

بررسی ترمودینامیکی هیدراسیون و انقباض شیمیایی سیمان حاوی سرباره

امیر طریقت* (دانشیار)

میلاد محمدی (دانشجوی کارشناسی ارشد)

یاقوت مدرس (دانشجوی کارشناسی ارشد)

دانشکده‌ی مهندسی عمران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی

مهندسی عمران شریف، زمستان ۱۳۹۷ (دوره‌ی ۲ - ۳۴، شماره‌ی ۴/۲، ص. ۸۳-۷۵)

در دهه‌های اخیر، درک جنبه‌های اساسی شیمی سیمان پیشرفت کرده است. با توجه به پیشرفت‌های مذکور، ضروری است که واکنش‌های هیدراسیون مواد پایه‌ی سیمانی با مدل‌سازی ترمودینامیکی بررسی شوند. در نوشتار حاضر، از مدل ترمودینامیکی برای بررسی هیدراسیون سیمان حاوی سرباره با درصد‌های جایگزینی ۱۰ الی ۸۰ در دمای ثابت $20^{\circ}C$ استفاده شده است. مدل‌سازی ترمودینامیکی براساس روش کمیته‌سازی انرژی آزاد گیبس در نرم‌افزار GEM است. مجموعه‌ی فازهای تشکیل‌شده، غلظت محلول منفذی و انقباض شیمیایی محصولات هیدراسیون سیمان حاوی سرباره در مدل‌سازی‌های بررسی شدند و محاسبات ترمودینامیکی نشان دادند که استفاده از سرباره، ضمن مصرف هیدروکسیدکلسیم و افزایش سیلیکات‌کلسیم آبدار، حجم محلول منفذی را کاهش می‌دهد و باعث افزایش انقباض شیمیایی می‌شود. کاربرد سرباره در نهایت موجب افزایش حجم مجموع محصولات هیدراسیون و بهبود خواص ساختاری، عملکرد و دوام مواد پایه‌ی سیمانی می‌شود.

واژگان کلیدی: ترمودینامیک، مدل‌سازی، هیدراسیون، سیمان پرتلند، سرباره.

۱. مقدمه

همانند هر سیستم شیمیایی دیگر، فرایندهای فیزیکی - شیمیایی هیدراسیون سیمان نیز از قانون‌های ترمودینامیک پیروی می‌کنند. از آنجایی که ترمودینامیک به حالت اولیه و نهایی یک سیستم معطوف است، آن را قادر می‌سازد که مجموعه فازهای پایدار و یا ترکیب فازهای آبی خمیر سیمان هیدراته‌شده و یا خمیر سیمان در تعادل با محیط اطراف را محاسبه کند. محاسبات مجموعه فازهای پایدار این مزیت را دارند که انعطاف پذیرند و برای در نظر گرفتن پیچیدگی‌های سیستم‌های سیمانی به اندازه‌ی کافی جامع هستند.

در دهه‌های اخیر، به جنبه‌های اساسی شیمی سیمان بسیار توجه شده و پیشرفت بسیاری کرده است. پیشرفت‌های اخیر در زمینه‌ی علم سیمان باعث شده است که گروه‌های پژوهشی بسیاری در سراسر جهان به توسعه‌ی مدل‌های ترمودینامیکی به‌منظور بررسی بیشتر مکانیزم واکنش‌های احتمالی در طول هیدراسیون سیمان و پیچیدگی سیستم‌های سیمانی هیدراته‌شده و بهبود توانایی در پیش‌بینی عملکرد آن‌ها در طول زمان بپردازند.

از مواد مکمل سیمانی (SCM's)^۱ برای بهبود سیمان استفاده می‌شود. خواص پوزولانی می‌تواند باعث کاهش هیدروکسیدکلسیم در خمیر سیمان و بهبود نفوذپذیری

* نویسنده مسئول

تاریخ: دریافت ۱۳۹۵/۹/۱۵، اصلاحیه ۱۳۹۵/۱۱/۲۰، پذیرش ۱۳۹۵/۱۲/۲۲

DOI: 10.24200/J30.2019.1446

tarighat@sru.edu
milad.mohamadi@sru.edu
y.modarres@sru.edu

سیمان شود.^[۱] ترکیب مواد مکمل سیمانی با سیمان پرتلند باعث تشکیل یک سیستم پیچیده‌تر می‌شود. هیدراسیون سیمان پرتلند و این مواد به‌طور هم‌زمان رخ می‌دهند و ممکن است در یکدیگر تأثیر بگذارند. شیمی مواد مکمل سیمانی به‌طور کلی با محتوای کلسیم کمتر نسبت به سیمان پرتلند مشخص می‌شوند. بنابراین تفاوتی در محصولات هیدراسیون تشکیل‌شده در طول هیدراسیون وجود دارد، که در مقاومت و دوام تأثیر می‌گذارد.

سرباره به‌عنوان یک ماده‌ی مکمل سیمانی، جایگزین بخشی از کلینکر در سیمان‌های آمیخته می‌شود و برخی ویژگی‌های پوزولانی (واکنش با هیدروکسیدکلسیم) را از خود نشان می‌دهد. همچنین افزودن سرباره به سیمان پرتلند به دلیل اثر پرتلندگی می‌تواند به واکنش هیدراسیون کلینکر سیمان پرتلند سرعت ببخشد.^[۲]

فرایند هیدراسیون به‌طور چشم‌گیری تحت تأثیر شیمی سیمان و ساختار میکروسکوپی آن قرار دارد، چنانکه با تغییر اندکی در مواد تشکیل‌دهنده‌ی سیمانی می‌توان تفاوت‌های زیادی در محصولات هیدراسیون به‌وجود آورد. در مجموع، توجه به اصول علمی چگونگی واکنش سیمان با آب و آشنایی با اطلاعات مربوط به محصولات هیدراسیون سیمان بسیار ضروری و مفید به نظر می‌رسد، تا با تکیه بر این آشنایی، تولید و مصرف سیمان در صورت امکان بهینه شود.

هدف نوشتار حاضر، بررسی اثر افزودن سرباره در هیدراسیون سیمان پرتلند با استفاده از مدل‌سازی ترمودینامیکی است.

