensa ubrzane destrukcije. Iako je EDS analiza urađena na maloj površini, pokazala je istu tendenciju promena u uzorcima kao i BSE analiza i na makro planu optička analiza.

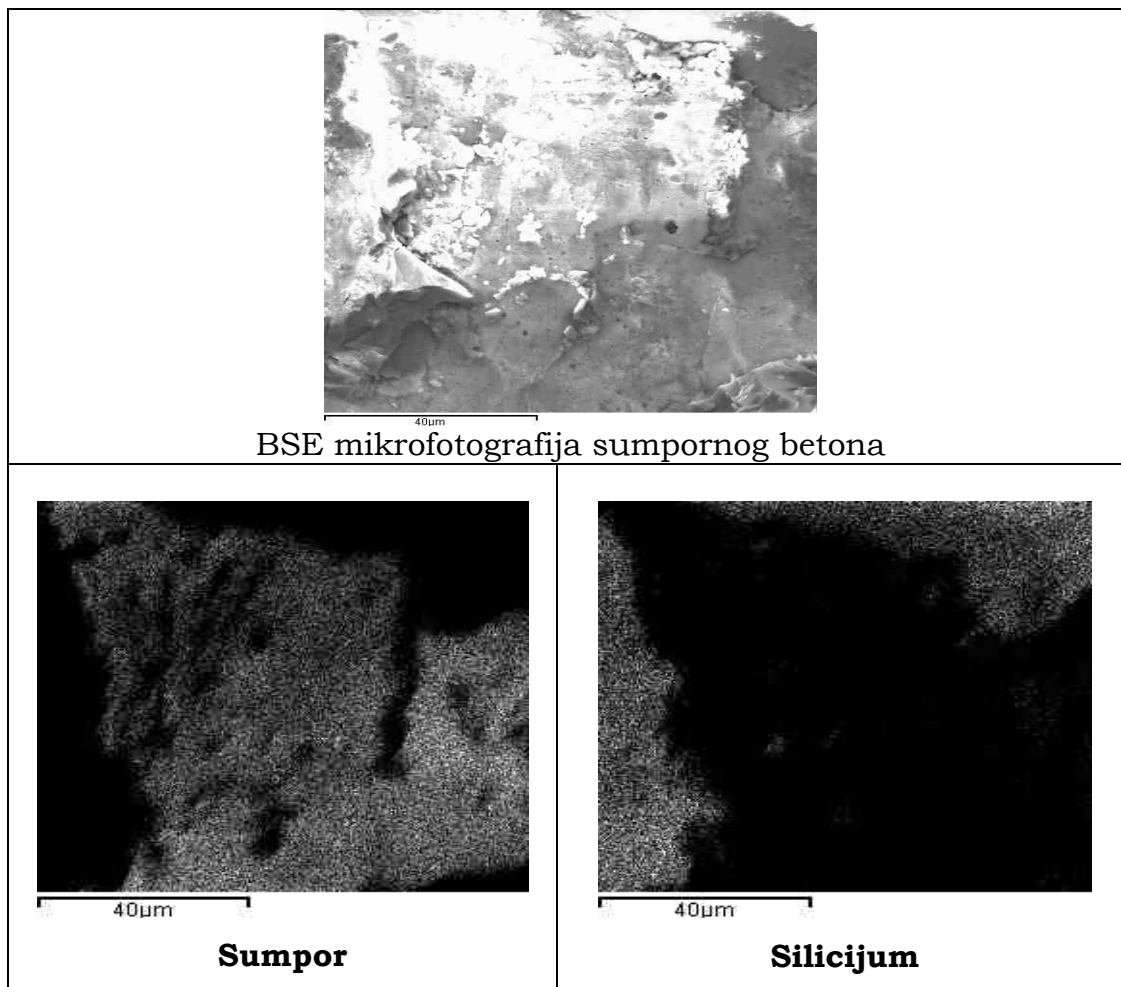
Da bi se pokazala segregacija, korišćena je još jedna opcija SEM, a to je mapiranje uzorka.

Mapiranje je "posmatranje" uzorka kroz "filter" izabranog elementa, u konkretnom slučaju to su sumpor i silicijum. Kao referentni element i ovde je izabran silicijum pošto je prisutan u celoj masi uzorka s obzirom da je glavni sastojak agragata.

Urađene mape sumpora i silicijuma uzorka tretiranog 21 dan, prikazane su na Slici IV 58 uz korespondentnu mikrofotografiju.

Na osnovu prikazanih mapa, očigledno je postojanje kvalitativnih razlika u raspodeli izabranih elemenata posle 21 dan delovanja agensa ubrzane destrukcije na sumporni beton.

Na prikazanoj slici jasno se vidi da posle 21 dan delovanja agensa ubrzane destrukcije na sumporni beton dolazi do inicijalne segregacije sumpora.



Slika IV58. Mape elemenata uzorka sumpornog betona tretiranog 21 dan.

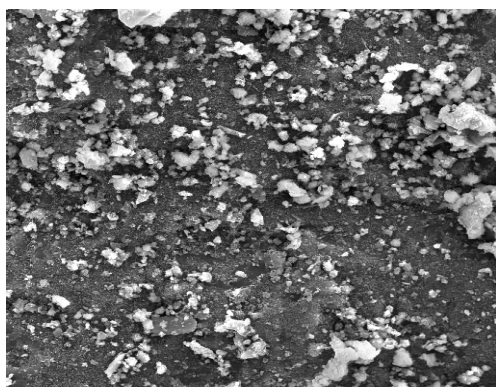
To ukazuje na zapreminsko rearanžiranje sumpora usled dejstva agensa i, samim tim, na promenu strukture. Ovi rezultati u saglasnosti su sa rezultatima ispitivanja pritiskne čvrstoće koja je povećana posle 21 dan tretmana, kao i sa ultrazvučnim ispitivanjima. Činjenica je da do rearanžiranja dolazi tek pošto se u kompletnoj zapremini uzorka ostvari interakcija sa agensom ubrzane destrukcije kada nastaju i kvalitativne promene svojstava ispitivanog materijala.

Segregacija u ovom slučaju predstavlja samo pokazatelj rearanžiranja sumpora unutar strukture u cilju povećanja njene homogenosti.

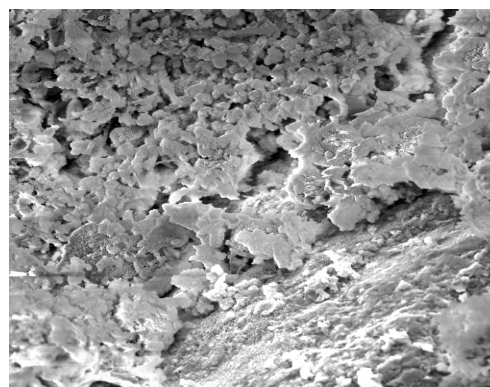
2.6.2 SEM Portland cementnog betona

Na Slici IV59 prikazane su SEM mikrofotografije početnog uzorka Portland cementnog betona i posle 21 dan tretmana.

Struktura polaznog materijala slična je polaznoj strukturi sumpornog betona. Uočava se zrnčasta homogena struktura, pri čemu se jasno razlikuju komponente agregata i Portland cementa kao veziva. Struktura materijala posle 21 dan pokazuje kvalitativnu promenu do tzv. pločaste. To znači da je tokom delovanja agensa došlo do aglomeracije i stvaranja pločastih formacija na samoj površini uzorka što ukazuje na povećanje krtosti i stvaranje slojeva koji nisu povezani jačim vezama, kao i na mehaničku nestabilnost materijala. Sa aspekta strukturnih promena, agens ubrzane destrukcije doveo je do stvaranja pločastih nestabilnih struktura delovanjem na komponente betona koje za posledicu na makro planu ima potpunu degradaciju ispitivanog sistema. To je u saglasnosti i sa ostalim ispitivanjima izvršenim u ovom radu.



(a)



(b)

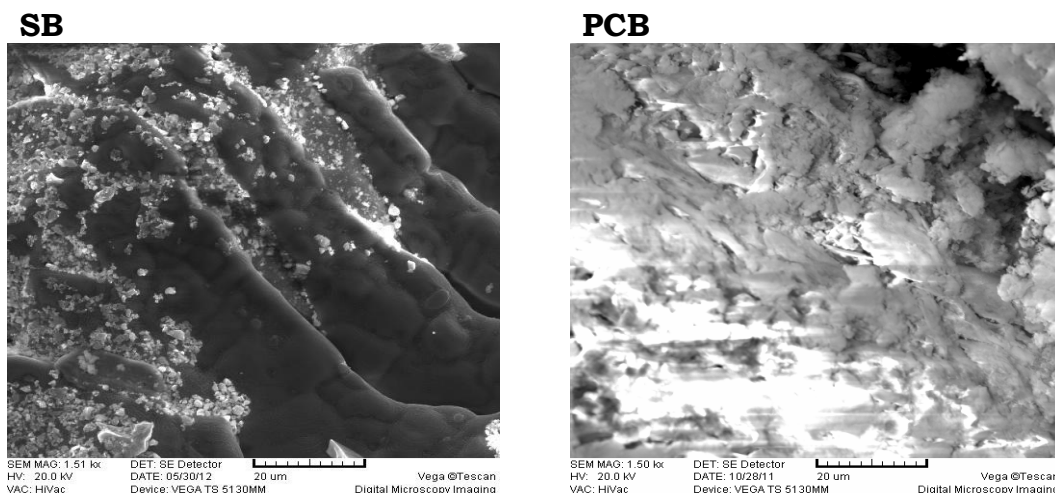
Slika IV59. SEM mikrofotografije uzorka Portland cementnog betona: a) netretiranog; b) posle 21 dan tretmana.

EDS analiza uzorka Portland cementnog betona nije rađena iz razloga što je u pitanju poznat materijal, kao i zbog činjenice da se posle 21 dan tretmana raspadao.

2.6.3 Poređenje rezultata dobijenih za sumporni i Portland cementni beton- zbirna analiza

Analiza mikroskopskih snimaka uzoraka sumpornog i Portland cementnog betona dobijenih skenirajućim elektronskim mikroskopom pokazuje dve različite "reakcije" materijala na indukovane promene uzrokovane agensom ubrzane destrukcije. U slučaju sumpornog betona, vezivna faza (sumpor) se rearanžira pod dejstvom agensa i uslovno homogenizuje strukturu. Na nekoliko primera vidljivo je sekundarno vezivanje agregata, verovatno indukovano dejstvom agensa ubrzane destrukcije, što dodatno homogenizuje materijal. U tom slučaju, nameće se analogija sumpornog betona sa prenapregnutim betonom, pri čemu unošenje spoljnog poremećaja dovodi do novog kvaliteta materijala (sa aspekta eksploatacije). U ovom slučaju, pokazalo se da hemijska aktivacija sumpornog betona, odnosno sumpora kao veziva dovodi do strukturnih promena u samom materijalu. Za razliku od sumpornog betona, u slučaju referentnog materijala, Portland cementnog betona, dolazi do potpune destrukcije polazne strukture, pri čemu vezivna faza biva potpuno degradirana pod uticajem agensa. Kao primer, na Slici IV60 prikazane su mikrofotografije uzoraka oba materijala nakon istog vremena dejstva agensa ubrzane destrukcije od 21 dan.

Svi dosadašnji rezultati ukazuju na činjenicu da kod sumpornog betona dolazi do rearanžiranja strukture tokom dejstva agensa ubrzane destrukcije koja se ogleda u promeni homogenosti što je utvrđeno morfološkim ispitivanjima- primenom optičkog stereomikroskopa i skenirajućeg elektronskog mikroskopa, kao i ultrazvučnim ispitivanjima.



Slika IV60. Poređenje SEM mikrofotografija uzoraka sumpornog i Portland cementnog betona posle 21 dan tretmana.

2.6.4 Zaključak SEM analiza

Prikazanim SEM analizama korišćenjem specifične metode ispitivanja materijala potkrepljeni su zaključci prethodnih ispitivanja. Sasvim je izvesno da posle 21 dan delovanja agensa ubrzane destrukcije, kada je celokupna zapremina pod njegovim uticajem, dolazi do koncentrisanja sumpora. Jasno je da se time povećava njegova vezivna efikasnost, što se na makro planu prikazuje kao povećanje homogenosti i poboljšanje mehaničkih svojstava. Ako je ova pretpostavka tačna, onda je bilo potrebno ispitati delovanje drugog sistema destrukcije, koji će selektivno uticati na sumpor i potvrditi postavljeni model. Pošto je sumpor sastojak materijala koji je najmanje termički otporan, uslovni agens destrukcije je termičko opterećenje uzorka, a snimanje zapreminskih promena trebalo je izvršiti nedestruktivnom metodom.

2.7 Termovizijska analiza

Kao finalno ispitivanje urađena je analiza termičkih svojstava sumpornog betona koji je pretrpeo određeno vreme dejstva agensa ubrzane destrukcije. Analiziran je početni uzorak sumpornog betona i uzorci tretirani 21 dan i 180 dana, kao i početni, netretirani uzorak referentnog, Portland cementnog betona.

