

مدلسازی ترمودینامیکی هیدراتاسیون ملات سیمان حاوی میکروسیلیس

امیر طریقت^{۱*}، میلاد محمدی^۲

۱- استادیار دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد عمران-سازه، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی

چکیده:

ترکیب شیمیایی مواد سیمانی با آب را هیدراتاسیون می‌نامند. فرایند هیدراتاسیون به‌طور چشم‌گیری تحت تأثیر شیمی سیمان و ساختار میکروسکوپی آن قرار دارد، چنان‌که با تغییر اندکی در مواد تشکیل‌دهنده سیمانی می‌توان تفاوت‌های زیادی در محصولات هیدراتاسیون به وجود آورد. استفاده از میکروسیلیس به دلیل خصوصیات بارز پوزولانی می‌تواند باعث بهبود خواص ریزساختار، کاهش نفوذپذیری و افزایش حجم محصولات و دوام سیمان شود. در این تحقیق از مدل‌سازی ترمودینامیکی برای درک بهتر مکانیزم هیدراتاسیون و فرآیند واکنش‌هایی که رخ می‌دهند، استفاده شده است. با استفاده از این مدل‌سازی، پیش‌بینی تغییرات مرتبط با واکنش‌های هیدراتاسیون و تشکیل فازهای مختلف محصولات هیدراتاسیون در نمونه ملات بررسی شده است. مدل‌سازی نمونه‌های ملات با جایگزینی ۱۰ و ۱۵ درصد میکروسیلیس در نظر گرفته شده است. جایگزینی میکروسیلیس باعث می‌گردد سلیس فعال آن با آب‌آهک ترکیب گردد و این فاز را مصرف کند و به تبع آن کریستال سلیکات کلسیم نامحلول (ژل سلیکاتی) بیشتری تولید نماید و فازهای مضرى مانند اترینگایت و گچ را کاهش دهد و در نهایت باعث تراکم ساختار خمیر سیمان و کاهش نفوذپذیری و بهبود خواص مکانیکی آن شود.

واژه‌های کلیدی: هیدراتاسیون، مدل‌سازی، ترمودینامیک، سیمان پرتلند، میکروسیلیس

۱. مقدمه

ترکیبات اصلی سیمان پرتلند معمولی^۱ سیلیکات‌های کلسیم (Ca_2SiO_4 و Ca_3SiO_5)، آلومینات ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) و فریت ($\text{Ca}_4(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_4\text{O}_{10}$) هستند که به اختصار C_2S ، C_3S ، C_3A و C_4AF نامیده می‌شوند. تعدادی از کانی‌های دیگر مانند سولفات کلسیم (گچ)، کلسیت، اکسید کلسیم، اکسید منیزیم، سولفات پتاسیم و سولفات سدیم نیز معمولاً وجود دارند. این اجزا با آب واکنش نشان می‌دهند و منجر به تشکیل محصولات مختلف هیدراتاسیون مانند ژل سیلیکاتی (C-S-H)، آب آهک، اترینگایت، مونوسولفوآلومینات کلسیم یا منوکربوآلومینات کلسیم می‌شوند. ترکیب و پیشرفت فاز آبی در طول هیدراتاسیون سیمان، درک مناسبی از فرآیندهای شیمیایی و واکنش‌های بین فازهای مایع و جامد می‌دهند، که تنظیم و سخت شدن سیمان را کنترل می‌کنند. استفاده از پوزولان‌هایی همچون میکروسیلیس علاوه بر بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی سیمان پرتلند، اثرات زیست محیطی و اقتصادی مطلوبی نیز دارد. ترکیب سیستم‌های سیمانی هیدراته شده بسیار پیچیده است، از این رو با استفاده از مدل‌سازی هیدراتاسیون می‌توان شناخت بهتری نسبت به سیستم‌های سیمانی پیدا کرد.