۲. مدل سازی ترمودینامیکی

رویکرد ترمودینامیکی برای رسیدن به درک بهتری از هیدراسیون سیمان استفاده می شود. مطالعات پیشین انجام شده،^[۶-۳] ثابت کرده اند که هیدراسیون سیمان از اصول اولیه شیمی - فیزیک (توسط کمیته سازی انرژی آزاد سیستم) پیروی می کنند. مطالعات مذکور فایده ای مدل های تعادل ترمودینامیکی برای بررسی هیدراسیون سیمان را نشان می دهند. با این حال باید یادآوری شود حالت نهایی که به وسیله ای ترمودینامیک تعریف شده است، در واقع اغلب به سینتیک واکنش های شیمیایی بستگی دارد. از اوایل سال ۱۹۹۰، مدل سازی ترمودینامیکی برای محاسبه ترکیب سیمان های پرتلند هیدراته شده و پیش بینی ترکیب محلول ها در حالت تعادل استفاده شده است.^[۷]

اولین پایگاه اطلاعاتی جامع مربوط به سیستم های سیمانی در سال ۱۹۶۵،^[۸] منتشر شد و برای مدت زمانی طولانی به عنوان پایگاه اطلاعاتی استاندارد برای سیستم های سیمانی استفاده می شد. نگهداری به روز پایگاه اطلاعاتی، یکی از اهداف اصلی به منظور دستیابی به دقت کافی در محاسبات ترمودینامیکی است.^[۹] در این کار، داده های ترمودینامیکی برای گونه های آبی و فازهای گازی از پایگاه اطلاعات ترمودینامیکی PSI-GEMS^۲ ارائه و انحلال محصولات برای فازهای سیمان مانند سیلیکات کلسیم آبدار $(C-S-H)$ ^۳، فازهای AFm ^۴ و Aft ^۵ (مونوسولفوآلومینات کلسیم هیدراته و تری سولفوآلومینات کلسیم هیدراته)، هیدروکسید^۶ و ... از $scemdata$ گرفته شده است. هیچ محدودیتی در نوع محصولات هیدراسیون محاسبه شده اعمال نمی شود. جذب سدیم و پتاسیم در فاز $C-S-H$ برای سیمان ها در نظر گرفته شده است، اما این فاز شامل جذب آلومینیوم نمی شود.^[۱۰]

برخی پژوهشگران بر روی مدل سازی ترمودینامیکی خالص و مدل سازی ترمودینامیکی همراه با کدهای انتقال، مطالعات بسیاری انجام داده اند. ایشان از سال ۲۰۰۶ بر روی مدل سازی ترمودینامیکی هیدراسیون سیمان با استفاده از نرم افزار GEM کار کرده اند و برای صحت سنجی، به مقایسه ای نتایج مدل سازی با نتایج آزمایشگاهی حاصل از پراش اشعه ایکس (XRD)^۷ و ترموگرایمتری (TGA)^۸ پرداخته،^[۱۱] و همچنین مطالعه ای دیگری بر روی سیمان های بلیت - یلیمیت - فریت انجام داده اند.^[۱۲] در مطالعات دیگری،^[۱۳، ۱۴] نیز برای توصیف سینتیک هیدراسیون سیمان، مدل سازی ترمودینامیکی با مجموعه ای از معادلات ساده استفاده و در نتیجه قادر به پیش بینی کمی ترکیب فاز جامد و مایع در ۲۰ درجه سانتی گراد شده اند. در پژوهش دیگری نیز اثر سنگ آهک^۹ و انیدریت^{۱۰} در هیدراسیون سیمان های پرتلند بررسی شده است.^[۱۵] همچنین برخی پژوهشگران مطالعاتی درباره اثر ترکیب سرباره در هیدراسیون سرباره های فعال شده ی قلیایی انجام داده اند.^[۱۶]

مدل سازی با استفاده از نرم افزار GEM انجام شده است، که براساس روش کمیته سازی انرژی آزاد گیبس^{۱۱} است. واکنش های هیدراسیون سیمان به صورت تابعی از زمان هیدراسیون محاسبه شده اند. مدل سازی ترمودینامیکی، امکان پیش بینی ترکیب فازهای هیدراته شده تحت شرایط مختلف را فراهم می کند و همچنین باعث کاهش در زمان و هزینه مصرفی می شود. در مجموعه فازهای تشکیل شده، غلظت محلول منفذی و افزایش حجم نمونه ها بررسی شده اند و تغییرات فازهای اندازه گیری شده با مشاهده های آزمایشگاهی موجود، که توسط سایر پژوهشگران ارائه شده است، مقایسه شده است. تعادل ترمودینامیکی در سیستم، زمانی به دست می آید که دیگر تعاملی برای تغییر خود به خودی وجود ندارد، به طوری که در زمان تعادل، انرژی آزاد گیبس در حالت کمیته خود قرار دارد.^[۱۷] مدل سازی ترمودینامیکی هیدراسیون می تواند در به تصویر کشیدن تغییراتی که در طول هیدراسیون رخ می دهد و همچنین اثر آن ها در حجم جامدات در طول هیدراسیون کمک کند.

جدول ۱. ترکیب سیمان پرتلند.^[۱۱]

| آنالیز شیمیایی [g/۱۰۰ g] | ترکیب فازهای اصلی [g/۱۰۰ g] | | |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|------|
| CaO | ۶۳٫۷ | Alite | ۶۲٫۵ |
| SiO _۲ | ۲۰٫۸ | Belite | ۱۰٫۵ |
| Al _۲ O _۳ | ۴٫۴ | Aluminate | ۷٫۱ |
| Fe _۲ O _۳ | ۲٫۷ | Ferrite | ۸٫۲ |
| CaO(free) | ۰٫۸۵ | CaO(free) | ۰٫۸۵ |
| MgO | ۱٫۶ | CaSO _۴ ·۲H _۲ O | ۴٫۷ |
| K _۲ O | ۰٫۸۶ | K _۲ SO _۴ | ۱٫۳ |
| Na _۲ O | ۰٫۱۵ | Na _۲ SO _۴ | ۰٫۱۴ |
| CO _۲ | ۰٫۲ | MgO | ۱٫۶ |
| SO _۳ | ۲٫۹ | K _۲ O | ۰٫۸۶ |
| Ignition loss | ۰٫۷۲ | Na _۲ O | ۰٫۰۹ |
| سطح مخصوص [m ^۲ /kg] | ۳۵۰ | CaCO _۳ | ۰٫۴۵ |

۳. مشخصات نمونه های مدل سازی شده

مواد اولیه ی مورد استفاده، شامل سیمان پرتلند و سرباره است. سیمان مصرفی، سیمان پرتلند نوع ۱ - ۴۲/۵N است که شامل ۰/۲٪ CO_۲ است. ترکیب های شیمیایی و مینرالی سیمان پرتلند مذکور در جدول ۱ ارائه شده است، که توسط آزمایش فلورسانس اشعه ایکس (XRF)^{۱۱} به دست آمده اند.

سرباره ی به کار برده شده در پژوهش حاضر، سرباره ی شرکت سهامی ذوب آهن اصفهان است.^[۱۸] آنالیز شیمیایی سرباره در جدول ۲ ارائه شده است. در مطالعه ی حاضر، از نسبت آب به مواد سیمانی (w/s) برابر ۰/۵ و دمای ۲۰ درجه سانتی گراد استفاده شده است. برای بررسی مکانیزم سیستم های سیمانی، هیدراسیون سیمان پرتلند معمولی و هیدراسیون همان سیمان با جایگزینی ۱۰ تا ۸۰ درصد سرباره با افزایش ۱۰٪ در نظر گرفته شده است.

