

مدلسازی ترمودینامیکی حمله سولفاتی خمیر سیمان سخت شده حاوی سرباره و بررسی تاثیر محلول های سولفاتی مختلف

امیر طریقت

دانشیار دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی
tarighat@srttu.edu

یاقوت مدرس

کارشناسی ارشد عمران سازه، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی
yaghout.modarres@gmail.com

دریافت مقاله: ۱۳۹۶-۹-۲۴

پذیرش مقاله: ۱۳۹۷-۱-۲۸

چکیده

نفوذ یون های سولفات به داخل مواد سیمانی منجر به تشکیل فازهایی همچون گچ و اترینگایت می شود که انبساط و خرابی بتن را به دنبال دارند. در این مقاله از مدل سازی ترمودینامیکی، برای درک بهتر رفتار خمیر سیمان سخت شده طی حمله سولفات خارجی، استفاده شده است. این مدل بر اساس روش به حداقل رساندن انرژی آزاد گیبس می باشد. با کمک این مدل سازی علاوه بر بررسی نوع و حجم فازهای تشکیل شده طی حمله سولفاتی، عوامل تأثیرگذار بر آن همچون نوع و غلظت محلول های سولفاتی مختلف، شیمی سیمان، اثر سرباره و درصد بهینه جایگزینی آن مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج مدل سازی نشان می دهد که در میان محلول های سولفاتی، محلول سولفات منیزیم اثر خرابی بیشتری دارد؛ تجزیه ژل سیلیکاتی نیز که عمده مقاومت در نمونه را تأمین می نماید با توجه به میزان گچ و بروسیت تولیدی و همچنین حفظ تعادل برای بالا بردن pH، در این محلول بیشتر اتفاق می افتد. در مورد سرباره، جایگزینی زیر ۴۰ درصد به علت افزایش فازهای مضر مانند منوسولفات و اترینگایت مطلوب نیست و در بالای ۶۰ درصد جایگزینی عملکرد مناسبی از خود نشان داده است. به طور کلی نتایج حاصل از این مدل سازی با مطالعات و نتایج آزمایشگاهی که ریزساختار را بررسی نموده اند تطابق خوبی دارد.