در دهه‌های گذشته مطالعات متعددی بر روی مدل‌سازی عددی هیدراتاسیون سیمان انجام شده است. لوتنباخ^۲ و همکارانش با استفاده از ترکیب کدهای انتقال و مدل‌سازی ترمودینامیکی به توصیف مکانیزم هیدراتاسیون سیمان پرداخته‌اند [۱]. راستین^۳ و همکارانش از محاسبات ترمودینامیکی برای به دست آوردن درک بهتری از تغییرات در سیستم‌های سیمانی تازه و مقایسه ترکیبات اندازه گیری شده از محلول منفذی با شاخص‌های اشباع برای جامدات مختلف (آب‌آهک، ژل سیلیکاتی، اترینگایت و...) استفاده کرده‌اند [۲].

در این تحقیق برای درک بهتر هیدراتاسیون، از روش ترمودینامیکی برای مدل‌سازی رفتار نمونه‌های ملات ساخته شده از سیمان پرتلند معمولی و سیمان حاوی میکروسیلیس، استفاده شده است. علاوه بر این در مدل‌های ترمودینامیکی تغییر پارامترها نسبت به سایر روش‌ها، سریع‌تر و آسان‌تر می‌باشد. هدف این مقاله این است که با استفاده از مدل‌سازی ترمودینامیکی، هیدراتاسیون سیمان پرتلند معمولی و سیمان آمیخته با میکروسیلیس را بررسی کند که چگونه اضافه کردن مقداری میکروسیلیس باعث تغییر در هیدراتاسیون سیمان پرتلند می‌شود.

۲. مصالح مصرفی

مواد اولیه مورد استفاده شامل سیمان پرتلند و میکروسیلیس است. آنالیز شیمیایی میکروسیلیس در جدول ۱ آورده شده است [۳]. سیمان مصرفی، سیمان پرتلند نوع ۱-42.5 N است، که شامل ۰/۲ درصد CO_2 می‌باشد [۴]. ترکیبات شیمیایی و مینرالی سیمان پرتلند نوع ۱-42.5 N در جدول ۲ ارائه شده، که توسط آزمایش فلورسانس اشعه ایکس (XRF) به دست آمده است. در این مطالعه از نسبت آب به مواد سیمانی برابر ۰/۵ و دمای ۲۰ درجه سانتی گراد استفاده شده است. برای بررسی مکانیزم سیستم‌های سیمانی، هیدراتاسیون سیمان پرتلند معمولی و هیدراتاسیون همان سیمان با جایگزینی ۱۰ و ۱۵ درصد میکروسیلیس در نظر گرفته شده است.

جدول ۱- آنالیز شیمیایی میکروسیلیس (%) [۳]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ترکیب
۹۴.۳	۱.۱۰	۰.۴۹	۰/۷۰	۰.۸۷	۰.۴۲	۱.۳۲	مقدار (%)

1 - OPC

2 - Lothenbach

3 - Rothstein

جدول ۲- ترکیب سیمان پرتلند [۴]

ترکیب فازهای اصلی [g/۱۰۰ g]	آنالیز شیمیایی [g/۱۰۰ g]
Alite	۶۳/۷
Belite	۲۰/۱
Aluminate	۴/۴
Ferrite	۲/۷
CaO(free)	۰/۸۵
CaSO ₄ .2H ₂ O	۱/۶
K ₂ SO ₄	۰/۸۶
Na ₂ SO ₄	۰/۱۵
MgO	۰/۲
K ₂ O	۲/۹
Na ₂ O	۰/۷۲
CaCO ₃	۳۵۰
CO ₂	۰/۱۴
SO ₃	۰/۱۴
Ignition loss	۰/۰۹
Surface area [m ² /kg]	۰/۴۵

۳. مدل سازی ترمودینامیکی

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. اگرچه روش مدل سازی ترمودینامیکی از اساس تغییر نکرده اما پیشرفت های قابل توجهی داشته است. محاسبات ترمودینامیکی با استفاده از اندازه گیری ترکیب محلول منفذی می تواند برای شناسایی فازهای تشکیل شده تحت شرایط مختلف مورد استفاده قرار گیرد.