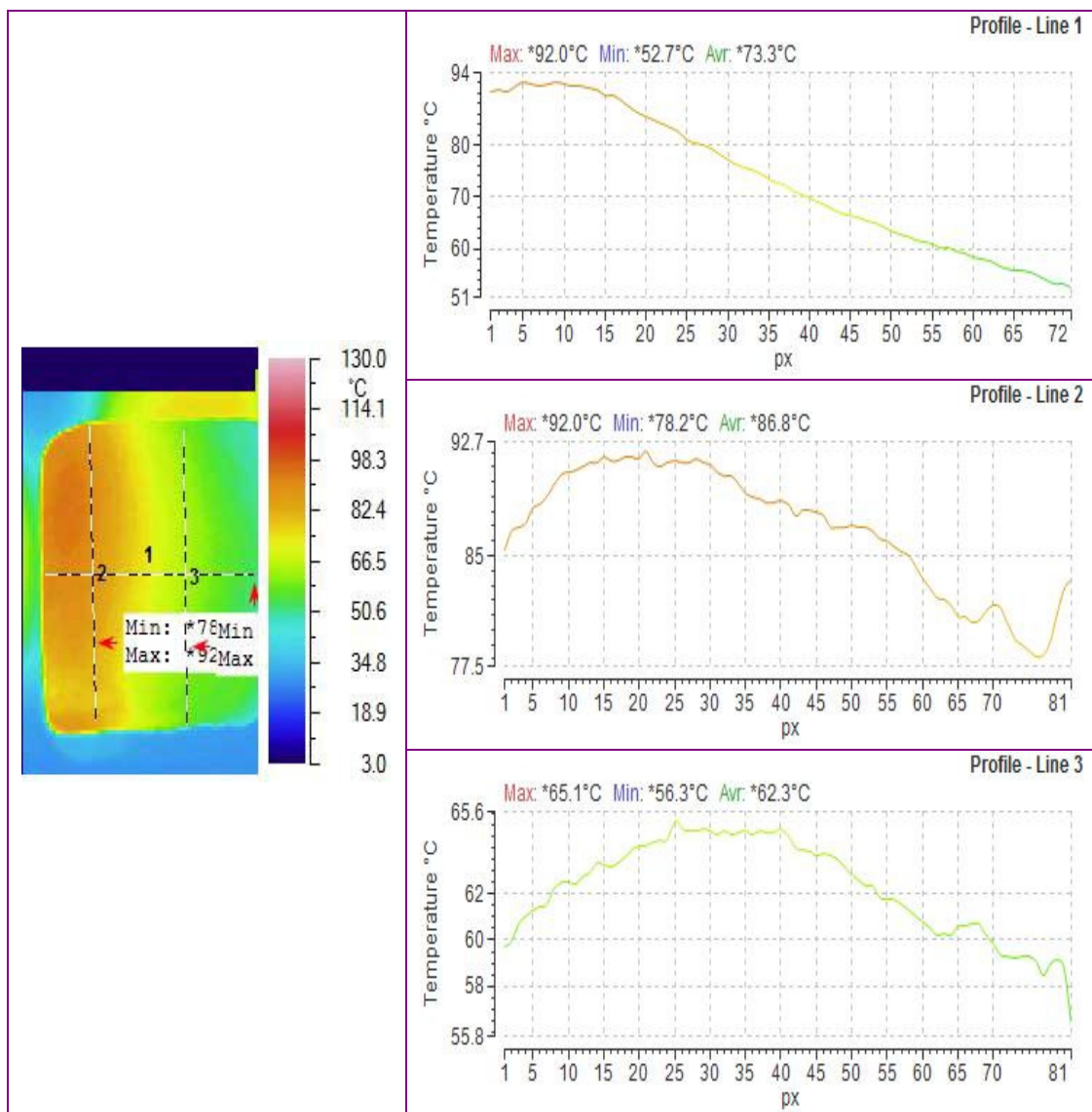
Uzorci su ispitivani u komori sa grejnom pločom, prikazanoj na Slici III7, a snimani su tokom vremenskog perioda od 60 minuta, pri čemu je grejna ploča bila zagrejana na temperaturu od 40 ± 5 °C.

Savremeni termovizijski sistemi koriste novu vrstu volumetrijskih detektora i, samim tim, omogućavaju širok spektar primene. Detektori koji daju dvodimenzionalnu raspodelu temperatura na površini objekta imaju visoku rezoluciju (do $0,01$ °C) čime obezbeđuju adekvatno snimanje procesa koji se odvijaju u ispitivanom uzorku.

Postavka eksperimenta podrazumevala je da će termičkim opterećenjem doći do destrukcije uzoraka sumpornog betona, a bazirana je na hipotezi da je tokom delovanja agensa ubrzane destrukcije došlo do "grupisanja" sumpora unutar strukture, odnosno stvaranja delova strukture sa povećanim sadržajem sumpora. To je dovelo do promene mehaničkih svojstava materijala. Pri termičkom opterećenju pretpostavljeno je da će sumpor, kao termički najnestabilniji deo strukture, biti degradiran u relativno kratkom vremenskom periodu. Vremenske promene praćene su termičkim snimanjem, odnosno snimanjem raspodele temperatura po uzorku, što je trebalo da dokaže ili opovrgne iznetu hipotezu.

Treba napomenuti da je primenom termovizije ispitivanjima dodata još jedna vremenska dimenzija- hemijski tretirani uzorci određeno vreme zatim su termički opterećivani određeno vreme.

Primer termograma i analize profila prikazan je na Slici IV61.



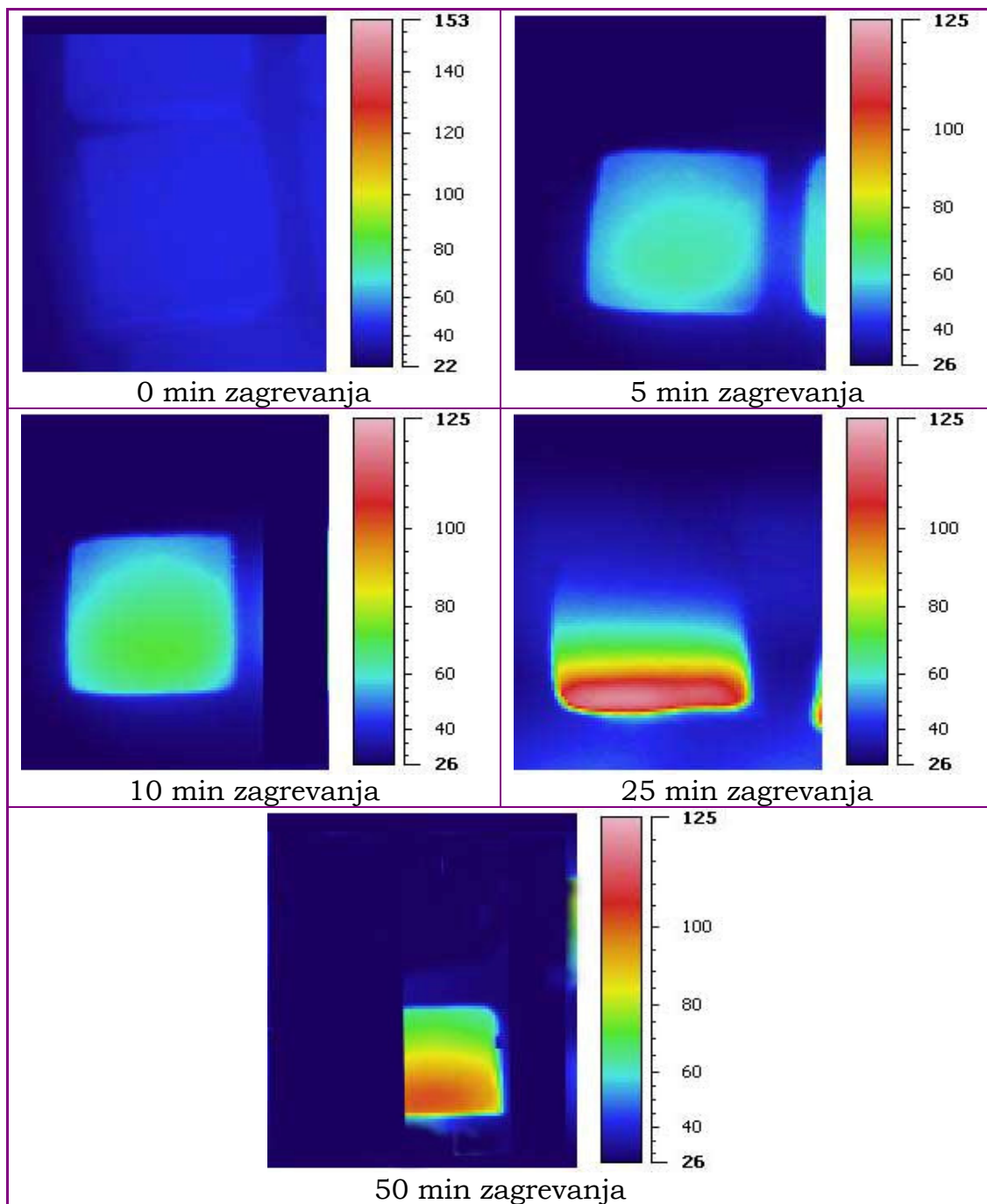
Slika IV61. Termogram i temperaturni profili.

Na Slici IV61 prikazan je način obrade termograma, odnosno mogućnost različitih linijskih temperaturnih promena. Ova analiza korisna je za utvrđivanje delova površine na kojima je došlo do najvećih ili najmanjih temperaturnih promena.

Za konačnu analizu najbolje je koristiti ukupnu dvodimenzionalnu analizu raspodela i promena temperatura na ispitivanom izorku. Na taj način dobijaju se 3D- grafici koji jasno ukazuju na nivo i karakter promena.

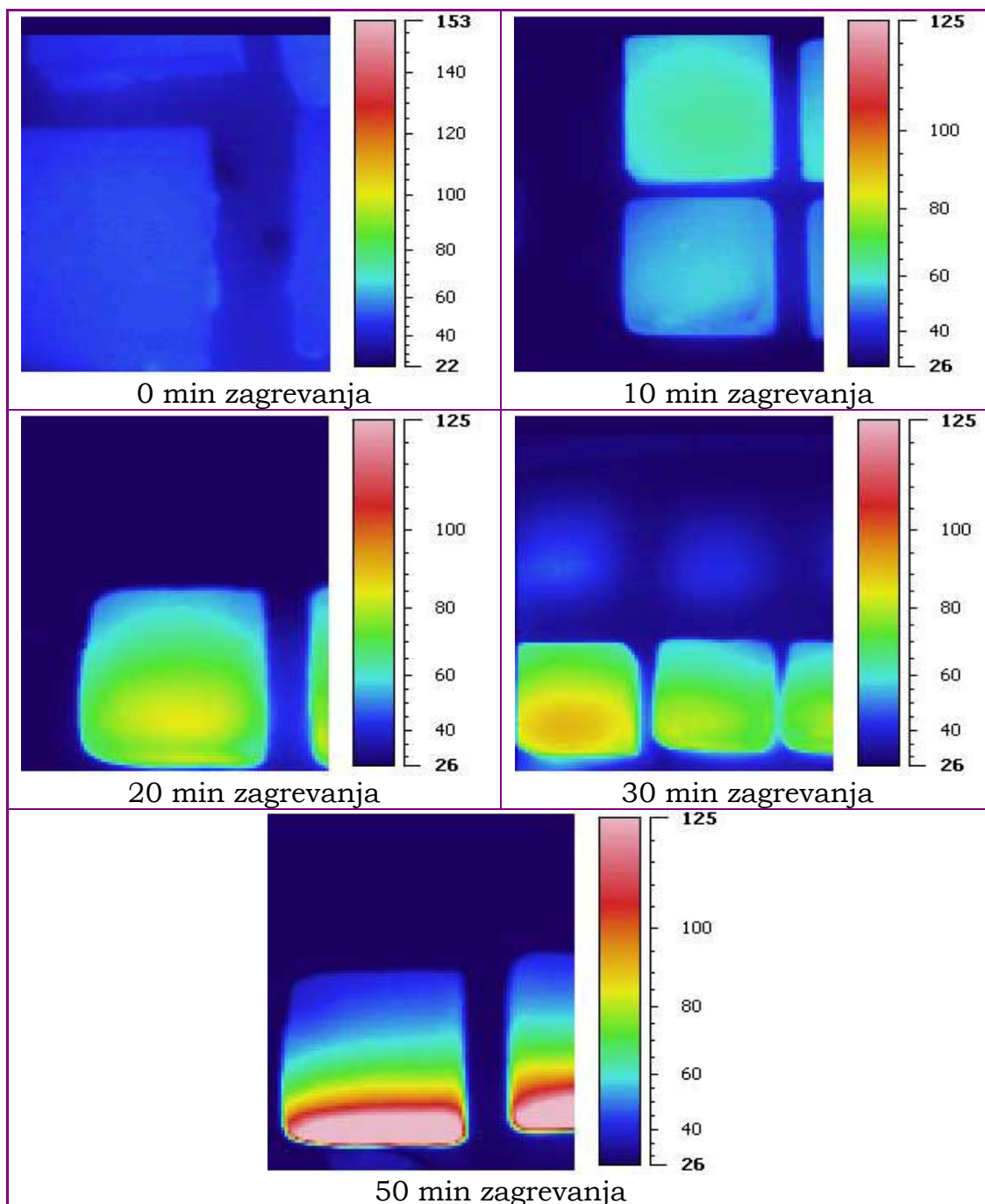
2.7.1 Analiza rezultata dobijenih za sumporni beton

Na Slici IV62 prikazano je ponašanje početnog uzorka sumpornog betona tokom perioda zagrevanja od 50 min kada je došlo do omekšavanja i deformacije zbog čega snimanje nije nastavljeno.



Slika IV62. Termogrami početnog uzorka sumpornog betona tokom perioda zagrevanja od 50 min.

Na Slici IV63 prikazano je ponašanje sumpornog betona tretiranog 21 dan tokom 50 min zagrevanja kada je došlo do omekšavanja i deformacije uzorka zbog čega je snimanje prekinuto.

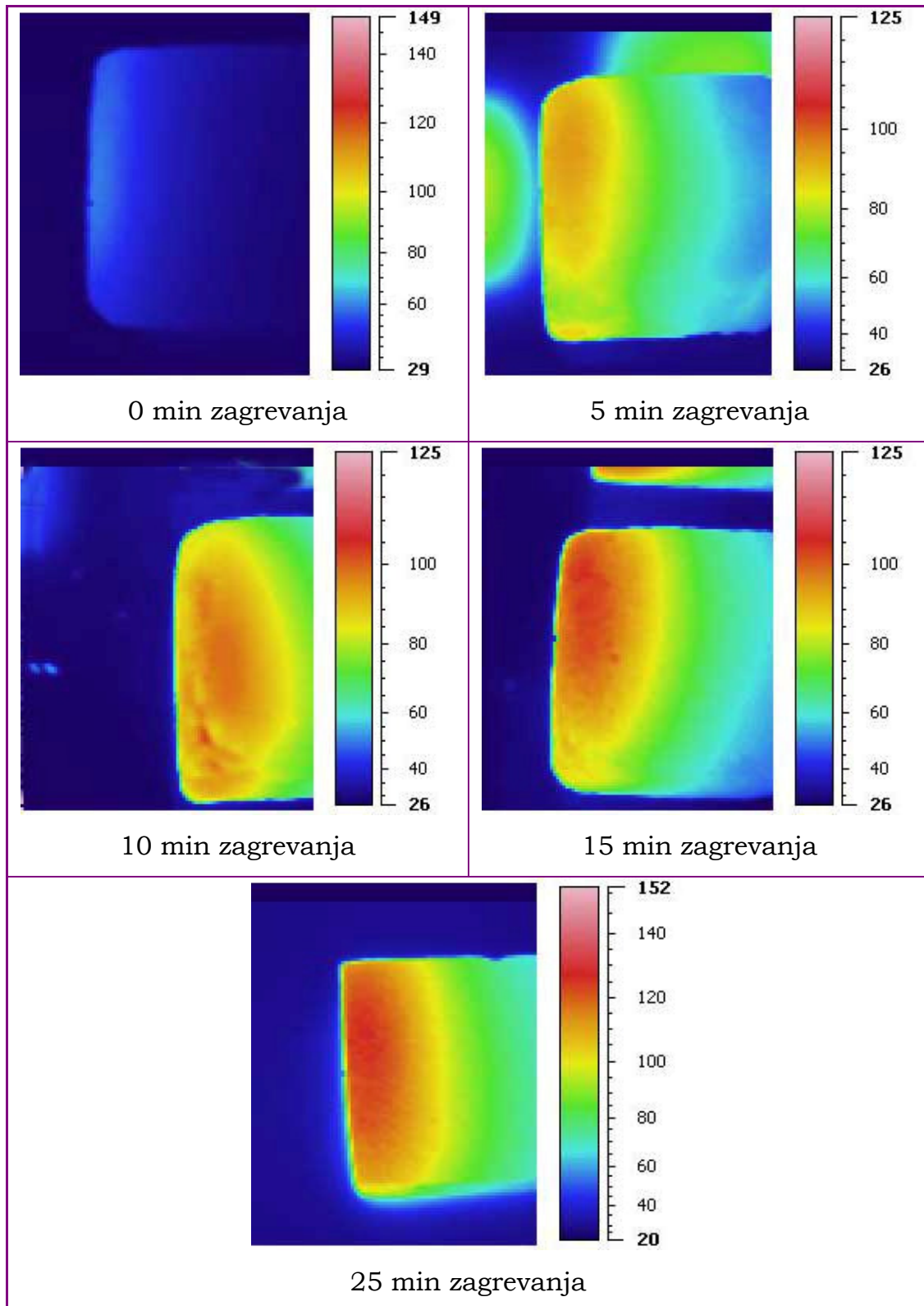


Slika IV63. Termogrami uzorka sumpornog betona tretiranog 21 dan tokom perioda zagrevanja od 50 min.