۴. نتایج مدل سازی و تحلیل آن ها

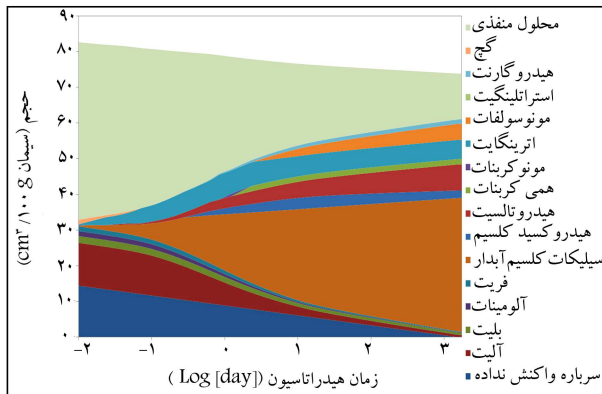
۱.۴. محاسبه ی محصولات هیدراسیون

در مدل سازی ترمودینامیکی فرض بر این است که هیدراسیون سیمان از طریق فرایندهای انحلال و رسوب اتفاق می افتد و تعادل ترمودینامیکی بین محلول منفذی و محصولات هیدراسیون رسوب کرده وجود دارد. مجموعه ای از عبارات ها و ابزارهای تجربی برای برآورد درجه ی انحلال هر ماده ی معدنی کلینکر بر حسب تابعی از زمان استفاده می شود. در این کار، مدل هیدراسیون پژوهشی در سال ۱۹۸۴،^[۱۹] به عنوان ورودی سینتیک استفاده شده است، که هیدراسیون چهار ترکیب اصلی کلینکر را به صورت مستقل و بر حسب تابعی از زمان توصیف می کند. مقادیر و حجم محصولات هیدراسیون تشکیل شده می توانند براساس ترکیب مواد سیمانی و مدل سازی ترمودینامیکی محاسبه شوند.

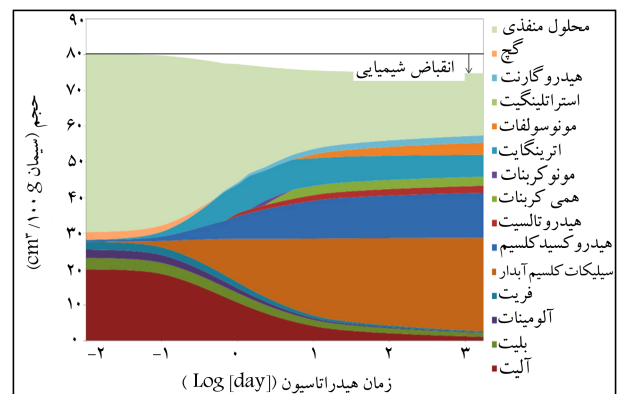
مدل سازی ترمودینامیکی هیدراسیون سیمان به عنوان تابعی از زمان، حضور سیلیکات کلسیم آبدار $(C-S-H)$ ، هیدروکسید کلسیم (CH) ^{۱۳}، مونوسولفوآلومینات کلسیم هیدراته (AFm) ، تری سولفوآلومینات کلسیم هیدراته (Aft) ، و مقدار کمی هیدروکسید، همی کربوآلومینات کلسیم هیدراته (همی کربنات)^{۱۴}، مونو کربوآلومینات

جدول ۲. آنالیز شیمیایی سرباره‌ی کوره‌ی ذوب آهن اصفهان. [۱۸]

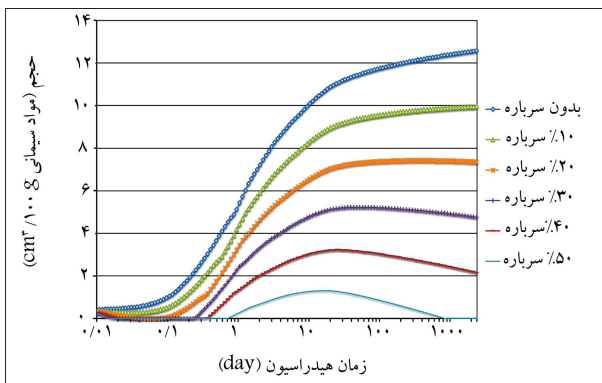
| SiO_2 | Al_2O_3 | CaO | FeO | MgO | S | MnO | V_2O_5 | TiO_2 | Na_2O | K_2O |
|---------|-----------|-------|-------|-------|------|-------|----------|---------|---------|--------|
| ۳۵ | ۹٫۵۰ | ۳۷ | ۰٫۷۰ | ۱۰٫۹۱ | ۱٫۱۵ | ۱٫۴۶ | ۰٫۱ | ۳٫۵ | ۰٫۴۸ | ۰٫۷۰ |



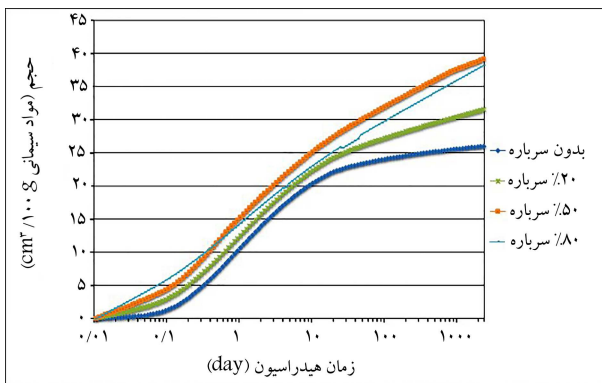
شکل ۲. مجموعه فازهای نمونه ملات سیمان پرتلند حاوی ۴۰٪ سرباره.



شکل ۱. مجموعه فازهای نمونه ملات سیمان پرتلند.



شکل ۳. مقایسه‌ی فاز هیدروکسید کلسیم با افزایش درصد جایگزینی سرباره.



شکل ۴. مقایسه‌ی فاز سیلیکات کلسیم آبدار با افزایش درصد جایگزینی سرباره.

و Al/Si بالاتری تشکیل می‌شود. Ca/Si پایین سیلیکات کلسیم آبدار اضافی تشکیل شده، تخلخل موینگی را پر می‌کند که باعث کاهش تخلخل درشت و در نتیجه منجر به دوام بیشتر می‌شود. [۲]

بعد از مصرف گچ ۲۰ و اتمام سولفات‌های محلول در آب (به استثناء بخش بسیار کوچکی که با فازهای کلینکر هیدراته نشده مرتبط هستند)، رسوب تری‌سولفولومینات کلسیم هیدراته متوقف و به مونوسولفولومینات کلسیم هیدراته (مونوسولفات) [۲۱]

کلسیم هیدراته (مونوکربنات) [۱۵] و هیدروگارت [۱۶] را پیش‌بینی می‌کند. مقدار این مواد معدنی با انحلال بیشتر فازهای اصلی کلینکر افزایش می‌یابد. به استثناء سیلیکات کلسیم آبدار و تری‌سولفولومینات کلسیم هیدراته (اترینگایت) [۱۷]، افزایش مقادیر محصولات هیدراتاسیون به آرامی صورت می‌گیرد. در همان زمان، همان‌طور که آب به داخل فازهای هیدراتاسیون گشجانده می‌شود، میزان محلول منفذی کاهش می‌یابد. کاهش میزان محلول منفذی می‌تواند مقدار انقباض شیمیایی [۱۸] را نیز نشان دهد. در شکل ۱، روند تغییرات فازها در سیمان پرتلند بر حسب تابعی از زمان هیدراتاسیون نشان داده شده است. همان‌طور که محصولات هیدراتاسیون بیشتری تشکیل می‌شوند، یک ساختار متراکم‌تر تکامل می‌یابد. توسعه‌ی مقاومت به شدت به نوع و حجم محصولات هیدراتاسیون تشکیل شده بستگی دارد و بنابراین به واکنش‌های بین ترکیبات جامد و مایع وابسته است.