اولین پایگاه داده ای جامع مربوط به سیستم های سیمانی در سال ۱۹۶۵ توسط بابوشکین^۴ منتشر شد و برای مدت زمان طولانی به عنوان پایگاه داده ای استاندارد برای سیستم های سیمانی مورد استفاده بود. یکی از اشکال های اولیه ی بسیاری از پایگاه های داده ای این بود که فقط مناسب شرایط محیطی بودند. نگهداری به روز پایگاه داده ای یکی از اهداف اصلی به منظور دستیابی به دقت کافی در محاسبات ترمودینامیکی است. در این تحقیق، داده های ترمودینامیکی گونه های آبی و فازهای گازی از پایگاه داده ای ترمودینامیکی PSI-GEMS گرفته شده است. همچنین انحلال محصولات برای فازهای سیمان مانند ژل سیلیکاتی (C-S-H)، فازهای AFm و Aft (منوسولفات و اترینگایت)، هیدرو تالسیت و ... از جدیدترین پایگاه داده ای سیمان (cemdata14) که در سال ۲۰۱۴ منتشر شده و شامل داده های ترمودینامیکی (انحلال محصولات، انرژی آزاد گیبس، آنتالپی، آنتروپی، ظرفیت گرمایی) می باشد، استفاده شده است [۵].

¹ - Babushkin

هیچ محدودیتی در نوع هیدرات‌های محاسبه شده اعمال نمی‌شود. جذب سدیم و پتاسیم در فاز C-S-H برای سیمان‌ها در نظر گرفته شده است، اما این فاز شامل جذب آلومینیوم نمی‌شود. این داده‌های ترمودینامیکی برای تمام سیستم‌های ژئوشیمیایی قابل استفاده هستند و برای پایگاه‌های داده‌ای ترمودینامیکی مختلف وارد شده‌اند.

در این روش از نرم افزار GEMS برای مدل‌سازی استفاده می‌شود که این نرم افزار بر اساس روش به حداقل رساندن انرژی آزاد گیبس می‌باشد. این مدل‌سازی می‌تواند برای سیستم‌های سیمانی به منظور محاسبه مجموعه فازهای پایدار، مورد استفاده قرار گیرد. تعادل ترمودینامیکی در سیستم زمانی به دست می‌آید که دیگر تمایلی برای تغییر خود به خودی وجود ندارد به طوری که در زمان تعادل، انرژی آزاد گیبس در حالت حداقل خود قرار دارد.

۴. نتایج مدل‌سازی و تحلیل آن‌ها

۴.۱ بررسی هیدراتاسیون سیمان پرتلند معمولی

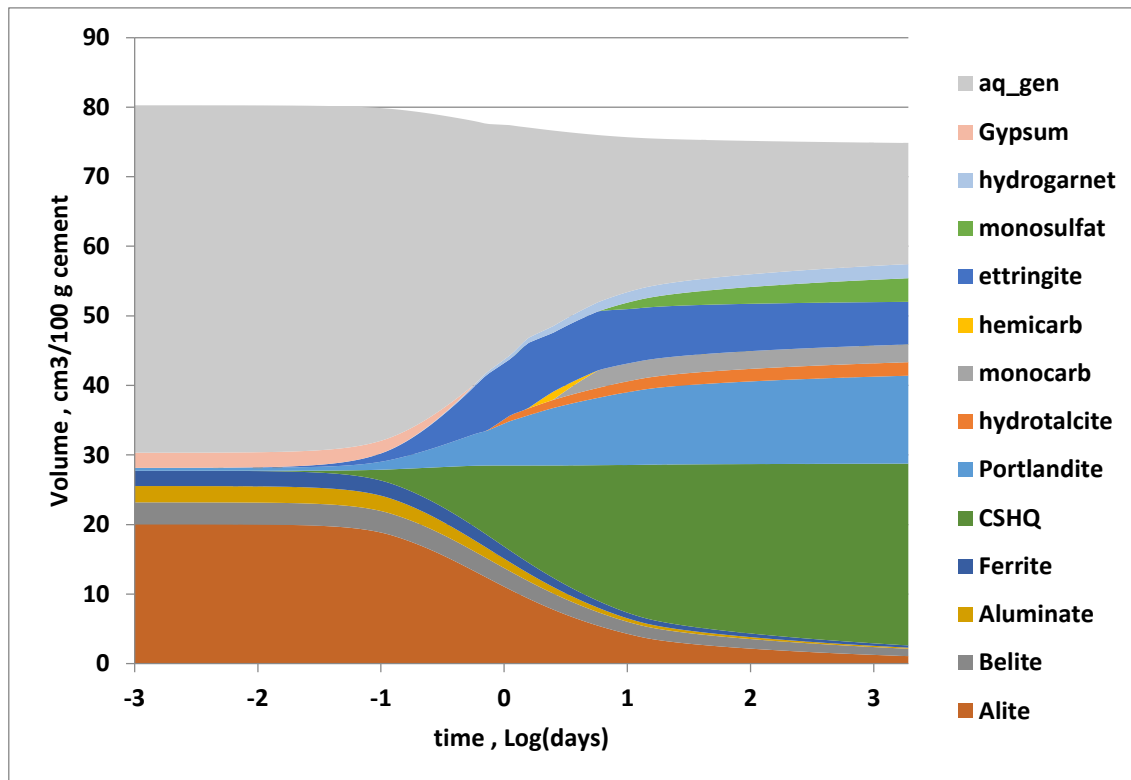
در مدل‌سازی ترمودینامیکی فرض بر این است که هیدراتاسیون سیمان از طریق فرآیندهای انحلال و رسوب اتفاق می‌افتد. در این کار، مدل هیدراتاسیون پروت و کیلو^۶ [۶] مورد استفاده قرار گرفته است که هیدراتاسیون چهار ترکیب اصلی کلینکر (C_4AF ، C_3A ، C_2S ، C_3S) را به صورت مستقل توصیف می‌کند.