Na termogramima se vidi da su posle vremena zagrevanja od 20 min detektovane temperature iznad 40°C što ukazuje na činjenicu da je unutar mase samog uzorka došlo do sekundarnih, egzotermnih reakcija koje su uslovile njegovo omekšavanje i deformaciju.

Na Slici IV64 prikazani su termogrami uzorka sumpornog betona tretiranog 180 dana tokom perioda zagrevanja od 25 min kada je došlo do omekšavanja i deformacije uzorka usled čega je dalje snimanje obustavljeno.

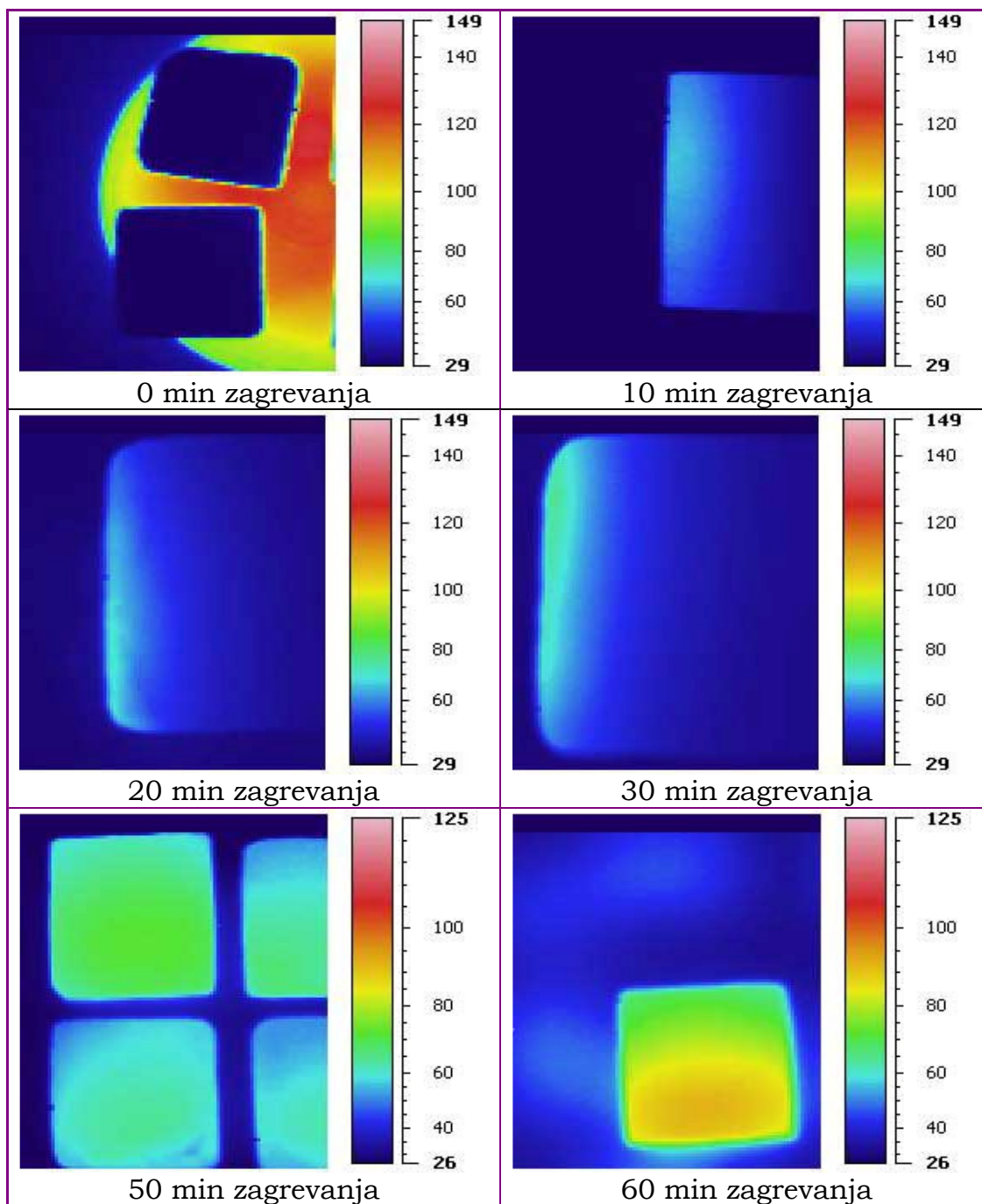
Ovde se uočavaju povećane temperature u odnosu na uzorke tretirane 21 dan što se tumači intenzivnijim sekundarnim, egzotermnim reakcijama usled rearanžiranja sumpora ili stvaranja nestabilnih sumpornih jedinjenja tokom destrukcije pod dejstvom agensa što je dovelo do brže destrukcije uzorka pod termičkim opterećenjem.



Slika IV64. Termogrami uzorka sumpornog betona tretiranog 180 dana tokom perioda zagrevanja od 25 min.

2.7.2 Analiza rezultata dobijenih za Portland cementni beton

Slika IV65 prikazuju ponašanje početnog uzorka Portland cementnog betona tokom perioda zagrevanja od 60 min.



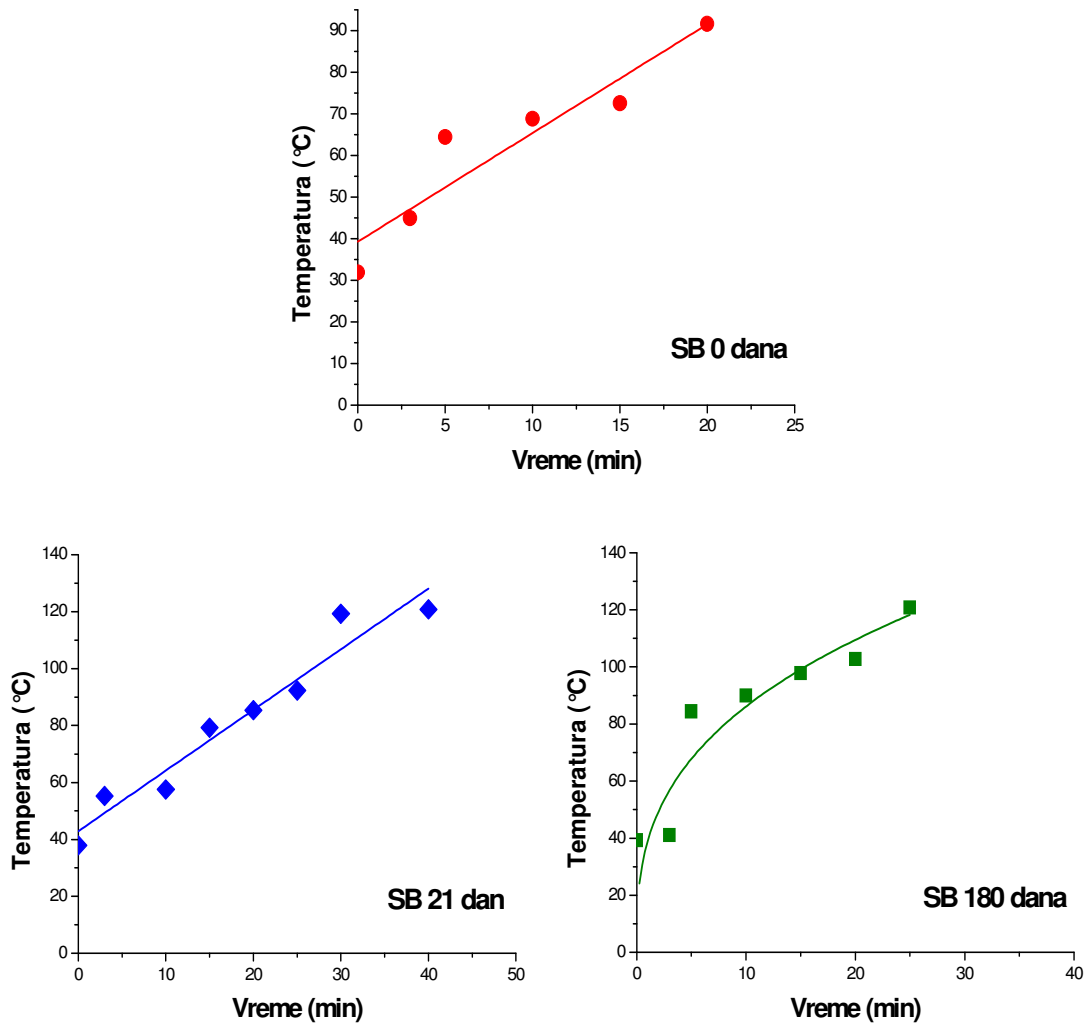
Slika IV65. Termogrami početnog uzorka Portland cementnog betona tokom perioda zagrevanja od 60 min.

Na datim slikama ne uočavaju se polja sa povišenom temperaturom već tačkaste nehomogenosti koje najverovatnije odgovaraju sastojcima Portland cementnog betona sa različitim toplotnim provodljivostima. I ovde je prisutno povećanje temperature u masi uzorka tokom vremena što takođe ukazuje na postojanje određenog broja sekundarnih, egzotermnih reakcija. Te promene znatno su slabijeg intenziteta nego kod sumpornog betona i očigledno bez vidljivih makro posledica po uzorak. Za razliku od sumpornog betona, uzorak Portland cementnog betona pokazuje značajniju termičku stabilnost. Pošto posle 60 minuta termičkog opterećenja nije došlo do bitnijih promena i, s obzirom da se radi o referentnom materijalu, snimanje je prekinuto.

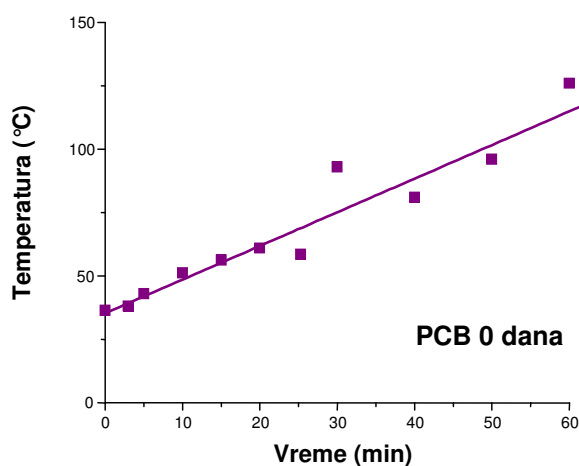
2.7.3 Poređenje promena

sumpornog i Portland cementnog betona tokom termičkog opterećenja

Na Slici IV66 prikazani su grafici izmerenih maksimalnih temperatura ispitivanih uzoraka sumpornog betona tokom vremena termičkog opterećenja, a na Slici IV67 Portland cementnog betona.



Slika IV66. Izmerene maksimalne temperature uzoraka sumpornog betona tokom vremena termičkog opterećenja.



Slika IV67. Izmerene maksimalne temperature uzoraka Portland cementnog betona tokom vremena termičkog opterećenja.

Na graficima se uočavaju razlike u ponašanju uzoraka, što je i razumljivo jer se faktički radi o četiri različita materijala.

Kada je u pitanju sumporni beton, termovizijska ispitivanja su pokazala da se dejstvom agensa ubrzane destrukcije za različita vremena tretmana kiselinom dešavaju transformacije koje dovode do promene termičkih svojstava materijala.

Zavisnosti dobijene regresionom analizom početnih uzoraka sumpornog betona i tretiranih 21 dan su linearne i sa relativno malom brzinom degradacije termičkih svojstava. Činjenica je da posle određenog vremena termičkog opterećenja (do 50 min) dolazi do promene strukture koja se manifestuje u formi omekšavanja uzoraka kada se termovizijska snimanja prekidaju.

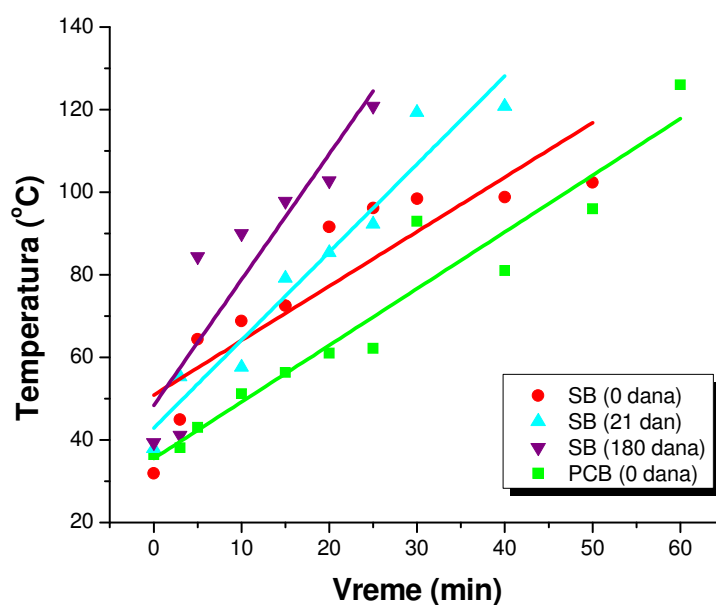
Kod uzoraka tretiranih 180 dana, termičko opterećenje još intenzivnije deluje na promenu unutar uzorka i njegovu deformaciju u kraćem vremenu. Regresiona analiza je u ovom slučaju pokazala nelinearnu i to stepenu zavisnost sa relativno velikim gradijentom promene termičkih svojstava unutar zapremine uzorka. Samim tim,

ovaj uzorak brže je bio transformisan- omekšan u odnosu na uzorke koji su kraće vreme tretirani agensom ubrzane destrukcije.