واژگان کلیدی: حمله سولفاتی، مدل سازی، ترمودینامیک، سیمان پرتلند، سرباره

حمله سولفاتی مجموعه‌ای از واکنش‌های فیزیکی و شیمیایی است که بین خمیر سیمان سخت شده و یون‌های سولفات رخ می‌دهد؛ که می‌توان آن را به دو بخش اصلی، حمله سولفات داخلی و حمله سولفات خارجی تقسیم کرد. در حمله سولفات داخلی منبع یون‌های سولفات در داخل بتن قرار دارد که این منبع می‌تواند مربوط به سیمان، سنگ‌دانه‌ها، آب و... باشد. در حمله سولفات خارجی یون‌های سولفات در محیط اطراف همچون خاک، آب‌های زیرزمینی، پساب‌های صنعتی و یا مواد زائد مانند صنایع مرتبط با تولید مواد شیمیایی قرار گرفته‌اند و این یون‌ها از طریق ساختار متخلخل به داخل ماتریس سیمان نفوذ می‌کنند [۱ و ۲]. دو اتفاق مهم طی حمله سولفاتی از دست دادن مقاومت به علت تجزیه ژل سیلیکاتی و انبساط حجمی به دلیل تشکیل محصولات همچون گچ و اترینگایت می‌باشد که این عوامل ترک‌خوردگی و زوال مواد سیمانی را به دنبال دارند [۳]. پوزولان‌های طبیعی یا مصنوعی در ریزساختار و سینتیک هیدراتاسیون مواد سیمانی تأثیرگذارند و همچنین می‌توانند باعث افزایش مقاومت در برابر حمله سولفاتی و کاهش میزان تشکیل گچ و اترینگایت شوند. پوزولان‌ها میزان آب‌آهک را کاهش می‌دهند، به این ترتیب آب‌آهک کمتری برای تشکیل گچ و یا فراهم کردن کلسیم برای تشکیل اترینگایت، در دسترس است [۴]. دانستن چگونگی تعامل ساختارها با منبع سولفات مهم می‌باشد. اگرچه بسیاری از مکانیسم‌های مربوط به حمله سولفاتی مانند مکانیسم‌های جذب و نفوذ سولفات‌ها، واکنش‌های مربوط به آن و حتی مکانیسمی که باعث انبساط می‌شود هنوز مورد بحث و اختلاف می‌باشد و به‌طور کامل شناخته نشده است، اما نتایجی که به‌تازگی به‌دست آمده به درک بهتر این فرآیند کمک می‌کند. در دهه‌های گذشته تلاش برای مدل‌سازی حمله سولفات خارجی بسیار مورد توجه بوده است. سایتا و همکارانش^۱ یک چارچوب کلی را برای ارزیابی رفتار مکانیکی تحت حمله فیزیکی-شیمیایی در نظر گرفتند؛ این مدل اثر ترکیبی رطوبت، دما و گونه‌های شیمیایی را بررسی می‌کند اما ارزیابی ترک‌خوردگی و انبساط را به علت حمله شیمیایی در نظر نگرفته است [۵]. یکی دیگر از مدل‌ها توسط آتکینسون و هرن^۲ ارائه شده، این مدل بر اساس رابطه تجربی بین انبساط حجمی ساختار و مقدار اترینگایت تشکیل شده است [۶]. کلیفتون و پومرشایم^۳ نیز مدلی توسعه دادند با این فرض که تغییر حجم در واکنش منجر به انبساط خمیر می‌گردد که به صورت خطی به مقدار اترینگایت تشکیل شده وابسته است [۷]، در صورتی که هنوز رابطه مستقیمی بین میزان اترینگایت تشکیل شده و انبساط وجود ندارد. مدل‌های ترمودینامیکی مختلفی نیز برای پیش‌بینی رفتار درازمدت سیستم‌های سیمانی توسعه داده شده‌اند. راستین و همکارانش^۴ از محاسبات ترمودینامیکی برای درک بهتر تغییرات در سیستم‌های سیمانی تازه و اندازه‌گیری ترکیب محلول منفذی با کمک شاخص اشباع، استفاده کرده‌اند [۸]. لوتنباخ و همکارانش^۵ نیز بر روی مدل‌سازی ترمودینامیکی خالص و مدل‌سازی ترمودینامیکی همراه با کدهای انتقال درزمینه‌ی هیدراتاسیون سیمان و محیط‌های مهاجم مطالعات متعددی انجام داده‌اند [۹ و ۱۰]. در این مقاله، از روش ترمودینامیکی برای مدل‌سازی رفتار خمیر سیمان سخت شده به‌منظور درک بهتر حمله سولفات خارجی استفاده شده و همچنین اثر سرباره و محلول‌های سولفات سدیم، پتاسیم و منیزیم با غلظت‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. این روش مدل‌سازی امکان پیش‌بینی ترکیب فازهای هیدراته شده تحت شرایط مختلف را فراهم می‌کند و همچنین باعث کاهش در زمان و هزینه مصرفی می‌گردد.

۲- مشخصات نمونه‌های شبیه‌سازی شده

سیمان مورد استفاده در این کار، CEM I 42.5 N می‌باشد [۱۱]. ترکیبات شیمیایی و مینرالی سیمان پرتلند در (جدول ۱) ارائه شده که توسط آزمایش فلورسانس اشعه ایکس (XRF) به‌دست آمده است. سرباره مصرفی، سرباره شرکت سهامی ذوب‌آهن اصفهان می‌باشد آنالیز شیمیایی سرباره در (جدول ۲) آورده شده است [۱۲].