فرض بر این است که تعادل ترمودینامیکی بین محلول منفذی و هیدرات‌های رسوب کرده وجود دارد. مدل‌سازی ترمودینامیکی هیدراتاسیون سیمان به عنوان تابعی از زمان، حدوداً بعد از ۲۸ روز، حضور ژل سیلیکاتی (C-S-H)، منوسولفات (AFM)، اترینگایت (AFt)، آب‌آهک (Portlandite) و مقدار کمی هیدروتالسیت و منوکربنات را پیش‌بینی می‌کند. مقدار این مواد معدنی با انحلال بیش‌تر فازهای اصلی کلینکر، افزایش می‌یابد؛ از طرفی محلول منفذی نیز با تامین آب فازهای هیدراته شده، کاهش می‌یابد. کاهش میزان محلول منفذی می‌تواند مقدار انقباض شیمیایی را نیز نشان دهد (شکل ۱).

مدل‌سازی ترمودینامیکی در ترکیب با نرخ هیدراتاسیون محاسبه شده، کاهش گچ پس از نیم روز را به علت تشکیل اترینگایت پیش‌بینی می‌کند. رسوب اترینگایت تا زمانی ادامه دارد که تمام سولفات‌های محلول در آب مصرف گردد. محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهد که منوکربنات کلسیم باید زودتر از منوسولفوآلومینات کلسیم یا سایر فازهای AFM در سیستم‌های سیمانی حاوی کربنات‌ها تشکیل شوند. این امر تطابق خوبی با یافته‌های تجربی کوزل^۲ دارد که نشان داد در حضور کربنات کافی، تشکیل منو کربوآلومینات کلسیم یا همی کربوآلومینات کلسیم مانع از تشکیل منوسولفوآلومینات کلسیم از اترینگایت می‌شود. احتمال دارد که MgO موجود در سیستم‌های سیمانی در ابتدا به صورت بروسیت ($Mg(OH)_2$) رسوب کند و بعد از آنکه سولفات‌های محلول تمام شدند تبدیل به هیدروتالسیت شود. پیش‌بینی اینکه آیا بروسیت و هیدروتالسیت واقعا تشکیل می‌شوند و یا اینکه آیا مقدار زیادی از منیزیم در فاز CSH ترکیب می‌شود، دشوار است.