فازهای پیش‌بینی شده در سیمان‌های آمیخته با سرباره، مشابه سیمان پرتلند است. سیمان پرتلند سریع‌تر از سرباره واکنش می‌دهد. با گذشت زمان که سرباره واکنش می‌دهد، سیلیس و آلومین به سیستم معرفی می‌شود. سیلیکات‌ها با هیدروکسید کلسیم (پرتلندایت) [۱۹] واکنش می‌دهند و سیلیکات کلسیم آبدار اضافه تولید می‌کنند. قسمتی از آلومین در $C-S-H$ و قسمتی از آن در AFT و AFm ادغام می‌شود. در شکل ۲، به‌عنوان نمونه روند تغییرات فازها در سیمان پرتلند حاوی ۴۰٪ سرباره بر حسب تابعی از زمان هیدراتاسیون مشاهده می‌شود.

میزان هیدروکسید کلسیم با افزایش جایگزینی سرباره کاهش می‌یابد، ولی مصرف کامل هیدروکسید کلسیم فقط در نسبت‌های بالای جایگزینی سرباره پیش‌بینی شده است و در نسبت‌های جایگزینی پایین، هیدروکسید کلسیم در سنین بالای هیدراتاسیون همچنان حضور داشت که این امر با شواهد تجربی [۲۱، ۲۰] در تطابق است. در سرباره با جایگزینی ۵۰٪ به بالا، تمام هیدروکسید کلسیم مصرف می‌شود (شکل ۳).

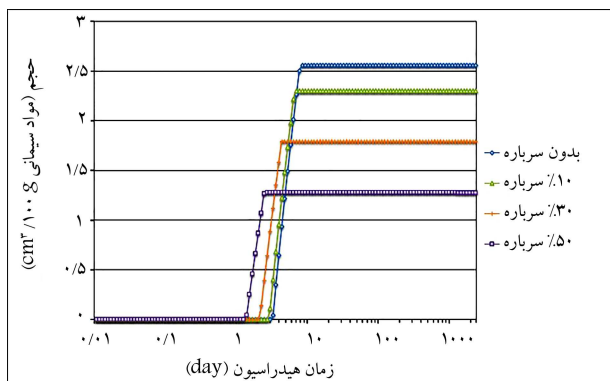
هر چه مقدار جایگزینی سرباره بیشتر شود، از مقدار سیمان پرتلند کم و فاز هیدروکسید کلسیم نیز دیرتر تشکیل می‌شود. سرباره، هیدروکسید کلسیم را مصرف و سیلیکات کلسیم آبدار تولید می‌کند، پس باید در فاز سیلیکات کلسیم آبدار، افزایش مشاهده شود (شکل ۴). البته به دلیل مقدار کمتر CaO و SiO_2 و Al_2O_3 بیشتر سرباره نسبت به سیمان پرتلند، سیلیکات کلسیم آبدار با نسبت Ca/Si پایین‌تر

تبدیل می‌شود. در شکل‌های ۵ و ۶، هم مشاهده می‌شود که به محض کاهش مقدار تری‌سولفوآلومینات کلسیم هیدراته، مونوسولفوآلومینات کلسیم هیدراته شروع به شکل‌گیری می‌کند و افزایش می‌یابد و تطابق جالب توجهی بین مقدار کاهش تری‌سولفوآلومینات کلسیم هیدراته و مقدار افزایش مونوسولفوآلومینات کلسیم هیدراته و زمان این تبدیل فاز وجود دارد. فاز تری‌سولفوآلومینات کلسیم هیدراته، با افزایش سرباره کاهش می‌یابد (البته به‌جز در جایگزینی‌های پایین ۳٪ که در اوایل هیدراسیون، یک میزان افزایشی در مقادیر فاز مذکور مشاهده می‌شود)؛ ولی در درصد جایگزینی‌های بالای ۷٪، یک جهش افزایشی در درازمدت وجود دارد و دوباره کاهش می‌یابد. با افزایش سرباره، تبدیل تری‌سولفوآلومینات کلسیم هیدراته به مونوسولفوآلومینات کلسیم هیدراته، هم افزایش می‌یابد و هم زودتر رخ می‌دهد؛ البته در جایگزینی‌های بالای ۷٪ سرباره، تشکیل فاز تری‌سولفوآلومینات کلسیم هیدراته دیگر متوقف نمی‌شود و به‌تبع آن، هیچ فاز مونوسولفوآلومینات کلسیم هیدراته‌یی تشکیل نمی‌شود.

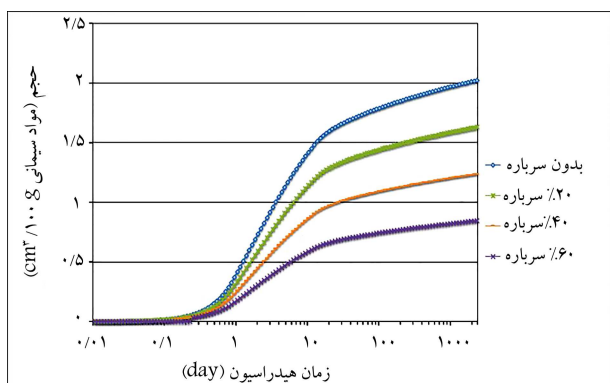
محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهد که با کاهش منابع کربناتی در اثر افزایش مقدار جایگزینی سرباره، مونوکربوات‌آلومینات کلسیم هیدراته و همی‌کربوات‌آلومینات کلسیم هیدراته کمتر و در زمان کوتاه‌تری تشکیل می‌شوند و مونوسولفوآلومینات کلسیم هیدراته زودتر و بیشتر تشکیل می‌شود (شکل ۷). این امر تطابق خوبی با یافته‌های تجربی پژوهشی در سال ۱۹۹۶^[۲۲] دارد که نشان می‌دهد در حضور کربنات کافی، تشکیل مونوکربوات‌آلومینات کلسیم هیدراته یا همی‌کربوات‌آلومینات کلسیم هیدراته مانع از تشکیل مونوسولفوآلومینات کلسیم هیدراته از تری‌سولفوآلومینات کلسیم هیدراته می‌شود. هر چه مقدار کلسیت (و دیگر منابع کربناتی) بیشتر شود، مونوسولفوآلومینات

کلسیم هیدراته سست و بی‌ثبات می‌شود، و ابتدا مونوکربوات‌آلومینات کلسیم هیدراته و تری‌سولفوآلومینات کلسیم هیدراته و در نهایت همی‌کربوات‌آلومینات کلسیم هیدراته و تری‌سولفوآلومینات کلسیم هیدراته تشکیل می‌شود. فاز هیدروگارت با افزایش سرباره، کاهش می‌یابد (شکل ۸). اینکه فاز استراتلینگیت^{۲۲} پیش‌بینی شود یا نه، به مقدار آلومینیوم در سرباره و جذب آن در سیلیکات کلسیم آبدار بستگی دارد، که در مدل‌سازی‌های انجام‌شده در درصد‌های جایگزینی بالای ۶٪ مشاهده شد (شکل ۹).