Referentni, Portland cementni beton pokazao je dobru termičku stabilnost i posle vremena u kome su se uzorci sumpornog betona deformisali. I pored uočenih lokalnih egzotermnih reakcija nije došlo do deformisanja uzorka. Zavisnost dobijena regresionom analizom je linearna i ona koreliše sa zavisnostima dobijenim za uzorke sumpornog betona tretirane do 21 dan.

I ovim ispitivanjima je pokazano da posle određenog vremena tretmana agensom ubrzane destrukcije dolazi do kvalitativnih i kvantitativnih promena u strukturi materijala.

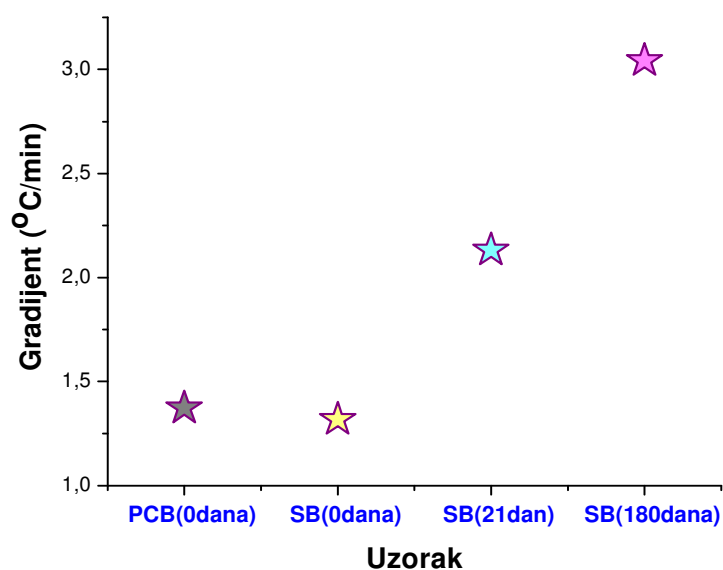
Radi lakšeg poređenja, na Slici IV68 prikazan je zbirni grafik izmerenih maksimalnih temperatura svih ispitivanih uzoraka tokom vremena termičkog opterećenja.



Slika IV68. Zbirni grafik izmerenih maksimalnih temperatura uzoraka sumpornog i Portland cementnog betona tokom vremena termičkog opterećenja.

Da bi se utvrdile, odnosno kvantifikovale promene termičkih svojstava materijala usled izlaganja dejstvu agensa ubrzane destrukcije urađena je regresiona analiza odnosno fitovanje dobijenih maksimalnih temperatura na uzorku tokom vremena snimanja termičkog opterećanja. Fitovanje je izvršeno tako što je pretpostavljeno da je u prvoj aproksimaciji moguće koristiti linearni model kako bi se poredile brzine promena odgovora uzoraka materijala na termičko opterećenje, odnosno gradijenti.

Na Slici 69 date su vrednosti gradijenata za ispitivane uzorke.



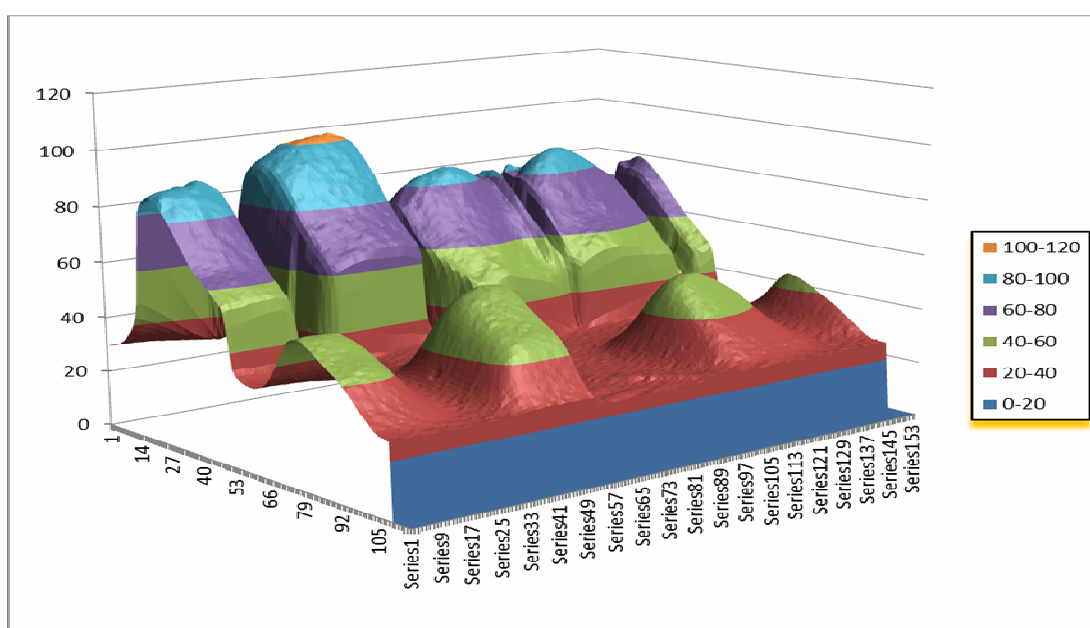
Slika 69. Gradijenti promena uzoraka sumpornog i Portland cementnog betona usled termičkog opterećenja.

Sa grafika na Slici 69 jasno se vidi da gradijenti znatno rastu kod uzoraka koji su duže tretirani agensom. Znači da za kraće vreme dolazi do promene usled jediničnog termičkog opterećenja. Ta činjenica ukazuje na moguće postojanje sekundarnih reakcija u već rearanžiranim strukturama uzoraka tretiranih 21 i 180 dana u odnosu na netretirane uzorke. Navedena razmatranja, osim što su u skladu sa činjenicom o neotpornosti sumpornog betona na temperaturu u odnosu na Portland cementni beton, ukazuju i da posle 21 dan tretmana sumpor preuzima vodeću ulogu.

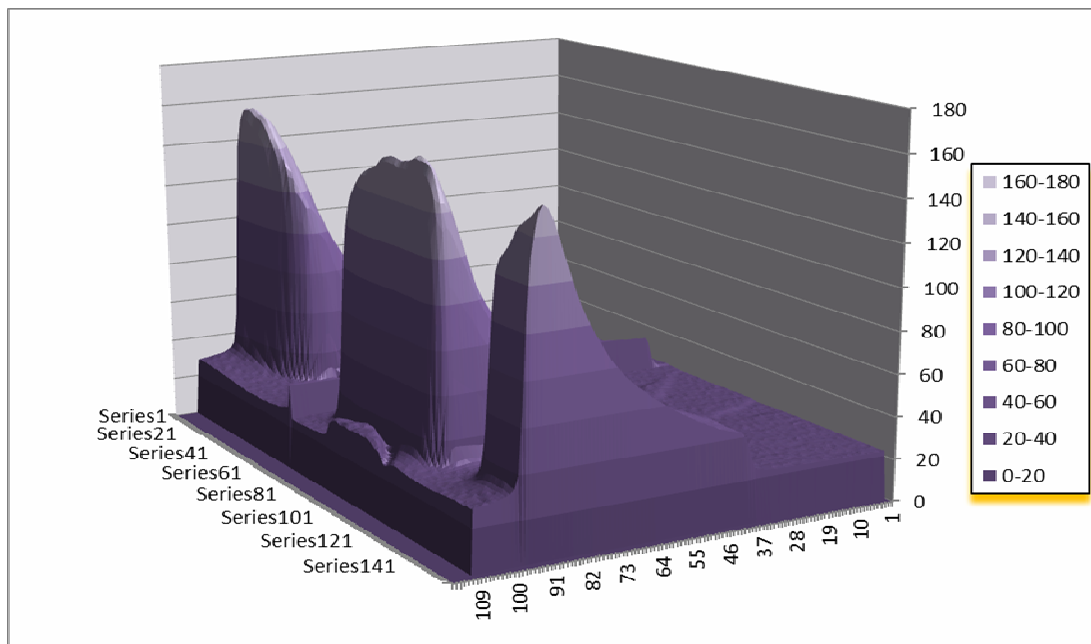
2.7.4 3D- grafici raspodela temperatura

Na osnovu prikazanih termograma urađena je već pomenuta ukupna dvodimenzionalna analiza raspodela i promena temperatura na ispitivanim uzorcima, a rezultati su iskazani kao 3D- grafici.

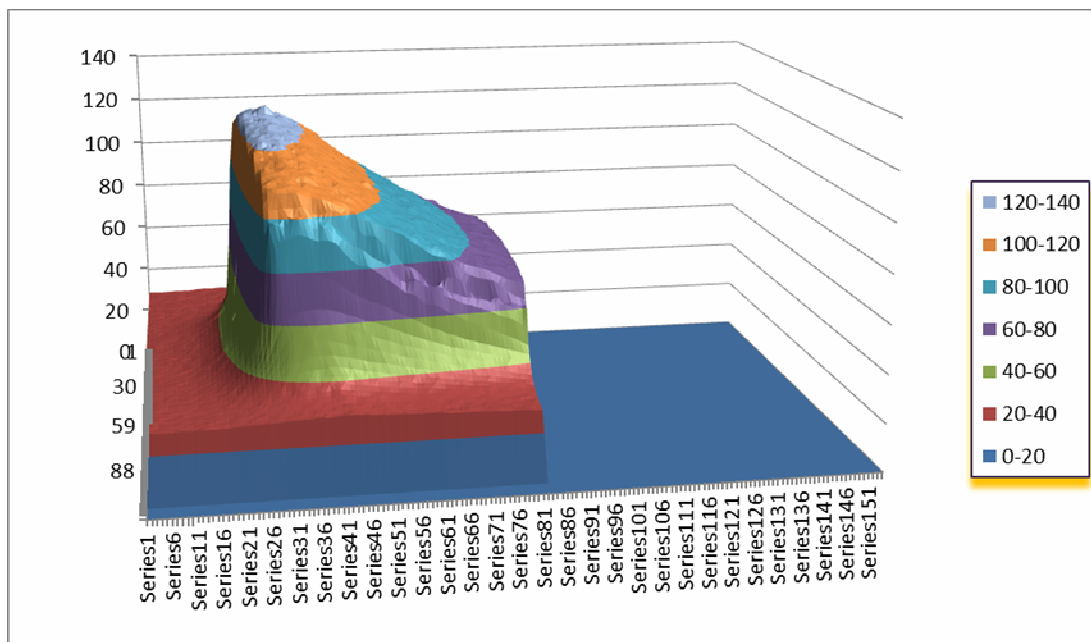
Na Slikama IV70-IV73 prikazani su 3D- grafici raspodela temperatura u uzorcima sumpornog i Portland cementnog betona.



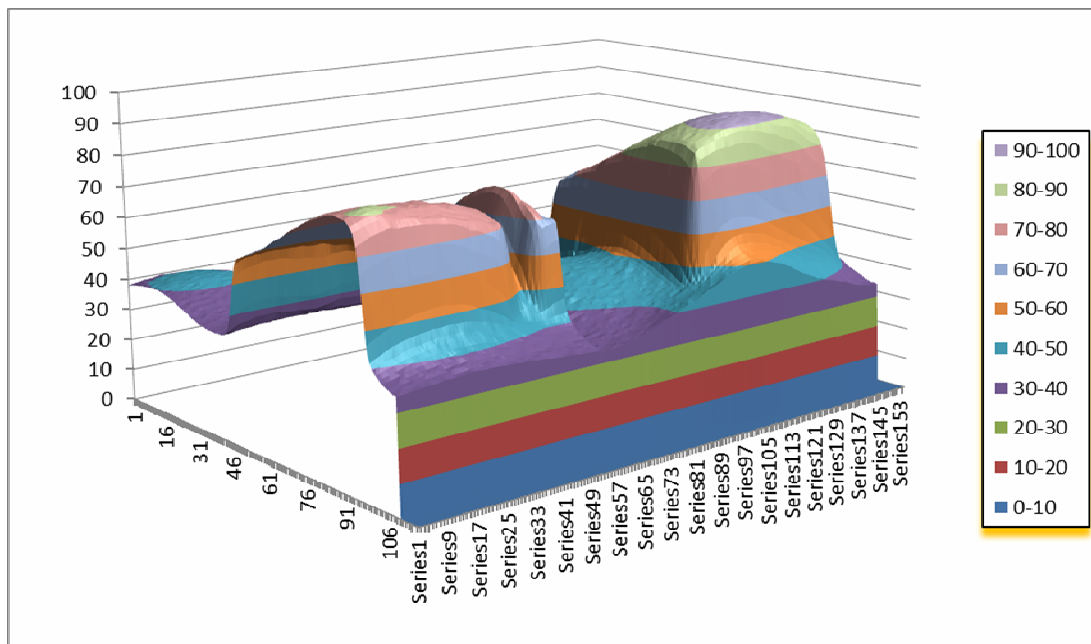
Slika IV70. Raspodela temperatura u početnom, hemijski netretiranom uzorku sumpornog betona termički opterećenom 50 min.



Slika IV71. Raspodela temperatura u uzorku sumpornog betona hemijski tretiranom 21 dan i termički opterećenom 50 min.