¹ - Parrot and Killoh

² - Kuzel

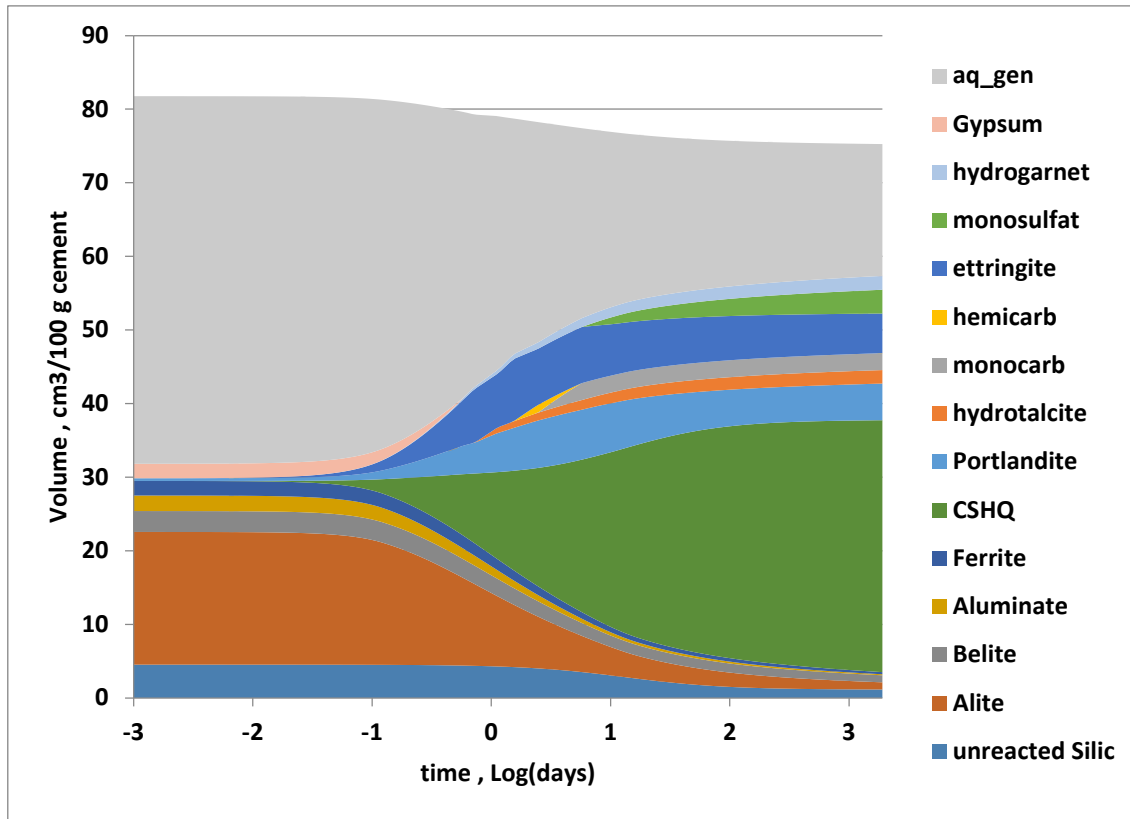


شکل ۱ - مجموعه فازهای نمونه ملات سیمان پرتلند

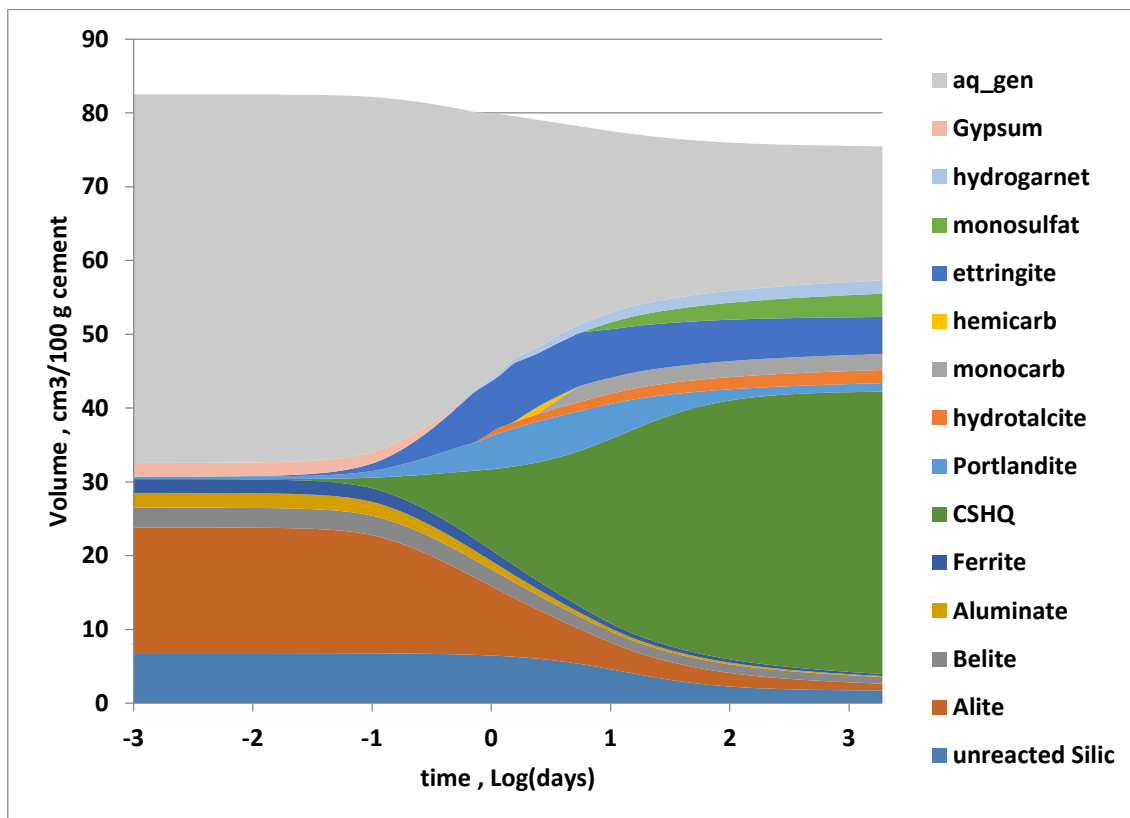
۴.۲ بررسی هیدراتاسیون سیمان پرتلند حاوی میکروسیلیس:

ترکیب پوزولان‌ها با سیمان پرتلند سبب تشکیل یک سیستم پیچیده‌تر می‌شود. هیدراتاسیون سیمان پرتلند و واکنش هیدرولیک مواد پوزولانی به طور همزمان رخ می‌دهند و ممکن است بر روی یکدیگر تاثیر بگذارند. واکنش اکثر مواد پوزولانی کندتر از واکنش فازهای کلینکر است.

میکروسیلیس به عنوان یک ماده معدنی، جایگزین کلینکر در سیمان‌های آمیخته می‌شود و به علت خلوص بالا و سطح ویژه بسیار زیاد، باعث ارتقای خواص مقاومتی و دوام و تسریع روند کسب خواص سیمان می‌گردد. فازهای پیش بینی شده در سیمان‌های حاوی میکروسیلیس مشابه حالت قبل است (شکل‌های ۲ و ۳).