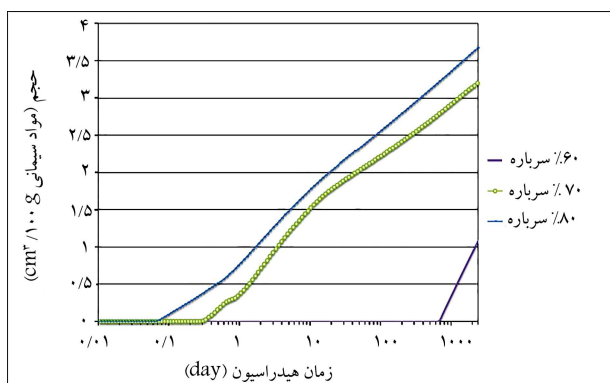
مقدار خیلی کمی (کمتر از ۵٪ وزنی) فاز بروسیت^{۲۳} نیز در اوایل هیدراسیون وجود دارد، که با افزایش سرباره، تا ۳٪ جایگزینی افزایش و سپس کاهش می‌یابد. استفاده



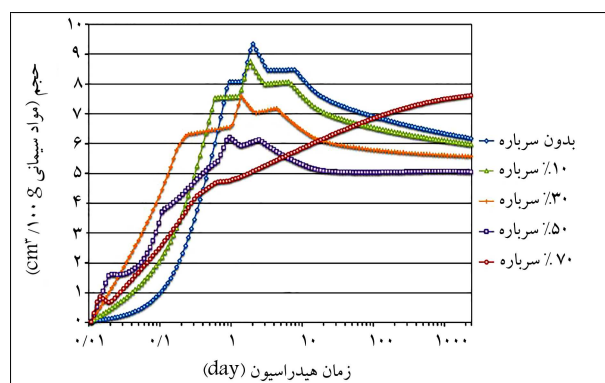
شکل ۷. مقایسه‌ی فاز همی‌کربوات‌آلومینات کلسیم هیدراته با افزایش درصد جایگزینی سرباره.



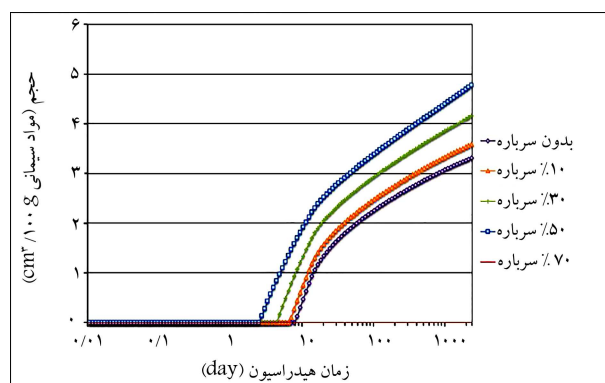
شکل ۸. مقایسه‌ی فاز هیدروگارت با افزایش درصد جایگزینی سرباره.



شکل ۹. مقایسه‌ی فاز استراتلینگیت با افزایش درصد جایگزینی سرباره.



شکل ۵. مقایسه‌ی فاز تری‌سولفوآلومینات کلسیم هیدراته با افزایش درصد جایگزینی سرباره.



شکل ۶. مقایسه‌ی فاز مونوسولفوآلومینات کلسیم هیدراته با افزایش درصد جایگزینی سرباره.

۲.۴. محلول منفذی

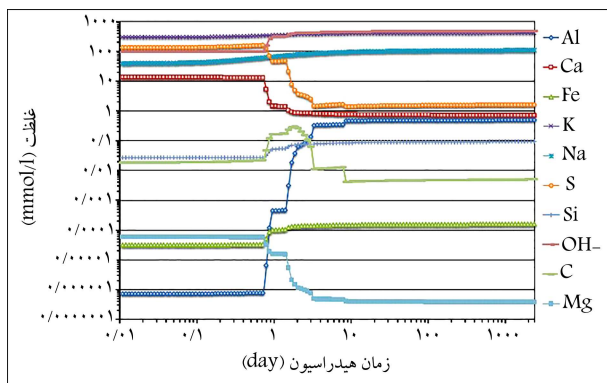
ترکیب فاز آبی سیمان هیدراته شده می تواند بیش خوبی نسبت به فرایندهای شیمیایی و واکنش های بین فاز جامد و مایع ایجاد کند. ترکیب فاز مایع برای پی بردن به اطلاعاتی در مورد فاز جامد موجود در خمیر سیستم های سیمانی و سطح اشباع آن ها در زمان های مختلف هیدراسیون استفاده می شود و تعیین می کند که کدام یک از فازهای هیدراته شده می تواند پایدار بماند و یا رسوب کند. تعیین ترکیب محلول منفذی و تغییر آن در طول هیدراسیون می تواند در بسیاری از موارد به عنوان شرط لازم برای یک مدل ترمودینامیکی خوب در نظر گرفته شود.

روند مشاهده شده در مورد غلظت سدیم، پتاسیم، گوگرد، هیدروکسید، کلسیم، آلومینیوم، سیلیسیم، منیزیم، کربن و آهن در شکل ۱۲ مشاهده می شود. در طول ساعات اولیه، ترکیب محلول منفذی تحت سلطه ی سدیم، پتاسیم، کلسیم، هیدروکسید، و سولفور است. غلظت بالای مشاهده شده ی سدیم، پتاسیم، و سولفات فقط پس از چند دقیقه می تواند به علت انحلال سریع فازهای سولفات قلیایی باشد. پتاسیم و سدیم، کاتیون های اصلی در محلول منفذی هستند. افزایش تدریجی مشاهده شده ی غلظت های قلیایی می تواند به دلیل کاهش محلول منفذی (به دلیل اینکه آب موجود توسط محصولات هیدراسیون مختلف مصرف می شود) و آزاد شدن تدریجی قلیاهای به دام افتاده در کانی های کلینکرها که به آرامی در حال هیدراته شدن هستند، باشد.