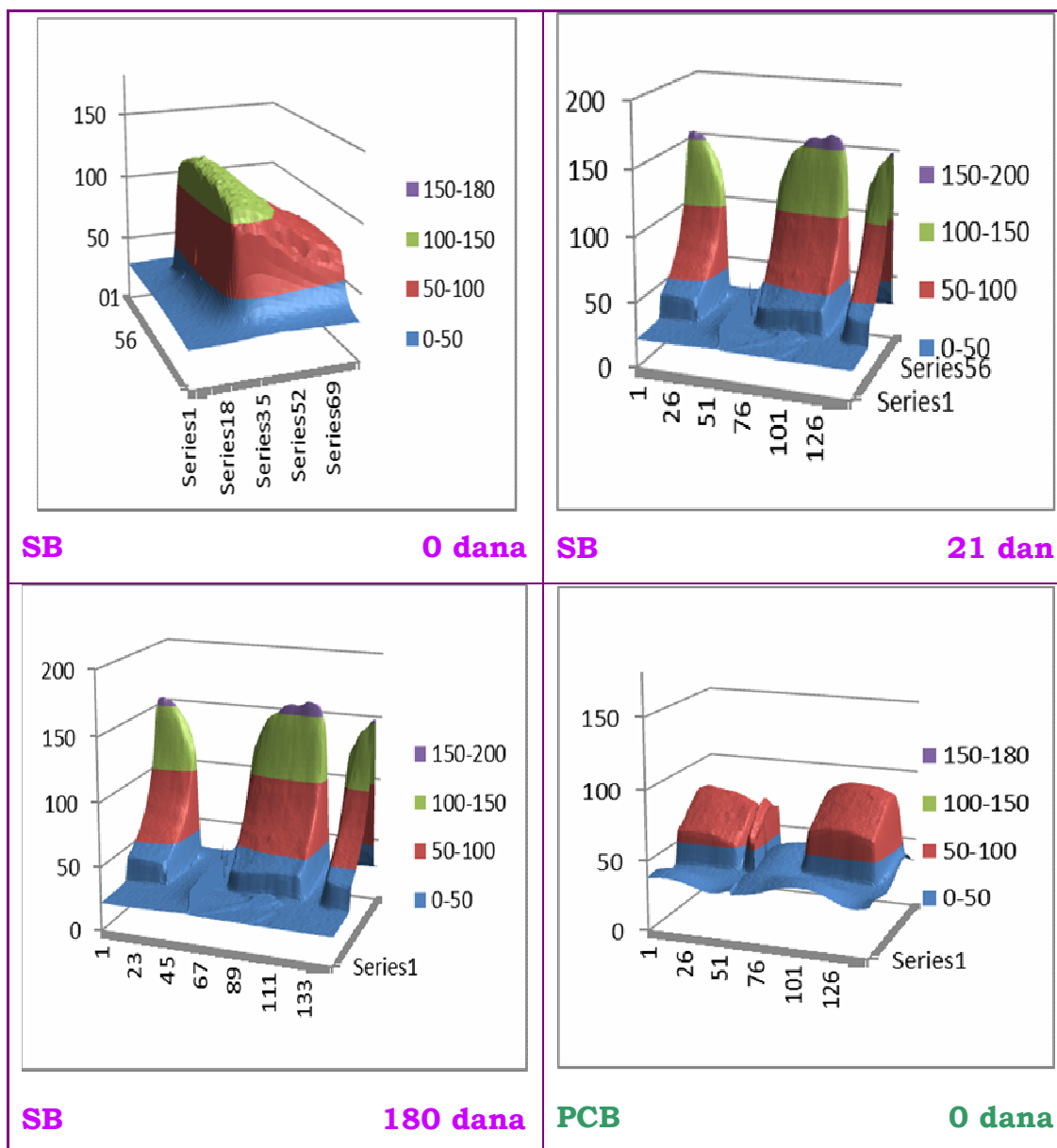


Slika IV72. Raspodela temperatura u uzorku sumpornog betona hemijski tretiranom 180 dana i termički opterećenom 25 min.



Slika IV73. Raspodela temperatura u početnom, hemijski netretiranom uzorku Portland cementnog betona termički opterećenom 60 min.

Na Slici IV74 dati su 3D- grafici na kojima su uporedno prikazane raspodele temperatura u uzorcima sumpornog i Portland cementnog betona, pri čemu je vreme zagrevanja svih uzoraka bilo 20 min.



Slika IV75. Uporedni prikaz raspodela temperatura u uzorcima sumpornog i Portland cementnog betona za vreme termičkog opterećenja od 20 min.

Porast temperature ukazuje na veću reaktivnost uzorka, odnosno njegovu slabiju termičku otpornost. U suštini, detektovana je kvantitativna razlika u ponašanju uzoraka posle tretmana agensom ubrzane destrukcije.

2.7.5 Zaključak termovizijske analize

Analiza ponašanja materijala pri termičkom opterećenju pokazala je opravdanost korišćenja ove metodologije za dobijanje dodatnih informacija o ispitivanom materijalu.

Pored potvrde poznatih činjenica da sumporni beton nije termički stabilan [IV3], pokazalo se da pretpostavka o koncentrisanju sumpora i rearanžiranju tokom delovanja hemijskog agensa nije bez osnove.

Ispitivanja su pokazala da je mnogo termički stabilniji uzorak sumpornog betona kod koga nije došlo do značajnijeg rearanžiranja sumpora (početni, netretirani uzorak) u odnosu na uzorak kod koga je došlo do rearanžiranja (uzorak tretiran 180 dana). Time je potvrđena i pretpostavka da hemijski agens vrši strukturne promene u samom materijalu koje se odražavaju na mehanička svojstva materijala.

Termovizijskim ispitivanjima potvrđena je pretpostavka da se u slučaju sumpornog betona hemijski agens destrukcije može smatrati analogom unošenju napona za poboljšanje svojstava prenapregnutih betona.

Interesantno je napomenuti da je u svetu sve prisutniji trend procesiranja materijala pre njegove upotrebe, tzv. pretprocesiranje. Ovaj trend naročito je izražen kod recikliranih materijala, kao i kod materijala koji su zvanično deklarirani kao otpadni.

3. SINTEZA I KARAKTERIZACIJA SUMPOR- MODIFIKOVANOG ASFALTA

U okviru ovog dela rada, urađena je serija eksperimenata u laboratorijskim uslovima, u cilju definisanja redosleda i tehnoloških parametara operacija u procesu umešavanja sumpora, agregata, punioca i bitumena, kao i utvrđivanja optimalnog udela sumpora i bitumena pri dobijanju veziva.

Polazne komponente u tehnološkom postupku dobijanja sumpor-modifikovanog asfalta, odnosno asfaltnih mešavina AB-11s, bile su: agregat 1- drobljeni pesak 0/2 mm ("Krš"- Ljubovija), agregat 2- kamena sitnež 2/4, 4/8 i 8/11.2 mm ("Krš"- Ljubovija), vezivo 1- bitumen BIT 60 (Rafinerija Pančevo), vezivo 2- sumpor (Rafinerija Pančevo) i punioc- kameno brašno ("Zorka- Alas"- Šabac).

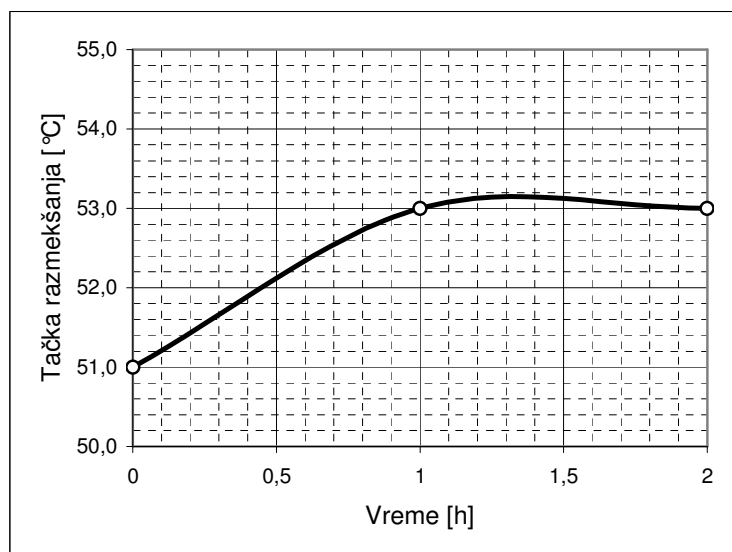
3.1 Karakterizacija sirovina

U cilju pronalaženja optimalnog odnosa bitumena i sumpora u vezivu koji bi zadovoljio funkcionalne karakteristike asfaltna mešavine, urađena su ispitivanja većeg broja mešavina bitumena i sumpora. Umešavanje bitumena i sumpora u odnosu 84 % bitumena i 16 % sumpora rađeno je u laboratorijskoj mešalici na temperaturi od 150 °C u periodu 1 do 2h.

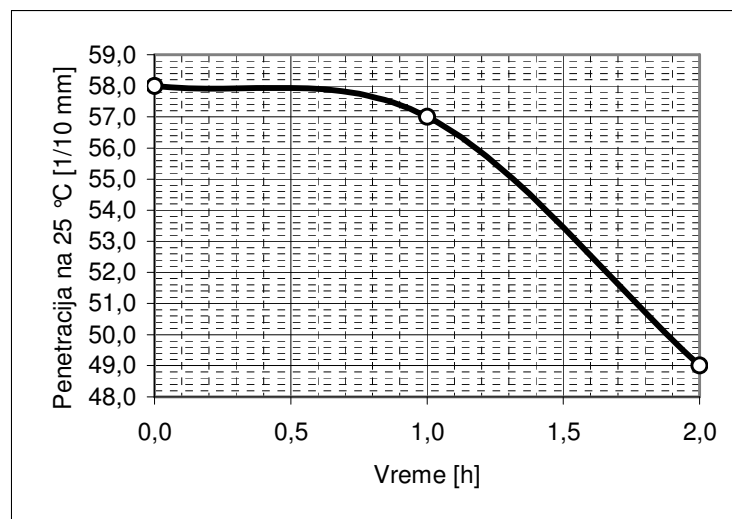
U Tabeli IV7 prikazane su osnovne karakteristike mešavine bitumena i sumpora u poređenju sa čistim bitumenom, a na Slikama IV75 i IV76 dijagrami osnovnih karakteristika mešavine bitumena i sumpora.

Tabela IV7. Karakteristike mešavine bitumena i sumpora.

Vrste ispitivanja	BIT 60	BIT 60+16%S	BIT 60+16%S	BIT 60
		posle 1h mešanja	posle 2h mešanja	SRPS U.M3.010
Penetracija na 25°C (1/10mm), (100 g / 5 s)	58	57	49	50 - 70
Tačka razmekšanja po PK, (°C)	51	53	53	49 - 55
IP (indeks penetracije)	- 0,6	- 0,3	-0,5	> -1



Slika IV75. Tačka razmekšavanja mešavine bitumena i sumpora.



Slika IV76. Penetracija na 25° C mešavine bitumena i sumpora.

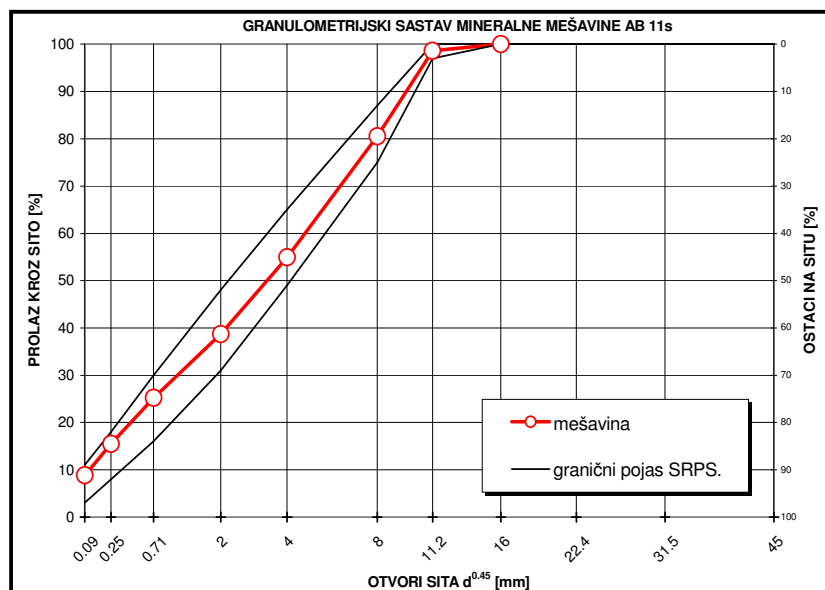
Dodavanjem sumpora u bitumen dolazi do blagog otvrdnjavanja (povećanje tačke razmekšanja i smanjenje penetracije), ali novo vezivo zadovoljava karakteristike BIT 60 prema standardu [IV30], pa se kao takvo može koristiti za pripremu asfaltnih mešavina.

Mineralna mešavina AB-11s projektovana je od drobljenog peska 0/2 mm "Krš", kamene sitneži "Krš" 2/4, 4/8 i 8/11,2 mm uz dodatak kamenog brašna "Zorka - Alas".

U Tabeli IV8 i na Slici IV77 dat je granulometrijski sastav mineralne mešavine AB 11s.

Tabela IV8. Granulometrijski sastav mineralne mešavine AB 11s prolaz u % (m/m).

	0,09	0,25	0,71	2,0	4,0	8,0	11,2	16,0
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
Projektovano	8,8	15,5	25,2	38,7	54,9	80,5	98,6	100
SRPS	3 -	8 -	16 -	31 -	49 -	75 -	97 -	100
U.E4.014/90	11	18	30	48	65	87	100	
Toleranc. (%)	± 1,5	±2,0	± 3,0	± 4,0	±4,0	± 4,0	-	-



Slika IV77. Granulometrijski sastav mineralne mešavine AB 11s.

3.2 Postupak dobijanja sumpor- modifikovanog asfalta

Tehnološki postupak dobijanja sumpor- modifikovanog asfalta i priprema standardnih uzoraka za karakterizaciju sastoji se iz sledećih tehnoloških operacija [IV31]:

1. Priprema i homogenizacija suve mešavine agregat- sumpor

U procesu pripreme sirovina definisan je sastav asfaltne mešavine AB 11s sa bitumenom BIT 60 i sumporom koji je prikazan u Tabeli IV9.

Optimalan sadržaj bitumena i sumpora u asfaltnoj mešavini AB 11s određen Marshall-ovom metodom je:

- 5,9 % bitumena BIT 60, oznaka (A);
- 5,3 % bitumena BIT 60 i 1,0 % sumpora, oznaka (A*).

Osim pomenutih mešavina, za potrebe ispitivanja pripremljene su i asfaltne mešavine AB 11s sa sledećim sadržajem bitumena i sumpora:

- AB 11s sa 5,0 % bitumena BIT 60 i 1,0 % sumpora, oznaka (B);
- AB 11s sa 5,5 % bitumena BIT 60 i 1,0 % sumpora, oznaka (C);
- AB 11s sa 6,0 % bitumena BIT 60 i 1,0 % sumpora, oznaka (D);
- AB 11s sa 4,0 % bitumena BIT 60 i 2,0 % sumpora, oznaka (E);
- AB 11s sa 6,0 % bitumena BIT 60 i 3,0 % sumpora, oznaka (F).

Tabela IV9. Sastav asfaltnih mešavina sa optimalnim sadržajem veziva i sumpora.

Naziv osnovnih materijala	Mineralna mešavina	Asfaltna mešavina	
		(A)	(A*)
K.B. "Zorka" – Novi Sad	5,5	5,2	5,2
0/2 mm "Krš"-Ljubovija	31,5	29,6	29,5
2/4 mm "Krš"-Ljubovija	14,0	13,2	13,1
4/8 mm "Krš"-Ljubovija	28,0	26,3	26,2
8/11,2 mm "Krš"-Ljubovija	21,0	19,8	19,7
Vezivo: BIT 60–Pančevo	-	5,9	5,3
Sumpor	-	-	1,0
S V E G A:	100,0	100,0	100,0

Postupak se sastoji u zagrevanju agregata na 150 °C i umešavanju odmerene količine praha sumpora u mešalici za asfalt prikazanoj na Slici III14.