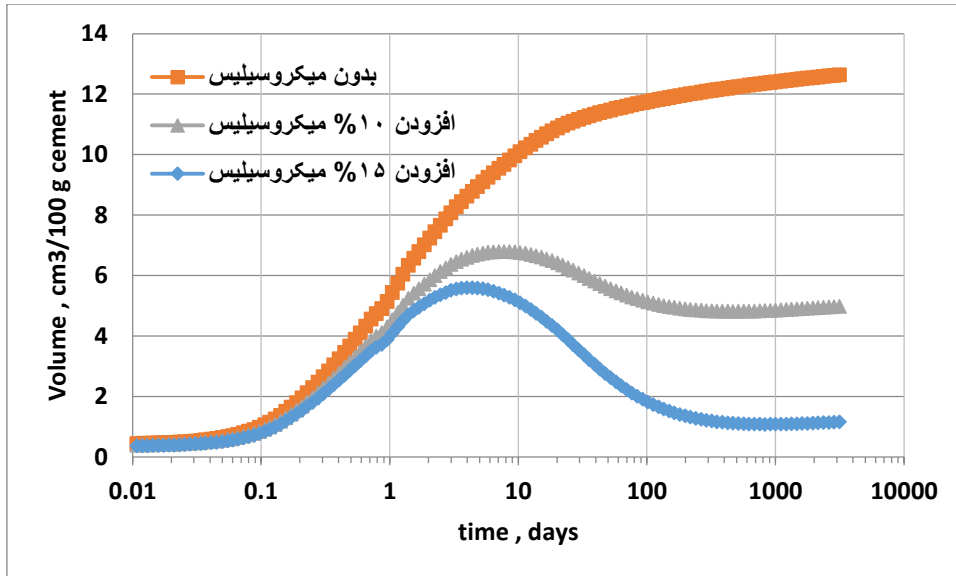


شکل ۲ - مجموعه فازهای نمونه ملات سیمان پرتلند با ۱۰٪ جایگزینی سرباره

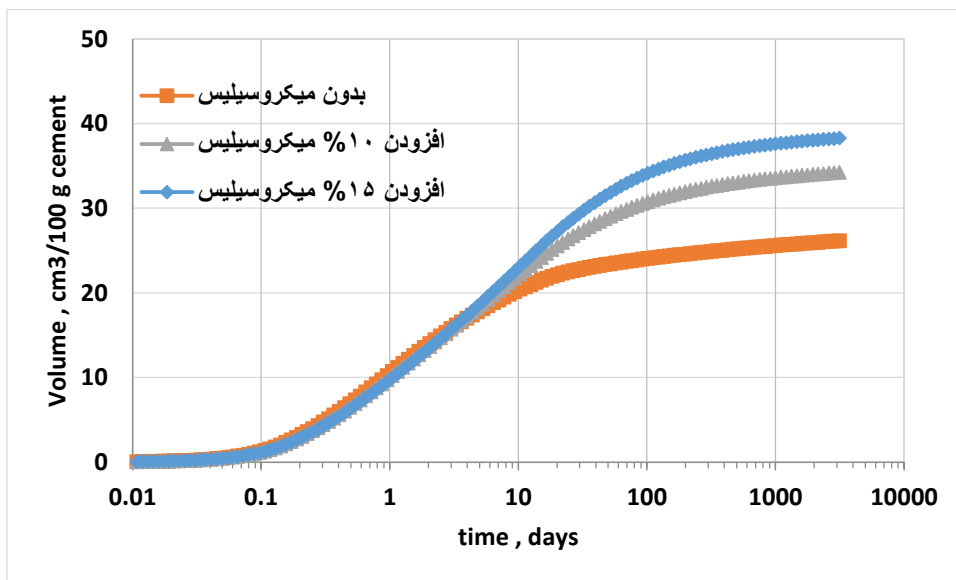


شکل ۳ - مجموعه فازهای نمونه ملات سیمان پرتلند با ۲۰٪ جایگزینی سرباره

جایگزینی میکروسیلیس، مقدار آب آهک تولیدی را به صورت قابل توجهی کاهش می دهد (شکل ۴). با مصرف آب آهک و به تبع آن میزان ژل سیلیکاتی افزایش می یابد (شکل ۵).