در بین ۱ تا ۳ روز از آغاز هیدراسیون، تغییر قابل ملاحظه یی در ترکیب محلول منفذی مشاهده می شود. غلظت کلسیم و سولفور به شدت کاهش می یابد، همان طور که گچ برای تشکیل تری سولفوآلومینات کلسیم هیدراته به انتها می رسد؛ در حالی که غلظت هیدروکسید، سیلیسیم، آلومینیوم و آهن در همین زمان افزایش می یابد.

محلول منفذی سیمان های حاوی سرباره در سنین اولیه ی هیدراسیون، غلظت قلیایی کمتری نسبت به سیمان پرتلند دارد که می تواند به علت رقیق سازی سیمان پرتلند توسط سرباره و همچنین نشان دهنده ی جذب مواد قلیایی توسط محصولات هیدراسیون باشد. با این حال بعد از گذشت مدتی و در سنین بالای هیدراسیون، غلظت قلیایی ها برای سیمان های حاوی سرباره، افزایش می یابد. غلظت کلسیم در محلول منفذی سیمان های حاوی سرباره کاهش واضحی دارد که مربوط به مصرف کلسیم هیدروکسید در طی واکنش های پوزولانی است. غلظت سیلیسیم و آلومینیوم نسبتاً پایین است. در شکل ۱۳، به عنوان نمونه تغییرات غلظت ترکیب های محلول منفذی در حین هیدراسیون سیمان پرتلند با جایگزینی ۲۰٪ سرباره مشاهده می شود.

تفاوت اصلی در ترکیب محلول منفذی بین سیمان پرتلند و سیمان های حاوی

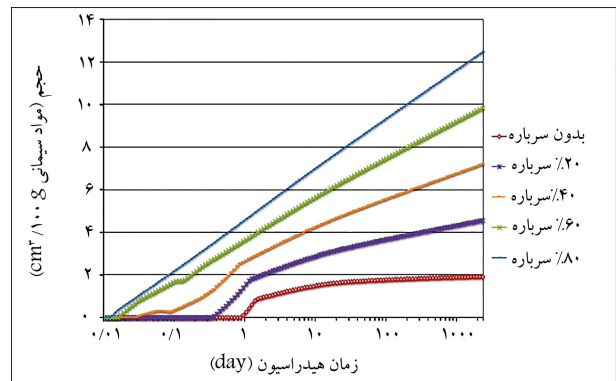


شکل ۱۲. تغییرات غلظت ترکیب های محلول منفذی در حین هیدراسیون سیمان پرتلند.

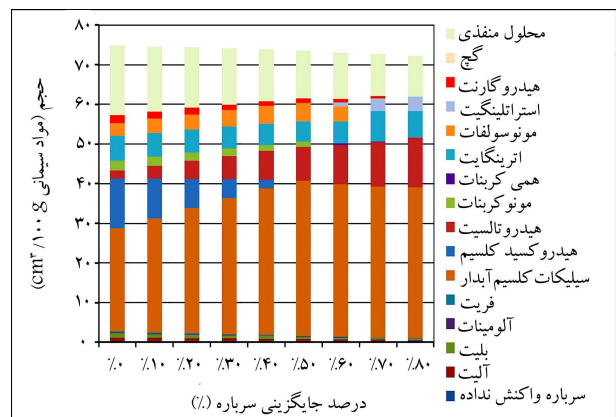
از سرباره به دلیل مقدار Al_2O_3 بالاتر آن نسبت به سیمان پرتلند، مقدار کل یون های آلومینیوم آزاد شده در محصولات هیدراسیون را افزایش می دهد. برای یک ترکیب سرباره معمولی، بین $\frac{1}{3}$ تا $\frac{1}{2}$ Al_2O_3 منتشر شده از سرباره توسط هیدروتالسیت جذب می شود. همچنین سرباره معمولاً ۷٪ تا ۱۵٪ MgO دارد. بنابراین محاسبات ترمودینامیکی، تشکیل مقدار بیشتری هیدروتالسیت برای سیمان های پرتلند حاوی سرباره پیش بینی می کند. بنابراین با افزایش سرباره، فاز هیدروتالسیت افزایش می یابد و زودتر تشکیل می شود (شکل ۱۰).

مجموعه محصولات هیدراسیون مشاهده شده به صورت آزمایشگاهی در سیمان های حاوی سرباره با نتایج مدل سازی مطابقت دارند. همان طور که محاسبات ترمودینامیکی منتشر شده در سال ۱۹۹۱، [۲۳] برای سیستم های حاوی سرباره، با فرض هیدراسیون کامل برای سیمان پرتلند و سرباره، نتایج قابل مقایسه یی ارائه داده است. پیش بینی انجام شده شامل: غیاب هیدروکسید کلسیم در سیستم های آمیخته با درصد جایگزینی بالا، تشکیل سیلیکات کلسیم آبدار با نسبت پایین Ca/Si . حضور هیدروتالسیت و فاز AFm شامل استراتلینکیت بوده است. در آخر تغییرات تمام فازهای هیدراته یا محصولات هیدراسیون سیمان های حاوی سرباره بر حسب افزایش مقدار جایگزینی سرباره در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

همچنین حجم کلی فازهای هیدراته شده در سیمان های حاوی سرباره نسبت به سیمان پرتلند بیشتر است و با افزایش سرباره افزایش می یابد. افزایش حجم محصولات هیدراسیون می تواند منجر به کاهش تخلخل و کاهش نفوذپذیری و بهبود مقاومت و عملکرد سیستم شود.



شکل ۱۰. مقایسه ی فاز هیدروتالسیت با افزایش درصد جایگزینی سرباره.



شکل ۱۱. مقایسه ی حجم فازها در سیستم های سیمانی با درصد های مختلف جایگزینی سرباره.

در اینجا منظور از انقباض شیمیایی، همان انقباض ذاتی یا خودبه‌خودی^{۲۴} است. حجم کلی فازهای جامد و مایع در طول هیدراسیون کاهش می‌یابد، به طوری که آب جای‌گرفته در داخل محصولات هیدراسیون، چگالی بالاتری نسبت به آب آزاد دارد و منجر به انقباض شیمیایی می‌شود. تغییر در محصولات هیدراسیون سبب تفاوت در انقباض شیمیایی می‌شود. انقباض شیمیایی مربوط به سیمان پرتلند معمولی در حضور سرباره، تمایل به افزایش دارد و هر چه مقدار سرباره‌ی جایگزین شده بیشتر شود، انقباض شیمیایی نیز بیشتر می‌شود (شکل ۱۴).