2. Priprema bitumena

Odmerena količina bitumena zagrejana je na 150 °C.

3. Umešavanje i homogenizacija suve mešavine i bitumena

Pripremljena suva mešavina agregata i sumpora dodata je u posudu sa zagrejanim bitumenom, nakon čega je homogenizacija nastavljena u mešalici za asfalt uz zagrevanje.

4. Dodatak punioca

U zagrejanu asfaltnu mešavinu dodata je odmerena količina punioca, kameno brašno „Zorka-Alas“. Homogenizacija je nastavljena u mešalici za asfalt.

5. Naknadno zagrevanje (temperiranje) asfaltne mešavine

Nakon pripreme asfaltne mešavine, radi postizanja ravnomerne radne temperature u celoj zapremini materijala, iz posude u kojoj je homogenizovana, masa je prebačena u kontejner koji je temperiran narednih 1,5 h u sušnici na 150°C.

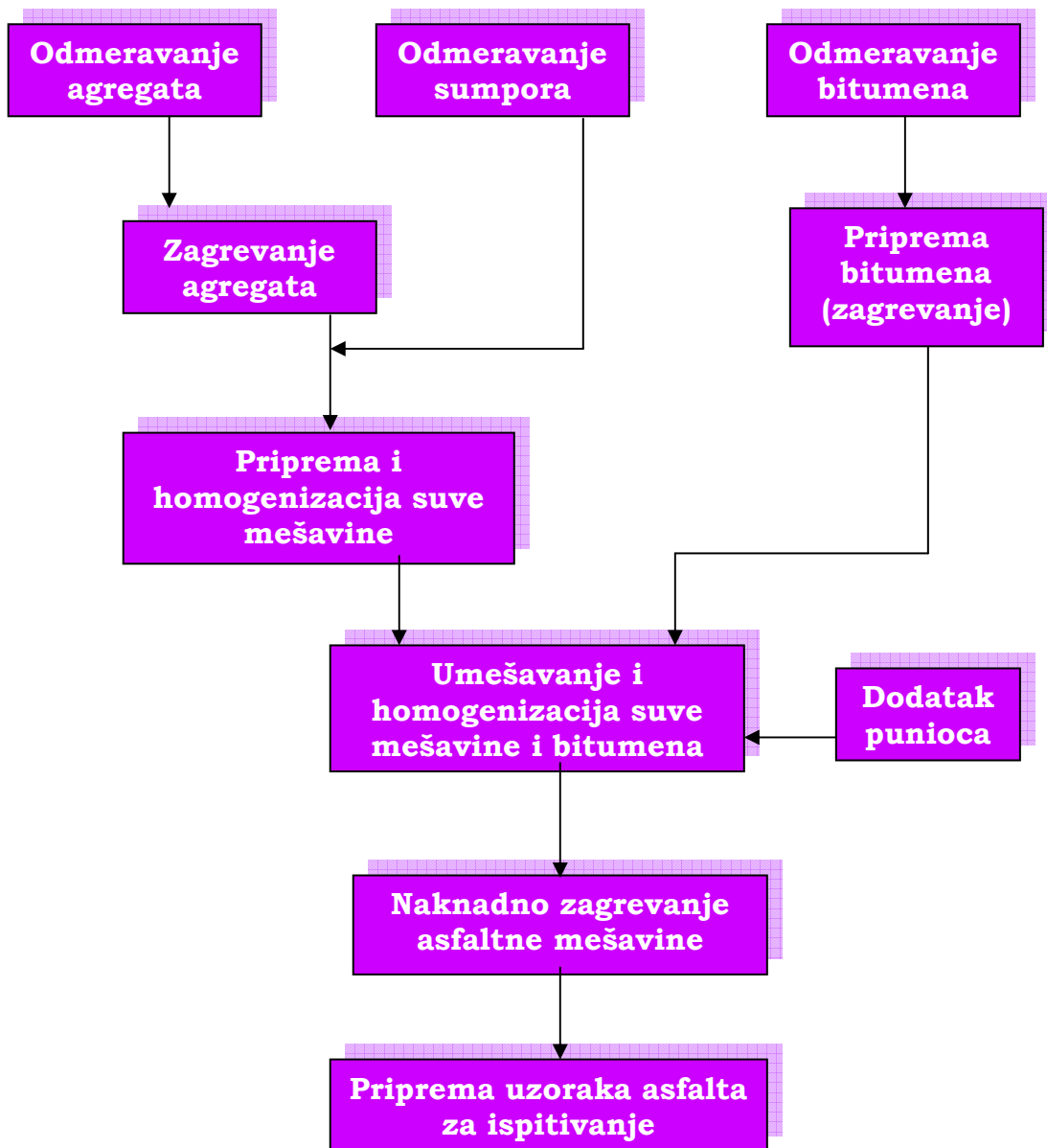
6. Priprema uzoraka za ispitivanje

Standardni uzorci- epruvete za ispitivanje pripremani su u cilindričnom kalupu, Slika IV78. Temperatura zbijanja epruveta asfaltnih mešavina po Marshall-ovoj metodi bila je $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ sa 2 x 50 udaraca za mešavine (A) i (A*).



Slika IV78. Standardne epruvete za ispitivanje i uređaj za pripremu epruveta.

Šema tehnološkog postupka dobijanja sumpor- modifikovanog asfalta prikazana je na Slici IV79.



Slika IV79. Šema tehnološkog postupka dobijanja sumpor-modifikovanog asfalta [IV32].

3.3 Ispitivanje dobijenih uzoraka sumpor- modifikovanog asfalta

Ocena kvaliteta asfaltne mešavine tipa asfaltnog-betona AB-11s sa bitumenom BIT 60 i dodatkom sumpora obavljena je u odnosu na standardnu asfaltnu mešavinu AB-11s bez dodatka sumpora prema standardu [IV33].

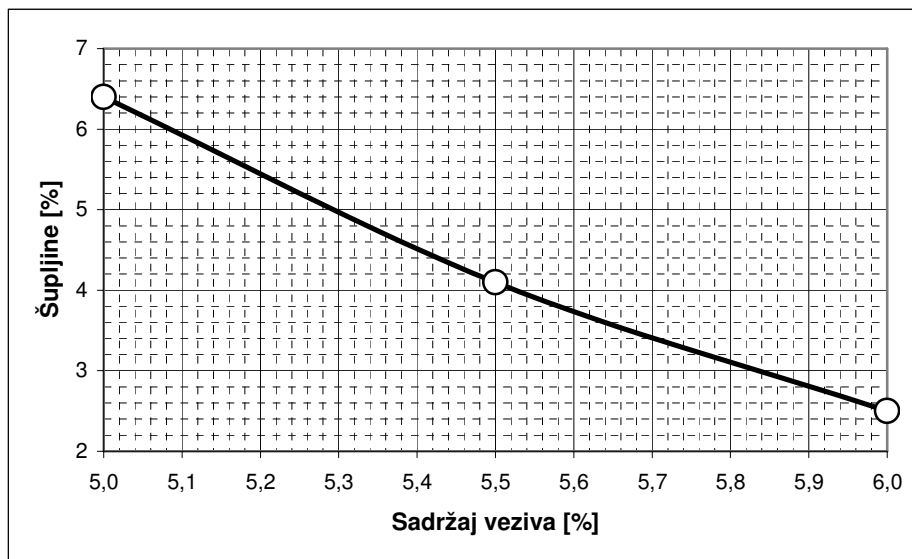
3.3.1. Fizičko-mehanička ispitivanja

Određivanje fizičko- mehaničkih karakteristika asfaltne mešavine izvršeno je prema standardu [IV34], a rezultati su prikazani u Tabeli IV10 [IV32].

Tabela IV10. Karakteristike asfaltnih mešavina AB 11s sa različitim sadržajem veziva i sumpora.

Karakteristika	Metod	Mešavina						Kriterijumi SRPS U.E4.014/90
		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	
Šupljine u asfaltnom uzorku (% (v/v))	SRPS U.E4.014/90 t.13.5.3	5,1	6,4	4,1	2,5	7,8	0,9	4,5–5,5
Zaprem. masa asfaltnog uzorka (kg/m ³)	SRPS U.M8.081/67	2294	2275	2315	2335	2269	2359	-
Prividna zaprem. masa asfaltne mešavine (kg/m ³)	SRPS U.M8.082/67	2418	2431	2413	2396	2460	2381	-
Sadržaj veziva (%)	SRPS U.E4.014/90	5,9	5,0	5,5	6,0	4,0	6,0	-
Sadržaj sumpora (%)	-	-	1,0	1,0	1,0	2,0	3,0	-

Na Slici IV80 prikazana je zavisnost šupljina u asfaltnoj mešavini AB 11s u zavisnosti od procenta veziva BIT 60 pri konstantnom sadržaju sumpora od 1 %.



Slika IV80. Dijagram sadržaja šupljina u asfaltnoj mešavini AB 11s u zavisnosti od procenta veziva BIT 60 pri konstantnom sadržaju sumpora od 1 %.

Na osnovu rezultata ispitivanja karakteristika, asfaltna mešavina AB 11s (A) zadovoljava kriterijume standarda [IV33], dok asfaltne mešavine (B), (C), (D), (E) i (F) ne zadovoljavaju kriterijume ovog standarda u pogledu šupljina u asfaltnom uzorku.

Na osnovu Slike IV80 vidi se da je optimalan sadržaj veziva u asfaltnoj mešavini (A*).

Rezultati ispitivanja fizičko-mehaničkih karakteristika asfaltnih mešavina (A) i (A*), prikazani su u Tabeli IV11.

Tabela IV11. Fizičko-mehaničke karakteristike asfaltnih mešavina AB 11s (A) i (A*).

Karakteristika	Metod	Mešavina		Kriterijumi SRPS U.E4.014/9 0
		(A)	(A*)	
Stabilnost na 60°C (kN)		11,3	11,6	> 8
Tečenje na 60°C (mm)	SRPS U.M8.090/66	3,3	3,1	-
Odnos stabilnosti i tečenja na 60°C (kN/mm)	t.5.1	3,4	3,7	> 2,2
Šupljine u asfaltnom uzorku (% (v/v))	SRPS U.E4.014/90 t.13.5.3	5,1	5,1	4,5 – 5,5
Šupljine u min. mešavini ispunjene vezivom (%(v/v))	SRPS U.E4.014/90 t.13.5.5	72,3	70,4	66 – 78
Šupljine u min. mešavini (% (v/v))	SRPS U.M8.093/67	18,5	17,1	-
Zaprem. masa asfaltnog uzorka (kg/m ³)	SRPS U.M8.081/67	2294	2298	-
Prividna zaprem. masa asfaltne mešavine (kg/m ³)	SRPS U.M8.082/67	2418	2421	-
Optimalan sadržaj veziva (%)	SRPS U.E4.014/90	5,9	5,3	-

3.3.2 Dinamička ispitivanja

Indirektni zatezni modul krutosti (E^*)

Dinamički modul krutosti asfaltne mešavine (E^*) određen je iz opita indirektnog zatezanja u skladu sa standardom [IV35].

Opit je izveden pod sledećim uslovima: temperatura 20 °C, vreme rasta opterećenja 124 ± 4 ms, ponavljanje pulseva $3,0 \pm 0,1$ s, broj ciklusa opterećenja 5.

U Tabeli IV12 prikazani su rezultati ispitivanja dinamičkog modula krutosti (E^*) asfaltnih mešavina (A) i (A*).

Tabela IV12. Rezultati ispitivanja dinamičkog modula krutosti (E^*) asfaltnih mešavina (A) i (A*) [IV32].

Meša- vina	Uslovi ispitivanja			Dinamički modul krutosti (E^*)	
	Temp. ispitivanja (T) [°C]	Vreme opterećenja (t) [ms]	Amplituda horizontalne deformacije (ϵ) [10^{-6} m]	Izmerena vrednost	Iskustvena vrednost
(A)	20	124	5,0	4227	> 1500
(A*)				5846	

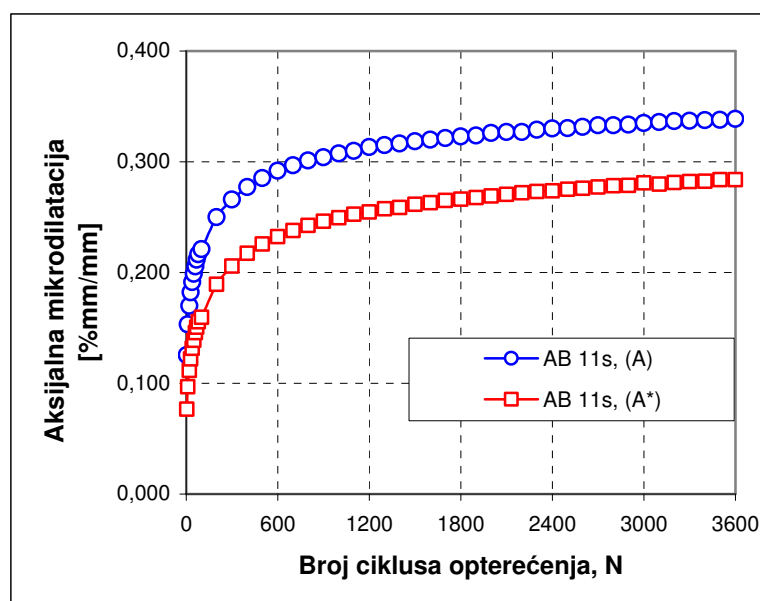
Iz prikazanih rezultata vidi se da je vrednost dinamičkog modula krutosti (E^*) kod asfaltne mešavine AB 11s sa 5,3 % bitumena BIT 60 i dodatkom 1 % sumpora (A*) veća u odnosu na asfaltnu mešavinu AB 11s sa 5,9 % bitumena BIT 60 (A).

Otpornost na trajnu deformaciju

Otpornost na trajnu deformaciju određena je iz opita dinamičkog opterećenja sa sprečenim bočnim širenjem, a prema standardu [IV36].

Opit je izveden pod sledećim uslovima: temperatura: 30 ± 0.5 °C; normalni napon: 100 ± 2 kPa; period nanošenja opterećenja: 1 ± 10 ms; period rasterećenja: 1 ± 10 ms; broj ponavljanja opterećenja: 3600; bočni podpritisak: 50 kPa.

Na Slici IV81 prikazan je dijagram otpornosti na trajnu deformaciju asfaltnih mešavina AB 11s (A) i (A*), kao zavisnost procenta aksijalne mikrodilatacije (%mm/mm) od broja ciklusa vertikalnog opterećenja na asfaltnim uzorcima.



Slika IV81. Otpornosti na trajnu deformaciju asfaltnih mešavina AB 11s (A) i (A*) [IV32].