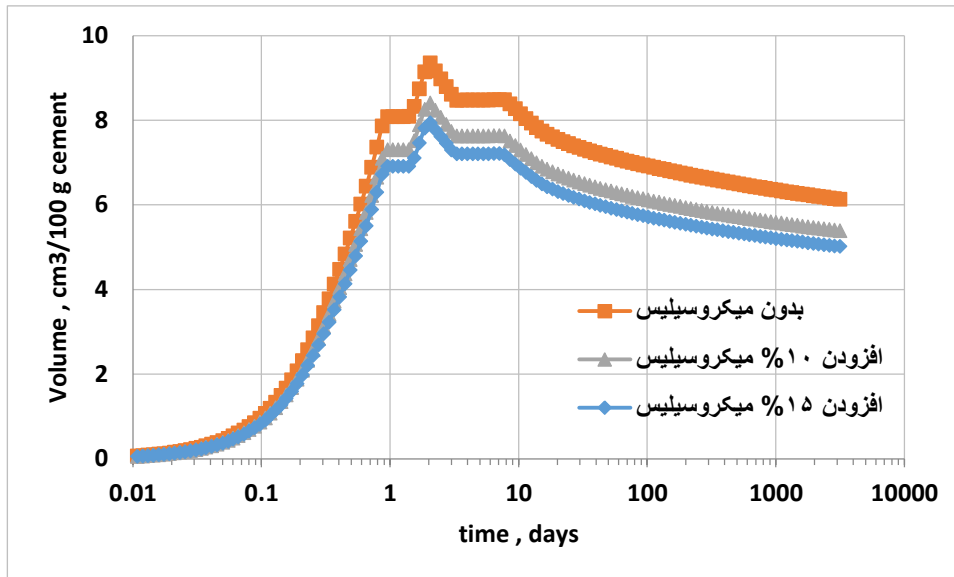


شکل ۴ - مقایسه فاز آب آهک



شکل ۵ - مقایسه فاز ژل سیلیکاتی

مقدار اترینگایت تولیدی نسبت به سیمان پرتلند کاهش می یابد (شکل ۶). کاهش کمی نیز در مقادیر دیگر محصولات هیدراتاسیون مشاهده می شود. محلول منفذی به مقدار اندکی افزایش می یابد که قابل چشم پوشی است. مجموع محصولات هیدراتاسیون نیز افزایش می یابد.



شکل ۶ - مقایسه فاز اترینگایت

۶. نتیجه‌گیری

مدل‌سازی ترمودینامیکی یک ابزار همه‌کاره برای پیش‌بینی تغییرات مرتبط با واکنش‌های هیدراتاسیون است. مدل‌سازی با نرم‌افزار GEMS نتایج سریع‌تری به ما می‌دهد. با وجود تطابق خوبی که بین نتایج مدل‌سازی‌ها با آزمایشگاهی مشاهده شده است می‌توان از مدل‌سازی ترمودینامیکی برای پیش‌بینی فازهای تشکیل شده طی هیدراتاسیون و بررسی اثر شیمی سیمان‌ها و پوزولان‌های مختلف استفاده کرد و در زمان و هزینه مصرفی صرفه‌جویی نمود. تعامل مواد سیمانی با آب منجر به شکل‌گیری واکنش‌هایی در مواد می‌شود که با بهره‌گیری از جایگزینی‌های مناسب برای سیمان می‌توان به خواص مورد نظر خود دست یافت.

استفاده از میکروسیلیس باعث بهبود عملکرد مواد سیمانی می‌شود. میکروسیلیس بر روی میزان محصولات تشکیل شده تأثیر دارد و مجموع محصولات هیدراتاسیون را افزایش می‌دهد. با مصرف قابل توجه آب‌آهک باعث افزایش ژل سیلیکاتی می‌گردد؛ افزایش کمی نیز در مقدار محلول منفذی سبب می‌شود. مقدار اترینگایت تولیدی و گچ هم نسبت به سیمان پرتلند کاهش می‌یابد و در کل سبب بهبود خواص ساختاری و عملکرد و دوام آن می‌شود.

۷. مراجع

- [1] Lothenbach. B, Bary. B, Le Bescop. P, Schmidt. T, Leterrier. N. (2010), "Sulfate ingress in Portland cement", Cem. Concr. Res. 1211-1225.
- [2] Lothenbach. B, Winnefeld. F, "Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement", Cem. Concr. Res. 36 (2005) 209-226.
- [۳] باقری، علیرضا؛ زنگانه، حامد؛ صانعی، محمدجواد. "توسعه بتن توانمند سه جزئی حاوی پوزولان طبیعی پومیس و دوده سیلیسی برای ساخت سازه‌های بندری در شرایط محیطی خلیج فارس"، پژوهشنامه حمل و نقل، دوره ۸ شماره ۲، (۱۳۹۰)
- [4] Lothenbach. B, Bary. B, Le Bescop. P, Schmidt. T, Leterrier. N. (2010), "Sulfate ingress in Portland cement", Cem. Concr. Res. 1211-1225.

[5] Hummel. W, Berner. U, Curti. E, Pearson. F.J, Thoenen. T. (2002), “Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01, Universal Publishers/uPUBLISH.com, USA, also published as Nagra Technical Report NTB 02-16”, Wettingen, Switzerland.

[6] L.J. Parrot, D.C. Killoh, “Prediction of cement hydration”, Br. Ceram. Proc. 35 (1984) 41– 53.