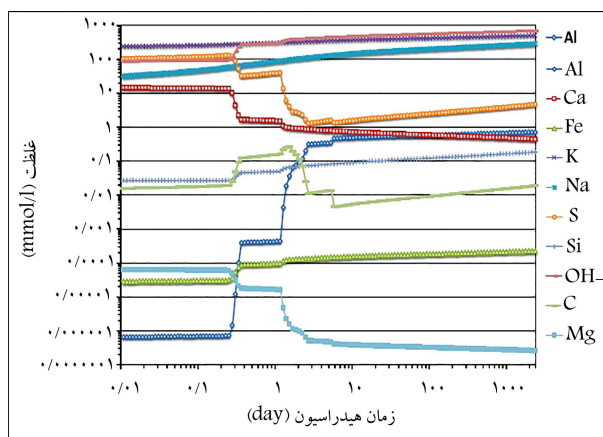
۵. نتیجه‌گیری

مدل‌سازی ترمودینامیکی، ابزاری کارآمد برای پیش‌بینی تغییرات مرتبط با واکنش‌های هیدراسیون سیمان است. در مدل‌سازی با نرم‌افزار GEM، تغییر پارامترها نسبت به سایر روش‌ها، سریع‌تر و آسان‌تر است. پیش‌بینی‌های به‌دست آمده از مدل‌سازی‌های انجام‌شده، با نتایج آزمایشگاهی موجود به خوبی مطابقت دارند. سازگاری خوب بین نتایج محاسباتی و تجربی نشان می‌دهند که محاسبات تعادل ترمودینامیکی شیمیایی به اندازه‌ی کافی قابلیت پیش‌بینی محصولات هیدراسیونی که در سیستم‌های سیمانی تشکیل می‌شوند، را دارد. همچنین نشان‌دهنده‌ی این است که همه‌ی فازهای مهم در مدل گنجانده شده‌اند، حتی اگر برخی از داده‌های ترمودینامیکی تخمین زده شدند و یا هنوز وجود ندارند. مدل‌سازی‌های ترمودینامیکی، به درک عمیق‌تری از فرایندهای حاکم در سیستم‌های سیمانی و همچنین به بهینه‌سازی سیستم‌های سیمانی پیچیده کمک می‌کنند. مدل‌سازی ترمودینامیکی انجام‌شده قادر به محاسبه‌ی ترکیب محلول منفذی و مجموعه محصولات هیدراسیون در طول هیدراسیون سیستم‌های سیمانی است و به درک اثر متقابل بین اجزاء مختلف و محیط و پیش‌بینی تأثیر تغییرات در ترکیب سیمان در مجموعه محصولات هیدراسیون کمک می‌کند. با استفاده از نرم‌افزار مذکور می‌توان یک آزمایشگاه مجازی مواد ایجاد کرد، که با صرف زمان و هزینه‌ی کمتر بتوان فرایندهای طبیعی مانند هیدراسیون و عوامل تأثیرگذار در آن را مدل‌سازی کرد.

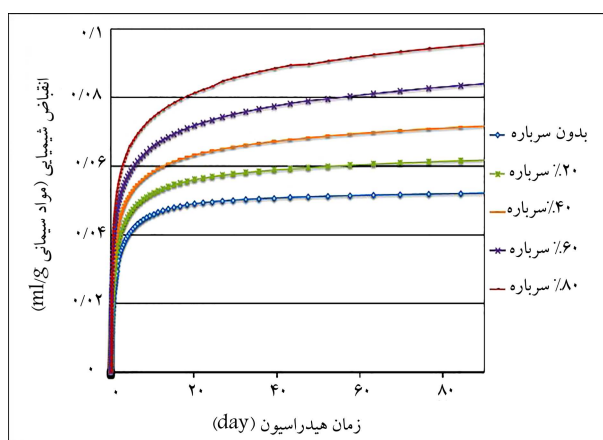
در پژوهش حاضر، اثر افزودن سرباره در عملکرد مواد پایه‌ی سیمانی مطالعه شده است. سرباره در میزان محصولات تشکیل‌شده تأثیر دارد. محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهند که استفاده از سرباره باعث مصرف هیدروکسیدکلسیم و به تبع آن تولید سیلیکات کلسیم آبدار اضافی می‌شود، ولی مصرف کامل هیدروکسیدکلسیم در جایگزینی‌های ۵٪ به بالا رخ می‌دهد. همچنین محلول منفذی را کاهش می‌دهد و باعث افزایش انقباض شیمیایی می‌شود. از سوی دیگر، مقدار تری‌سولفوآلومینات کلسیم هیدراته، مونوکربوآلومینات کلسیم هیدراته، همی‌کربوآلومینات کلسیم هیدراته، و هیدروگارت را کاهش و هیدروتالسیت را افزایش می‌دهد و در کل باعث افزایش حجم مجموع محصولات هیدراسیون و در نتیجه سبب بهبود خواص ساختاری، عملکرد و دوام مواد پایه‌ی سیمانی می‌شود. تطابق خوبی بین نتایج مدل‌سازی با مشاهده‌های آزمایشگاهی وجود دارد. بنابراین می‌توان از مدل‌سازی ترمودینامیکی برای پیش‌بینی فازهای تشکیل‌شده طی هیدراسیون و بررسی اثر شیمی سیمان‌ها و پوزولان‌های مختلف استفاده کرد و در زمان و هزینه‌ی مصرفی صرفه‌جویی کرد.

پانویس‌ها

1. supplementary cementitious materials
2. aluminat e-ferrite- mono



شکل ۱۳. تغییرات غلظت ترکیب‌های محلول منفذی در حین هیدراسیون سیمان پرتلند با جایگزینی ۲۰٪ سرباره.



شکل ۱۴. انقباض شیمیایی مدل‌شده‌ی سیمان‌های حاوی سرباره.

سرباره، در غلظت سولفور است که به تغییرات سولفات فازهای AFm و Aft جایگزینی سیمان پرتلند با سرباره اشاره دارد، که به طور قابل توجهی در هفته‌ی اول هیدراسیون، غلظت سولفور را کاهش می‌دهد. افزایش سولفور با گذشت زمان نیز می‌تواند به دلیل اضافه شدن سولفید در اثر انحلال سرباره به داخل محلول منفذی باشد. براساس اندازه‌گیری غلظت، شاخص اشباع محاسبه می‌شود. شاخص اشباع مثبت دلالت به فوق اشباع بودن و در نتیجه امکان وجود رسوب جامد دارد. مقدار منفی آن نشان می‌دهد که جامدات نمی‌توانند تشکیل شوند و حل می‌شوند.

۳.۴. انقباض شیمیایی

در طول هیدراسیون سیمان، هنگامی که حجم محصولات هیدراسیون خمیر سیمان از حجم واکنش‌دهنده‌های اولیه کمتر باشد، از خود انقباض شیمیایی نشان می‌دهد.