جدول ۱: ترکیب فازهای اصلی سیمان پرتلند (%)

ترکیب فازهای اصلی [g/100 g]												
Alite	Belite	Aluminate	Ferrite	CaO(free)	CaSO ₄ .2H ₂ O	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CaCO ₃	
۶۲/۵	۱۰/۵	۷/۱	۸/۲	۰/۸۵	۴/۷	۱/۳	۰/۱۴	۱/۶	۰/۱۴	۰/۰۹	۰/۴۵	

نسبت آب به مواد سیمانی برابر ۰/۵ و دما ۲۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شده است. برای بررسی حمله سولفاتی، محلول‌های سولفات سدیم، پتاسیم و منیزیم با غلظت‌های ۶۰، ۵۰، ۴۴، ۴ گرم بر لیتر انتخاب شده‌اند. اثر سرباره در محلول سولفات سدیم با غلظت ۵۰ گرم بر لیتر بررسی شده و جایگزینی آن از ۱۰ تا ۸۰ درصد، با درصد افزایش ۱۰ در نظر گرفته شده است.

جدول ۲: نمونه آنالیز شیمیایی سرباره کوره ذوب آهن اصفهان (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	MgO	S	MnO	V ₂ O ₅	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
۳۵	۹/۵۰	۳۷	۰/۷۰	۱۰/۹۱	۱/۱۵	۱/۴۶	۰/۱	۳/۵	۰/۴۸	۰/۷۰

۳- مدل‌سازی ترمودینامیکی حمله سولفاتی

مدل‌سازی ترمودینامیکی اولین بار توسط شیمیدان‌ها برای انجام محاسبات در سیستم‌های پیچیده چندجزیی که در طبیعت اتفاق می‌افتند، توسعه داده شد. در گذشته تمایلی برای استفاده از دانش ترمودینامیک در هیدراتاسیون سیمان وجود نداشت؛ زیرا بر این باور بودند که ژل سیلیکاتی شبه پایدار است و رفتار ترمودینامیکی از خود نشان نمی‌دهد. از طرفی داده‌های ترمودینامیکی کافی برای فازهای سیمان به‌طور هم‌زمان وجود نداشت و به تصویر کشیدن فازهای تشکیل‌شده، به‌درستی امکان‌پذیر نبود. در دهه‌های اخیر، اصلی‌ترین جنبه‌های شیمی سیمان بسیار مورد توجه واقع شده است و پیشرفت در این زمینه باعث گردیده که گروه‌های تحقیقاتی بسیاری در سراسر جهان به توسعه مدل‌های ترمودینامیکی به‌منظور بررسی بیش‌تر پیچیدگی سیستم‌های سیمانی هیدراته شده و بهبود توانایی در پیش‌بینی عملکرد آن‌ها در طول زمان بپردازند. از این‌رو امکان محاسبه تعادل شبه پایدار میان فاز ژل سیلیکاتی و دیگر فازهای کریستالی باثبات‌تر نیز به وجود آمده است [۱۳ و ۱۴].

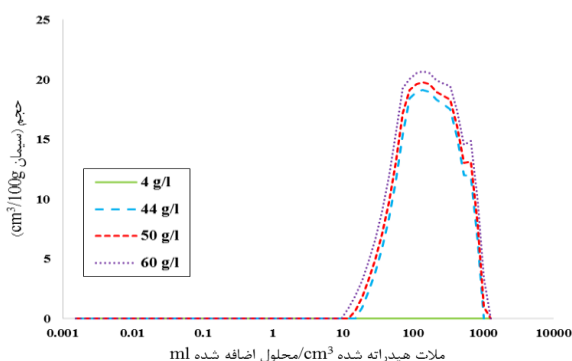
در این مقاله مدل‌سازی ترمودینامیکی با استفاده از روش به حداقل رساندن انرژی آزاد گیبس و نرم‌افزار GEM انجام شده است. این مدل‌سازی می‌تواند برای سیستم‌های سیمانی به‌منظور محاسبه مجموعه فازهای پایدار، مورد استفاده قرار گیرد. تعادل ترمودینامیکی در سیستم زمانی به دست می‌آید که دیگر تمایلی برای تغییر خود به خودی وجود نداشته باشد که در این زمان، انرژی آزاد گیبس در حالت حداقل خود قرار دارد. تاکنون چندین پایگاه داده‌ای ترمودینامیکی برای فازهای سیمان منتشر شده است. اولین پایگاه داده‌ای جامع مربوط به سیستم‌های سیمانی در سال ۱۹۶۵ توسط بابوشکین^۶ منتشر شد و برای مدت طولانی به‌عنوان پایگاه داده‌ای استاندارد برای سیستم‌های سیمانی مورد استفاده قرار گرفت [۱۵]. یکی از اشکالات اولیه‌ی بسیاری از پایگاه‌های داده‌ای این بود که فقط مناسب شرایط محیطی بودند. در این مدل‌سازی از پایگاه داده‌ای سیمان، cemdata14 استفاده شده است. این پایگاه داده‌ای بر اساس پایگاه داده‌های ژئوشیمیایی Nagra/PSI است و شامل داده‌های ترمودینامیکی (انحلال محصولات، انرژی آزاد گیبس، آنتالپی، آنتروپی، ظرفیت گرمایی) برای تعدادی از فازهای سیمان مانند ژل سیلیکاتی (C-S-H)، فازهای AFm و Aft، هیدروتالسیت و غیره می‌باشد [۱۶]. هیچ محدودیتی در نوع هیدرات‌های محاسبه‌شده اعمال نمی‌شود، به‌استثنای تومازیت^۷ که تشکیل آن در دمای محیط بسیار آهسته است و از نظر سینتیکی ممکن نیست. این روش بر اساس این نظریه است که هسته نمونه اصلاً و یا به‌سختی تحت اثر محلول