Na osnovu prikazanih rezultata vidi se da je otpornost na trajnu deformaciju asfaltne mešavine (A) manja u odnosu na asfaltnu mešavinu (A*).

U Tabeli IV13 prikazani su rezultati ispitivanja otpornosti na trajnu deformaciju asfaltnih mešavina AB 11s (A) i (A*).

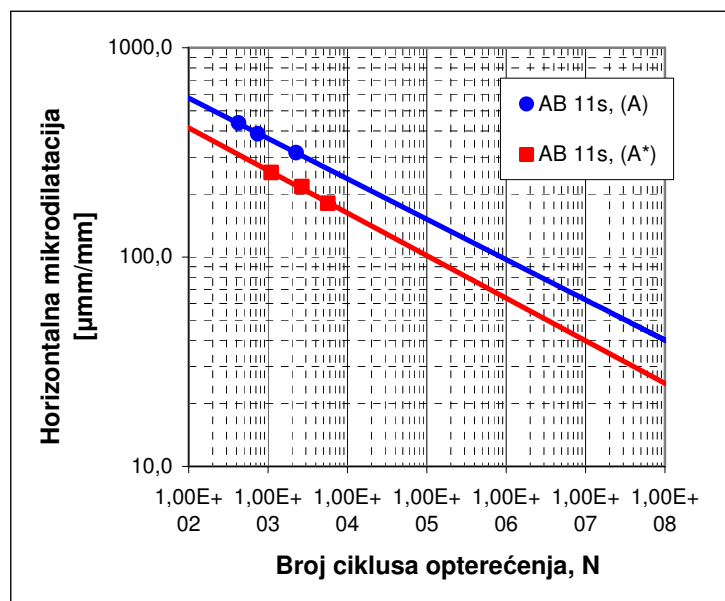
Tabela IV13. Otpornost na trajnu deformaciju asfaltnih mešavina AB 11s (A) i (A*) na 30 °C i 1800 ciklusa.

Karakteristika	Mešavina		Iskustveni kriterijum
	(A)	(A*)	
Otpornost na trajnu deformaciju [% mm/mm]	0,323	0,266	< 0,5

Otpornost na zamor

Otpornost na zamor asfaltne mešavine određena je iz opita indirektnog zatezanja na Maršalovim uzorcima prečnika $\Phi 100$ mm, a u skladu sa standardom [IV37]. Opit je izveden pod sledećim uslovima: temperatura $20 \pm 0,5$ °C; frekvencija opterećenja 1,28Hz.

Na Slici IV82 prikazan je rezultat merenja otpornosti na zamor cilindričnih asfaltnih uzoraka iz opita ITFT - zavisnost mikrodilatacije pri zatezanju ϵ_x (10^{-6} mm/mm) od broja ciklusa opterećenja do zamora na 20 °C za AB 11s (A) i (A*).



Slika IV82. Otpornost na zamor asfaltnih mešavina AB 11s (A) i (A*) [IV32].

U Tabeli IV14 prikazani su rezultati ispitivanja otpornosti na zamor asfaltnih mešavina AB 11s (A) i (A*) (broj ciklusa opterećenja do zamora pri horizontalnoj mikrodilataciji 50×10^{-6} mm/mm).

Tabela IV14. Otpornost na zamor asfaltnih mešavina AB 11s (A) i (A*) na 20 °C i 1,28 Hz.

Karakteristika	Mešavina		Iskustveni kriterijum
	(A)	(A*)	
Broj ciklusa opterećenja do zamora ($N \times 10^6$) pri horizontalnoj mikrodilataciji od 50×10^{-6} mm/m	32	3,8	> 30

Na osnovu prikazanih rezultata vidi se da je otpornost na zamor asfaltne mešavine (A) veća u odnosu na asfaltnu mešavinu (A*).

3.4 Zaključak ispitivanja sumpor- modifikovanog asfalta

Ovaj deo rada imao je za cilj valorizaciju sekundarnog sumpora kroz još jednu značajnu primenu u građevinarstvu, dobijanje sumpor- modifikovanog asfalta sa poboljšanim karakteristikama u odnosu na standardni.

Da bi se ispitao uticaj sumpora na svojstva asfaltne mešavine, obavljena su ispitivanja fizičko- mehaničkih i dinamičkih karakteristika u skladu sa standardima.

Utvrđeno je da u zavisnosti od trajanja umešavanja dodatak sumpora blago otvrdnjava bitumen (povećanje tačke razmekšanja i smanjenje penetracije) u granicama dozvoljenim za bitumen BIT 60 prema standardu [IV30].

Na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja vidi se da asfaltna mešavina sa dodatkom sumpora, u odnosu na standardnu mešavinu, ima sledeće karakteristike:

- 2,6 % veću stabilnost,
- 6,1 % manje tečenje,
- 29,8 % veći dinamički modul krutosti na 20 °C,
- 17,6 % veću otpornost na trajne deformacije,
- 88,1 % manju otpornost na zamor.

Istraživanja je potrebno nastaviti sa modifikovanim sumporom kako bi se poboljšala otpornost asfaltne mešavine na zamor. Takođe, potrebno je ispitati i uticaj sumpora na starenje bitumena.

U cilju potvrde rezultata, buduća istraživanja treba usmeriti ka ispitivanjima u praktičnim uslovima primene. U tom smislu, potrebno je izraditi opitni deonicu sa habajućim slojem od asfaltne mešavine sa sumporom.

LITERATURA

- [IV1] Ž. R. Lazić, Design of Experiments in Chemical Engineering, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2004).
- [IV2] Guide for Mixing and Placing Sulfur Concrete in Construction, Report 548.2R-93. ACI Committee 548 (American Concrete Institute), Farmington Hills, Mi (1993).
- [IV3] A. M. O. Mohamed, M. M. El Gamal, Sulfur concrete for the construction industry, A Sustainable Development Approach, J. Ross Publishing, USA (2010).
- [IV4] M. Vlahović, T. Boljanac, A. Branković, V. Vidojković, S. Martinović, N. Đorđević, The influence of filler type on the corrosion stability of the sulfur concrete, *Hemijska industrija*, 64 (2): 129-137, (2010).
- [IV5] M. Vlahovic, S. Martinovic, T. Boljanac, P. Jovanic, T. Volkov Husovic, Durability of sulfur concrete in various aggressive environments, *Construction and Building Materials*, 25: 3926–3934 (2011).
- [IV6] M. Vlahovic, S. Martinovic, T. Boljanac, P. Jovanic, T. Volkov Husovic, Assesment of sulfur concrete corrosion resistance, 43rd International October Conference on Mining and Metallurgy, Serbia, Proceedings: 370-373 (2011).
- [IV7] D. Boccaccini, M. Cannio, T. Volkov Husovic, E. Kamseu, M. Romagnoli, P. Veronesi, C. Leonelli, I. Dlouhy, A. R. Boccaccini, Service life prediction for refractory materials, *Journal of Materials Science*, 43: 4079-90 (2008).
- [IV8] M. Dimitrijevic, M. Posarac, J. Majstorovic, T. Volkov Husovic, A. Devecerski, B. Matovic, Thermal Shock Damage Characterization of High Temperature Ceramics by Non Destructive Test Methods, *Ceramic- Silikaty*, 52:115-119 (2008).
- [IV9] M. Posarac, M. Dimitrijevic, T. Volkov Husovic, A. Devecerski, B. Matovic, Determination of thermal shock resistance of silicon

carbide/cordierite composite material using nondestructive test methods, *Journal of the European Ceramic Society*, 28:1275-1278 (2008).

[IV10] M. Dimitrijevic, M. Posarac, J. Majstorovic, T. Volkov Husovic, B. Matovic, Behavior of silicon carbide/cordierite composite material after cyclic thermal shock, *Ceramics International*, 35: 1077-1081 (2009).

[IV11] S. Martinovic, M. Dojcinovic, J. Majstorovic, A. Devecerski, B. Matovic, T. Volkov Husovic, Implementation of image analysis on thermal shock and cavitation resistance testing of refractory concrete, *Journal of the European Ceramic Society*, 30: 3303–3309 (2010).

[IV12] S. Martinović, Doktorska disertacija: Ispitivanje uticaja temperature sinterovanja na termostabilnost niskocementnih visokoaluminatnih vatrostalnih betona, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Univerzitet u Beogradu, 2011.

[IV13] S. Marenovic, M. Dimitrijevic, T. Volkov Husovic, B. Matovic, Thermal shock damage characterization of refractory composites, *Ceramics International*, 34: 1925-1929 (2008).

[IV14] M. Posarac, M. Dimitrijevic, T. Volkov Husovic, J. Majstorovic, B. Matovic, The ultrasonic and image analysis method for non-destructive quantification of the thermal shock damage in refractory specimens, *Materials and Design*, 30: 3338-3343 (2009).

[IV15] S. Martinovic, M. Vlahovic, M. Dojcinovic, T. Volkov Husovic, J. Majstorovic, Thermomechanical properties and cavitation resistance of a high-alumina low cement castable, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 8 (5)1115-1124 (2011).

[IV16] M. Vlahović, M. Savić, S. Martinović, T. Boljanac, T. Volkov-Husović, Use of image analysis for durability testing of sulfur concrete and Portland cement concrete, *Materials and Design*, 34: 346-354 (2012).

[IV17] M. Vlahović, V. Vidojković, S. Martinović, T. Boljanac, R. Jančić Heinemann, T. Volkov Husović, Corrosion resistance of sulfur

concrete in acidic solution, 42nd International October Conference on Mining and Metallurgy, Serbia, Proceedings: 102-105 (2010).

[IV18] M. Vlahovic, S. Martinovic, T. Boljanac, T. Volkov Husovic, Strength degradation modeling based on non-destructive testing, 43rd International October Conference on Mining and Metallurgy, Serbia, Proceedings: 366-369 (2011).

[IV19] S. A. Saltykov, Stereometric Metallography, 2nd edition, Metallurgizdat, Moscow, USSR (1958).

[IV20] M. Vlahović, P. Jovanić, S. Martinović, T. Boljanac, T. Volkov-Husović, Quantitative evaluation of sulfur-polymer matrix composite quality, Composites Part B: Engineering, DOI: 10.1016/j.compositesb.2012.04.005 (2012).

[IV21] S. A. Saltykov, The determination of size distribution of particles in an opaque material from the measurement of the size distribution of their sections, Stereology, Springer-Verlag, New York, 163 (1967).

[IV22] E. E. Underwood, Quantitative Stereology, Addison Wesley, Reading MA (1970).

[IV23] T. T. DeHoff, Engineering of Microstructures (Review Article) Materials Research, 2:111-126 (1999).

[IV24] D. P. H. Hasselman, J. P. Singh, Analysis of thermal stress resistance of microcracked brittle ceramics, The American Ceramic Society Bulletin, 58 (9): 856-860 (1979).

[IV25] D. N. Boccaccini, M. Romagnoli, P. Veronesi, M. Cannio, C. Leonelli, G. Pellacani, T. Volkov Husovic, A. R. Boccaccini, Quality control and thermal shock damage characterization of high temperature ceramics by ultrasonic pulse velocity testing, International Journal of Applied Ceramic Technology, 4 (3): 260-268 (2007).

[IV26] M. Vlahović, S. Martinović, T. Boljanac, J. Majstorović, T. Volkov Husović, Application of ultrasonic measurements on durability testing of sulfur concrete, 9th Scientific/Research

Symposium with International Participation "Metallic and Nonmetallic Materials", Zenica, B&H, Proceedings: 311-316 (2012).

[IV27] Image Pro Plus, Version 6.2 for Windows, Media Cybernetics, Silver Spring.

[IV28] John C. Russ, The Image Processing Handbook, Second edition, CRC Press, (1995).

[IV29] P. Jovanic, Quantification of Visual Information. In: Hsu JP, Spasić AM, eds. Finely dispersed particles: Micro-, nano-, and atto-engineering. CRC/Taylor and Francis Group, Boca Raton: 341-364 (2005).

[IV30] Bitumen za kolovoze - Uslovi kvaliteta, SRPS U.M3.010 (1975).

[IV31] M. Vlahović, S. Martinović, N. Đorđević, T. Boljanac, Postupak korišćenja sekundarnog sumpora iz procesa rafinacije nafte za izradu asfaltne mešavine i mogućnost njene primene, Patentna prijava broj П-2011/0476 (2011).

[IV32] V. Vidojković, T. Boljanac, M. Vlahović, S. Martinović, N. Đorđević, A. Branković, Tehnološki postupak dobijanja sumpor-modifikovanog asfalta- Novi tehnološki postupak, ITNMS, Beograd, Odluka NV I-27, (2010.).

[IV33] Projektovanje i građenje puteva- izrada habajućih slojeva od asfaltnih betona po vrućem postupku- tehnički uslovi, SRPS U.E4.014/90.

[IV34] Asfaltne mešavine za kolovoze- Ispitivanje po Marshall-u, SRPS U.M8.090:1967.

[IV35] Bituminous mixtures- Test methods for hot mix asphalt - Part 26: Stiffness, EN 12697-26/2004.

[IV36] Bituminous mixtures - Test methods for hot mix asphalt - Part 25: Cyclic compression test, EN 12697-25/2005.

[IV37] Bituminous mixtures - Test methods for hot mix asphalt - Part 24: Resistance to fatigue, EN 12697-24/2004.

V ZAKLJUČAK

U ovoj tezi prikazani su rezultati ispitivanja sintetizovanog kompozitnog materijala na bazi sekundarnog sumpora. Značajno je bilo dobiti materijal koji ima odgovarajuću upotrebnu vrednost od sekundarne, otpadne supstance.

Tendencije u svetu su da se kao sirovine za nove proizvode koriste materijali koji se dobijaju sa alternativnih deponija, ("landmining"). Poznato je da otpadni sumpor, pored emisije ugljendioksida, predstavlja najveći ekološki problem. Zahvaljujući tehnološkoj revoluciji, u svetskim razmerama sumpor je vraćen u životnu sredinu i to različitim, pre svega metalurškim procesima i preradom nafte, što je upravo bio proces suprotan prirodnom procesu uklanjanja sumpora iz atmosfere koji je trajao eonima.

Pošto ne postoji prirodan proces uklanjanja sumpora, poželjno je razmatrati načine njegove ugradnje u različite sisteme.

Najpoznatiji način je prevođenje sumpora u sumpornu kiselinu posle odgovarajućih metalurških procesa, a sumporna kiselina se dalje koristi u proizvodnji veštačkog đubriva.

Drugi način uklanjanja sumpora iz životne sredine je ugradnja u određene materijale. Optimalni kandidati za to su građevinski materijali. Oni su poželjni recipijenti zbog velikih količina sekundarnog sumpora i zbog ogromne primene građevinskih materijala u praksi.

Da bi se uspešno koristio sekundarni sumpor kao sastojak određenih građevinskih materijala, neophodno je jasno definisati

tehnološki proces dobijanja datog materijala, a zatim i oblast njegove primene.