3. aluminat e-ferrite- tri
4. hydrotalcite
5. paul scherrer institute-gibbs energy minimization software
6. calcium-silicate-hydrate

7. X-ray diffraction
8. thermo gravimetric analysis
9. lime stone
10. anhydrite
11. gibbs energy minimization
12. X-ray fluorescence
13. Calcium Hydroxide
14. Hemicarbonate
15. Monocarbonate
16. Hydrogarnet
17. Ettringite
18. chemical shrinkage
19. Portlandite
20. gypsum
21. Monosulfate
22. stratlingite
23. Brucite
24. autogenous shrinkage

منابع (References)

1. Uzal, B. and Turanli, L. "Studies on blended cements containing a high volume of natural pozzolans", *Cement and Concrete Research*, **33**(11), pp. 1777-1781 (2003).
2. Lothenbach, B., Le Saout, G., Ben Haha, M. and te al. "Hydration of a low-alkali CEM III/B-SiO₂ cement (LAC)", *Cement and Concrete Research*, **42**(2), pp. 410-423 (2012).
3. Gartner, E. and Jennings, Hm. "Thermodynamic of calcium silicate hydrates and their solutions", *Journal of the American Ceramic Society*, **70**(10), pp. 743-749 (1987).
4. Berner, U.R. "Modelling the incongruent dissolution of hydrated cement minerals", *Radiochimica Acta*, **44/45**, pp. 387-393 (1988).
5. Brown, P.W. "Phase equilibria and cement hydration", *Materials Science of Concrete*, **1**(1), pp. 73-94 (1989).
6. Reardon, E.J. "Problems and approaches to the prediction of the chemical composition in cement/water systems", *Waste Management*, **12**(2-3), pp. 221-239 (1992).
7. Lothenbach, B. "Thermodynamic equilibrium calculations in cementitious systems", *Materials and Structures*, **43**(10), pp. 1413-1433 (2010).
8. Babushkin, V.I., Matveyev, G.M. and Mchedlov-Petrosyan, O.P. "Thermodynamics of silicates", Strojdat, Moscow (1965).
9. Lothenbach, B., Damidot, D., Matschei, T. and Marchand, J. "Thermodynamic modelling: state of knowledge and challenges", *Advances In Cement Research*, **22**(4), pp. 211-223 (2010).
10. Hummel, W., Berner, U., Curti, E. and et al. "Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 01/01, universal publishers/uPUBLISH.com, USA, also published as nagra technical Report NTB 02-16", Wettingen, Switzerland (2002).
11. Lothenbach, B., Bary, B., Le Bescop, B. and et al. "Sulfate ingress in portland cement", *Cement and Concrete Research*, **40**(8), pp. 1211-1225 (2010).
12. Lothenbach, B., Blandine, A., Vincent, M. and et al. "Hydration of belite-ye'elimite-ferrite cements: Thermodynamic modeling", *14th International Conference on the Chemisry of Cement*, At Beijing, Chin, (2015).
13. Lothenbach, B. and Winnefeld, F. "Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement", *Cement and Concrete Research*, **36**, pp. 209-226 (2006).
14. Lothenbach, B. and Wieland, E.A. "Thermodynamic approach to the hydration of sulphate-resisting Portland cement", *Waste Manage*, **26**(7), pp. 706-719 (2006).
15. Zajac, M.R., Rossberg, A., Le Saout, G. and et al. "Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements", *Cement and Concrete Composites*, **46**, pp. 99-108 (2014).
16. Winnefeld, F., Ben Haha, M., Le Saout, G. and et al. "Influence of slag composition on the hydration of alkali-activated slags", *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, **4**(2), pp. 85-100 (2015).
17. Kulik, D., Berner, U. and Curti. E. "Modeling Chemical Equilibrium Partitioning with the GEMS-PSI code", PSI Scientific Report, Paul Scherrer Institute, Villigen, Switzerland, pp. 109-122 (2004).
18. Allahverdi, A., Najafi kani, I., Islamy Namin, H. and et al. "Quality evaluation of Esfahan steel slag to produce slag cement", Eleventh National Congress of Chemical Engineering of Iran, Tehran, Tarbiat Modarres University (2006).
19. Parrot, L.J. and Killoh, D.C. "Prediction of cement hydration", *Br. Ceram. Proc.*, **35**, pp. 41-53 (1984).
20. Luke, K. and Lachowski, E. "Internal composition of 20-year-old fly ash and slagblended ordinary Portland cement pastes", *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**(12), pp. 4084-4092 (2008).
21. Taylor, R., Richardson, I.G. and Brydson, R.M.D. "Composition and microstructure of 20 year old ordinary portland cement-ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag", *Cem. Concr. Res.*, **40**(7), pp. 971-983 (2010).
22. Kuzel, H.J. "Initial hydration reactions and mechanisms of delayed ettringite formation in Portland cements", *Cem. Concr. Compos.*, **18**(3), pp. 195-202 (1996).
23. Atkins, M., Glasser, F.P. and Kindness, A. "Phase relation and solubility modelling in the CaO - SiO₂ - Al₂O₃ - MgO - SO₃ - H₂O system: for application to blended cements", *Material Research Society Symposium Proceedings*, **212**, pp. 387-394 (1991).

نام‌گذاری مورد استفاده در شیمی سیمان.

| | | | | | | | | | | |
|-----------|--------|-------|---------|--------|-----------|-----------|-----------|---------|-------|--------|
| CO_2 | H_2O | MgO | Na_2O | K_2O | SO_2 | Fe_2O_3 | Al_2O_3 | SiO_2 | CaO | اکسید |
| \bar{C} | H | M | N | K | \bar{S} | F | A | S | C | اختصار |

نمادهای لغات فنی استفاده شده در نمودارها، جدول‌ها و متن.

| نماد | فرمول | نام مواد معدنی |
|-----------------------|--|---|
| C_s | $CaSO_4$ | انیدریت |
| C_c | $CaSO_3$ | کلسیت |
| $C - A - S - H$ | $CaO_x(SiO_2)_y(Al_2O_3)_z \cdot qH_2O$ | سیلیکات کلسیم آلومینات آبدار |
| $C - S - H$ | $CaO_x(SO_2)_y \cdot zH_2O$ | سیلیکات کلسیم آبدار |
| $C_6A\bar{S}_2H_{32}$ | $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$ | تری سولفوآلومینات کلسیم هیدراته (اترینگایت) |
| C_6SH_2 | $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ | گچ |
| C_3AH_6 | $Ca_3Al_2O_6 \cdot 6H_2O$ | هیدروگازنت |
| $M_6A\bar{C}H_{12}$ | $Mg_6Al_2[CO_3(OH)_{16}] \cdot 5H_2O$ | هیدروآلسیت |
| $C_4A\bar{C}_3H_{12}$ | $Ca_3Al_2O_6 \cdot 1/2CaCO_3 \cdot 12H_2O$ | همی کربوآلومینات کلسیم هیدراته (همی کربنات) |
| $C_4A\bar{C}H_{11}$ | $Ca_3Al_2O_6 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$ | مونو کربوآلومینات کلسیم هیدراته (مونو کربنات) |
| CH | $Ca(OH)_2$ | هیدروکسید کلسیم |
| C_1ASH_8 | $Ca_3Al_2SiO_7 \cdot 8H_2O$ | استراتلینگیت |
| C_2S | Ca_2SiO_4 | بلیت |
| C_2AF | $Ca_2Al_2Fe_2O_{10}$ | فریت |
| C_3A | $Ca_3Al_2O_6$ | آلومینات |
| C_3S | Ca_3SiO_5 | آلیت |
| C_2AsH_{12} | $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ | مونوسولفوآلومینات کلسیم هیدراته (مونوسولفات) |
| MH | $MG(oH)_2$ | بروسیت |