سولفاتی قرار می‌گیرد، درحالی‌که لایه خارجی‌تر در تماس با مقدار زیادی محلول سولفاتی می‌باشد. مزیت این مدل‌سازی این است که محاسبات بسیار سریع می‌باشند اما داده‌های محاسبه‌شده به زمان بستگی ندارند. جذب سدیم و پتاسیم در ژل سیلیکاتی برای سیمان‌ها در نظر گرفته شده است، اما جذب آلومینیوم در این فاز را شامل نمی‌شود. حمله سولفاتی در مدل‌سازی با استفاده از افزایش مقدار محلول سولفاتی در سیمان، شبیه‌سازی شده است و فرض می‌شود که تمام یون‌ها با نرخ مشابه به داخل خمیر سیمان سخت شده نفوذ می‌کنند.

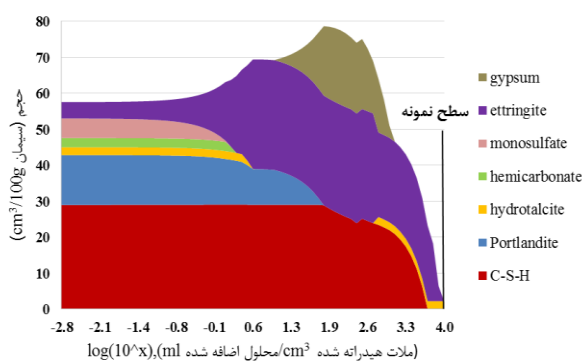
۴- نتایج مدل‌سازی و تحلیل آن‌ها

۴-۱- بررسی مدل‌سازی خمیر سیمان سخت شده در معرض محلول سولفات سدیم

تغییر در مجموعه فازها، به علت تعامل خمیر سیمان سخت شده با محلول سولفاتی به‌عنوان تابعی از نسبت محلول سولفات (سولفات سدیم) به مقدار سیمان، محاسبه شده است. مدل‌سازی ترمودینامیکی در هسته هیدراته شده نمونه، حضور ژل سیلیکاتی، آب‌آهک، منوسولفات، اترینگایت و مقدار کمی هیدروتالسیت و همی‌کربنات را پیش‌بینی می‌کند (شکل ۱). تکامل فازها در پیش‌بینی ترمودینامیکی در ابتدا با تبدیل فاز منوسولفات و آب‌آهک به اترینگایت دنبال می‌شود. با افزایش مقدار سولفات، ابتدا تمام آلومینیوم موجود برای تشکیل اترینگایت وارد واکنش می‌شود. بعد از تبدیل شدن تمام آلومینیوم موجود به اترینگایت، فازهایی به‌صورت مختلف، برای محلول‌های متفاوت به وجود می‌آیند. آب‌آهک باقی‌مانده با سولفات برای تشکیل گچ واکنش می‌دهد. در غلظت‌های پایین هیچ و یا مقدار کمی گچ رسوب می‌کند؛ به‌عنوان مثال در سولفات سدیم با غلظت ۴ g/l، گچ حضور ندارد (شکل ۲). اما در محلول سولفاتی با غلظت بالاتر، میزان گچ تولیدشده نیز افزایش می‌یابد.