Implementacija sumpora u proizvodnji betona počela je primenom elementarnog sumpora kao veziva. Međutim, eksperimenti su pokazali da i pored odličnih mehaničkih svojstava nakon pripreme, ovako dobijen beton imao je lošu postojanost već posle kratkog vremena izlaganja temperaturnim promenama ili visokoj vlažnosti. Razvoj upotrebe modifikovanog sumpornog veziva doprineo je postojanosti sumpornog betona. U ovom radu, modifikacija je izvršena mešanjem rastopljenog sumpora sa cikličnim ugljovodonikom, diciklopentadienom (DCPD) [V1]. Sinteza sumpornog betona urađena je umešavanjem rastopljenog sumpora i modifikovanog sumpora na temperaturi topljenja sumpora u suhu zagrejanu mešavinu agregata i punioca, a zatim mešanjem do formiranja homogene viskozne smeše koja se izliva u zagrejane kalupe i vibrira [V2].

Posle dobijanja materijala, koji je imao upotrebnu vrednost [V3,V4], veoma značajna karika u definisanju primenljivosti sumpornog betona je ispitivanje njegovih svojstava. U prikazanim istraživanjima, težište je stavljeno na savremene metode i metodologije kvantifikovanja svojstava materijala baziranih pre svega na principima planiranja eksperimenata i definisanju radnih modela. U suštini, pristup analizi je inženjerski- utvrđuju se razvojni potencijali materijala, a ne definišu fenomeni koji se dešavaju unutar materijala. Planiranje eksperimenata je metodologija koja unapred definiše svrhu postavljanja eksperimenata, tako da se eksperimenti vrše sa jasno utvrđenim ciljem. Pored definisanja eksperimenata bilo je neophodno utvrditi i procedure kao i metodologiju kvantifikovanja svojstava koja je potrebno ispitati. Osnova plana bio je selekcionni eksperiment koji je definisao parametre materijala, kao i načine ispitivanja njegovih vremenskih promena. Na ovaj način definisani su punioc, agresivni agens i vreme tretmana.

Kao i u svakom istraživanju, i ovde su se početne metode bazirale na metodama primenjenim na istoj ili sličnoj grupi materijala kojoj pripada sumporni beton. Pošto se radi o betonima, prirodan izbor referentnog materijala bio je Portland cementni beton, a osnovna ispitivanja svojstava sumpornog betona preuzeta su od ispitivanja konvencionalnog, Portland cementnog betona i vatrostalnih materijala.

Mehanička ispitivanja pokazala su da sumporni beton ima zadovoljavajuća mehanička svojstva koja su u saglasnosti sa literaturnim podacima o tom materijalu.

Ispitivanja površine sumpornog betona primenom morfološke analize strukture pokazala su slaganje sa sličnim materijalima koji ne sadrže sumpor [V5-V12]. Dalja ispitivanja bila su usmerena na analizu ponašanja materijala tokom vremena eksploatacije, što je u ovim istraživanjima označeno kao ubrzana destrukcija pod dejstvom agresivnog agensa. Vreme i vrsta delovanja agensa ubrzane destrukcije bili su definisani već pomenutim selekcionim eksperimentima, pri čemu je na sličan način bio ispitivan i referentni materijal. Osnova kvantifikacije i dalje je bila morfološka analiza strukture materijala, s tim što je analiza proširena i na zapreminu sečenjem kriški uzoraka da bi se definisao način zapreminskog delovanja agensa ubrzane destrukcije.

Imajući u vidu pretpostavku da delovanje agensa ubrzane destrukcije imobilise kontaktni sloj materijal/ agens, u cilju utvrđivanja postojanja zapreminskih promena, primenjena je nedestruktivna ultrazvučna metoda. Ova metoda trebalo je da pruži odgovor da li posle određenog vremenskog perioda dolazi do promena u materijalu. Rezultati ultrazvučnih ispitivanja pokazali su značajne kvalitativne promene u materijalu- promenu homogenosti posle određenog vremena. Ti rezultati su pokazali da je najintenzivnija promena homogenosti u prvih 21 dan delovanja agensa ubrzane destrukcije, a da je njegovo delovanje posle ovog vremena slabijeg

intenziteta. To je sa svoje strane ukazivalo na postojanje rearanžiranja sastojaka u sumpornom betonu i samim tim do promene odgovarajućih svojstava. S druge strane, ultrazvučna i sva ostala ispitivanja referentnog materijala, Portland cementnog betona, posle vremena tretmana dužeg od 21 dan nisu bila moguća jer je materijal bio potpuno degradiran.

Dalja ispitivanja bila su usmerena ka izboru parametara strukture koji bi adekvatno reprezentovali promene u zapreminskoj strukturi materijala. Pošto su ispitivanja ultrazvukom ukazala na promenu homogenosti posle određenog vremena, samim tim, težište daljih analiza bilo je usmereno ka analizi promene homogenosti. Rearanžiranje je bilo moguće pokazati posmatranjem strukture povećanom rezolucijom i izborom druge metode koja bi ukazala na zapreminske promene. Korišćena je skening elektronska mikroskopija kao visoko rezolutivna metoda na nepoliranim i poliranim uzorcima gde se jasno videla promena, rearanžiranje strukture tokom vremena, bilo primenom sekundarnih ili backscatter elektrona kao izvora vizuelnih informacija. I ovi rezultati su ukazali da se homogenost menjala, ali posle 21 dan mnogo slabijim intenzitetom upravo zbog sporijeg rearanžiranja strukture. Znači da su posle 21 dan tretmana, efekti delovanja agensa ubrzane destrukcije na materijal bili bitno oslabljeni. Ovde je primenjena i posebna prednost skenirajućeg elektronskog mikroskopa, a to je energodisperzivna X-ray elementarna analiza (EDS). Jedna od metoda, mapiranje, pokazala je koncentrisanje sumpora na određenim lokacijama. Sa strukturnog aspekta, to znači da delovanjem agensa ubrzane destrukcije dolazi do rearanžiranja i da je ključni sastojak koji vrši rearanžiranje upravo sumpor.

Na kraju je urađena analiza termičkog opterećenja uzoraka sumpornog betona pri čemu je kao metodologija kvantifikacije promena korišćena termovizijska analiza, odnosno analiza dvodimenzionalne raspodele temperature na površini ispitivanog

uzorka. Dobijeni rezultati ukazali su na značajne razlike između uzoraka sumpornog betona tretiranih 0, 21 i 180 dana, čime je i pokazano postojanje strukturnih razlika tokom ovog perioda ispitivanja. Pri tome, treba napomenuti da je došlo do omekšavanja uzoraka. Uzrok tome je sumpor koji je sa termičkog aspekta najneotporniji od svih sastojaka.

Prikazanim ispitivanjima definisana su svojstva sumpornog betona, kao i oblast primene ovog materijala. Posebno je interesantna mogućnost primene sumpornog betona za imobilizaciju različitih vrsta proizvedenog otpada, kao i za učvršćivanje materijala na već postojećim deponijama [V13]. Rezultati su pokazali da je sumporni beton otporan na agresivne agense i, ukoliko se ne koristi na značajno povišenim temperaturama, moguće je da zadrži svoja mehanička svojstva, a da pri tome ne izlučuje sumpor tokom vremena. Ovo je vrlo interesantan način primene sumpornog betona-materijal koji je i sam nastao uklanjanjem jedne vrste otpada koristi se za imobilizaciju druge vrste otpada (smanjenje hazardnosti). Inertizacija sumpora u sumpornom betonu daje objektivnu mogućnost ovakve primene. Najverovatnija primena sumpornog betona je za uklanjanje metala. Tako bi buduća istraživanja mogla da se vrše u tom pravcu. Ispitivanje mogućnosti imobilizacije određenih vrsta organskog otpada pomoću sumpornog betona mogao bi da bude važan pravac u primeni ovog materijala. Svakako najvažnija primena sumpornog betona bila bi za izradu pokrivki za solidifikaciju postojećih deponija i njihovu imobilizaciju.

LITERATURA

- [V1] V. Vidojković, N. Đorđević, T. Boljanac, M. Vlahović, S. Martinović, A. Branković, Postupak dobijanja modifikovanog sumpora diciklopentadienom od sekundarnog sumpora dobijenog u procesu rafinacije nafte i njegova primena; Patentna prijava: П-2009/0436, zaštićen objavom u Glasniku intelektualne svojine broj 6/2010.
- [V2] V. Vidojković, N. Đorđević, T. Boljanac, M. Vlahović, S. Martinović, A. Branković, Postupak dobijanja sumpornog betona na bazi elementarnog sumpora dobijenog u procesu rafinacije nafte i njegova primena; Patentna prijava: П-2009/0433, zaštićen objavom u Glasniku intelektualne svojine broj 6/2010.
- [V3] M. Vlahović, V. Vidojković, T. Boljanac, N. Đorđević, S. Martinović, A. Branković, Tehnološki postupak izlivanja podova i dobijanja dekorativnih ploča od sumpornog betona, Novi tehnološki postupak; ITNMS, Beograd, Odluka NV I-7 i I-9 (2009.).
- [V4] V. Vidojković, A. Branković, N. Đorđević, T. Boljanac, S. Martinović, M. Vlahović, Tehnološki postupak dobijanja cevi od sumpornog betona; Novi tehnološki postupak, ITNMS, Beograd, Odluka NV I-8, (2009).
- [V5] D. Boccaccini, M. Cannio, T. Volkov Husovic, E. Kamseu, M. Romagnoli, P. Veronesi, C. Leonelli, I. Dlouhy, A. R. Boccaccini, Service life prediction for refractory materials, *Journal of Materials Science*, 43: 4079-90 (2008).
- [V6] M. Dimitrijevic, M. Posarac, J. Majstorovic, T. Volkov Husovic, A. Devecerski, B. Matovic, Thermal Shock Damage Characterization of High Temperature Ceramics by Non Destructive Test Methods, *Ceramic- Silikaty*, 52:115-119 (2008).
- [V7] M. Posarac, M. Dimitrijevic, T. Volkov Husovic, A. Devecerski, B. Matovic, Determination of thermal shock resistance of silicon

carbide/cordierite composite material using nondestructive test methods, *Journal of the European Ceramic Society*, 28:1275-1278 (2008).

[V8] M. Dimitrijevic, M. Posarac, J. Majstorovic, T. Volkov Husovic, B. Matovic, Behavior of silicon carbide/cordierite composite material after cyclic thermal shock, *Ceramics International*, 35: 1077-1081 (2009).

[V9] S. Martinovic, M. Dojcinovic, J. Majstorovic, A. Devecerski, B. Matovic, T. Volkov Husovic, Implementation of image analysis on thermal shock and cavitation resistance testing of refractory concrete, *Journal of the European Ceramic Society*, 30: 3303–3309 (2010).

[V10] S. Marenovic, M. Dimitrijevic, T. Volkov Husovic, B. Matovic, Thermal shock damage characterization of refractory composites, *Ceramics International*, 34: 1925-1929 (2008).

[V11] M. Posarac, M. Dimitrijevic, T. Volkov Husovic, J. Majstorovic, B. Matovic, The ultrasonic and image analysis method for non-destructive quantification of the thermal shock damage in refractory specimens, *Materials and Design*, 30: 3338-3343 (2009).

[V12] S. Martinovic, M. Vlahovic, M. Dojcinovic, T. Volkov Husovic, J. Majstorovic, Thermomechanical properties and cavitation resistance of a high-alumina low cement castable, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 8 (5)1115-1124 (2011).

[V13] V. Vidojković, N. Đorđević, M. Vlahović, T. Boljanac, S. Martinović, Vezivanje letećeg pepela iz termo-elektrana elementarnim sumporom dobijenim u procesu rafinacije nafte, Patent broj 52159, Registar patenata Zavoda za intelektualnu svojinu, (2012).

BIOGRAFIJA

Mr Milica Vlahović, dipl. inž. tehnologije, rođena je 30.XII1965. godine u Beogradu. Osnovnu školu i V gimnaziju završila je u Beogradu. Završila je Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu, Odsek za neorgansku hemijsku tehnologiju sa prosečnom ocenom na studijama 8,70 i magistrirala na istom fakultetu na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju odbranivši tezu pod nazivom: "Efekti mehanohemijske aktivacije sirovina na dobijanje i osobine lakotopivih stakala". Položila je stručni ispit propisan za diplomiranog inženjera tehnologije.

Bila je zaposlena na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu na Katedri za opštu i neorgansku hemiju, a od 1993. godine radi u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina (ITNMS) u Beogradu u Centru za hemijske tehnologije Sektora za metalurgiju i hemijsko inženjerstvo.

Po prijemu u ITNMS, uključena je u projekte koje su finansirali Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj, Republike Srbije. Aktivno je radila u oblasti istraživanja sinteze, karakterizacije i primene kompozitnih materijala, na razvoju tehnoloških postupaka proizvodnje sirovina i proizvoda za potrebe farmaceutske, kozmetičke i prehrambene industrije kao i laboratorijskih postupaka fizičke i hemijske dorade hemikalija, na razvoju tehnoloških postupaka hemijskih i mehanohemijskih sinteza u neorganskoj hemijskoj tehnologiji, kao i u oblasti zaštite životne sredine- tretman otpada.

U toku svog dosadašnjeg naučno-istraživačkog rada objavila kao autor ili koautor veći broj naučnih radova u časopisima, na međunarodnim i domaćim stručnim konferencijama, tehnoloških rešenja i patenata.

Od stranih jezika zna engleski, francuski i ruski.

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisana **Milica Vlahović**

Broj indeksa /

Izjavljujem

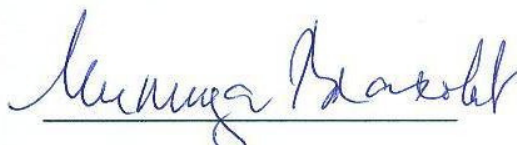
da je doktorska disertacija pod naslovom

Sinteza betona na bazi sekundarnog sumpora
i ispitivanje njegove otpornosti u agresivnoj sredini

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršila autorska prava i koristila intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 15.IX 2012. god.



Milica Vlahović

Prilog 2.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora **Milica Vlahović**

Broj indeksa /

Studijski program /

Naslov rada

Sinteza betona na bazi sekundarnog sumpora
i ispitivanje njegove otpornosti u agresivnoj sredini

Mentor Prof. Dr Tatjana Volkov Husović

Potpisana **Milica Vlahović**

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu.**

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 15.IX 2012. god.



Prilog 3.**Izjava o korišćenju**

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Sinteza betona na bazi sekundarnog sumpora
i ispitivanje njegove otpornosti u agresivnoj sredini

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predala sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučila.

1. Autorstvo
2. Autorstvo – nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

Potpis doktoranda

U Beogradu, 15.IX 2012. god.