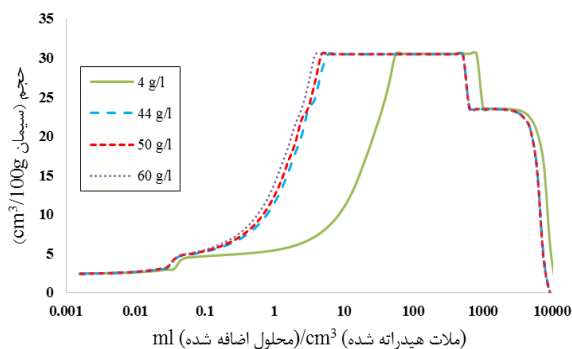
شکل ۲- مقایسه فاز گچ در محلول سولفات سدیم



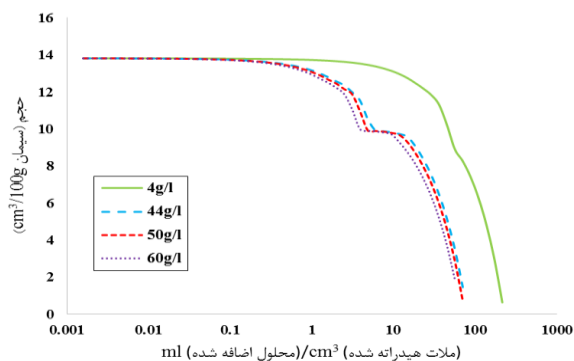
شکل ۱- تغییر مجموعه فازهای خمیر سیمان سخت شده در محلول

سولفات سدیم با غلظت ۴۴ g/l

با آغاز تولید گچ در محلول سولفات سدیم، اترینگایت تشکیل شده پایدار باقی می‌ماند این موضوع می‌تواند مربوط به این باشد که طی حمله سولفات سدیم، سدیم هیدروکسید تشکیل می‌شود که منجر به افزایش pH می‌گردد، افزایش pH نیز اثر تثبیت‌کننده‌ای در اترینگایت دارد. همان‌طور که گفته شد واکنش سولفات سدیم با باقی‌مانده آب‌آهک منجر به تشکیل گچ می‌شود (معادله ۱) [۱۷] بنابراین با افزایش غلظت محلول سولفاتی، یون‌های سولفات بیشتری برای واکنش با آب‌آهک در دسترس هستند و در نتیجه‌ی آن میزان گچ تولیدی افزایش می‌یابد (شکل ۲) و کاهش نیز در میزان فاز آب‌آهک مشاهده می‌شود (شکل ۳). این کاهش در نزدیکی سطح نمونه قابل مشاهده است. از غلظت بالای ۴۴ g/l تفاوت چندانی در میزان گچ تولیدی مشاهده نمی‌شود.



شکل ۴ - مقایسه فاز اترینگایت در محلول سولفات سدیم



شکل ۳ - مقایسه فاز آب آهک در محلول سولفات سدیم

زمانی که دیگر آب آهک در دسترس نباشد ژل سیلیکاتی، کلسیم را برای تشکیل گچ آزاد می‌کند به همین دلیل به میزان بسیار اندک کاهشی در فاز ژل سیلیکاتی نیز مشاهده می‌شود که قابل صرف نظر کردن است. با افزایش غلظت محلول سولفاتی فاز اترینگایت افزایش و فاز منوسولفات کاهش می‌یابد. کاهش فاز منوسولفات به دلیل شرکت در واکنش تشکیل اترینگایت است (معادله ۲) [۱۷]. افزایش اترینگایت بیشتر در داخل نمونه قابل مشاهده است (پیشروی به سمت هسته نمونه دارد) (شکل ۴). در نزدیک سطح و جایی که اترینگایت به تثبیت رسیده است، تفاوت چندانی مشاهده نمی‌شود. به میزان بسیار کم نیز کاهشی در فازهای هیدروتالسیت و همی کربنات مشاهده می‌شود.

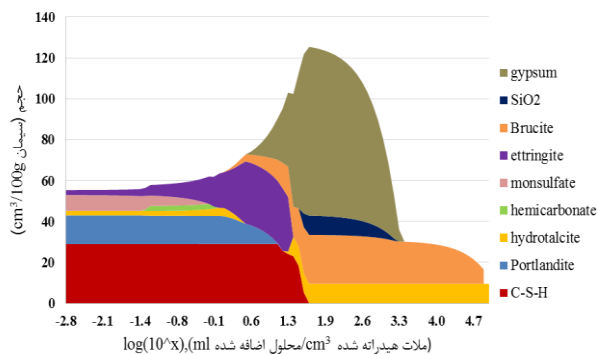


۲-۴- بررسی مدل سازی خمیر سیمان سخت شده در معرض محلول سولفات پتاسیم

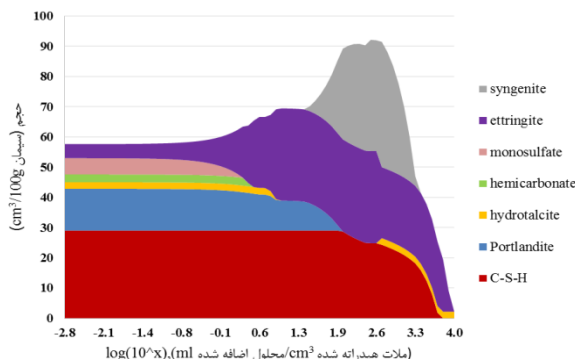
فازهای تشکیل شده طی حمله سولفات پتاسیم مشابه سولفات سدیم است (حضور ژل سیلیکاتی، آب آهک، هیدروتالسیت، همی کربنات، منوسولفات و اترینگایت در هسته نمونه) با این تفاوت که دیگر در این محلول گچ تشکیل نمی‌شود و به جای آن سینژنیت ایجاد می‌گردد (شکل ۵). در غلظت‌های پایین محلول سولفاتی (۴ g/l)، سینژنیت حضور ندارد اما با افزایش غلظت، میزان این فاز نیز افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت محلول سولفاتی علاوه بر سینژنیت میزان فاز اترینگایت نیز افزایشی دارد و با دلایل مشابه ذکر شده میزان فاز منوسولفات و به مقدار بسیار کم فاز آب آهک و ژل سیلیکاتی کاهش می‌یابند. در کل اطلاعات کمی در مورد تعامل سولفات پتاسیم با خمیر سیمان موجود است و این طور در نظر گرفته شده که این محلول تأثیر خرابی کمتری نسبت به سولفات سدیم دارد.

۳-۴- بررسی مدل سازی سیمان پرتلند در معرض محلول سولفات منیزیم

محلول سولفات منیزیم اثر خرابی بیش تری نسبت به دو محلول سولفاتی دیگر دارد. در هسته نمونه هیدراته شده، ژل سیلیکاتی، آب آهک، هیدروتالسیت، همی کربنات، منوسولفات و اترینگایت قابل مشاهده است. در این محلول حتی در غلظت‌های پایین، ۴ g/l، برخلاف سولفات سدیم، گچ حضور دارد. در نزدیکی سطح جایی که غلظت محلول سولفاتی نسبت به هسته نمونه بسیار بیشتر است، گچ همراه با بروسیت ($Mg(OH)_2$) و هیدروتالسیت تشکیل می‌شود. همچنین در غلظت‌های بالای ۴۴ g/l در نزدیک سطح سایر آمورف‌ها و کریستال‌های ضعیف مانند SiO_2 نیز حضور دارند (شکل ۶). اترینگایت تشکیل شده، در غلظت بالای محلول غیر پایدار می‌گردد و حل خواهد شد. حداکثر حجم محاسبه شده به علت تشکیل اترینگایت، به مقدار آلومین فاز AFm بستگی دارد.

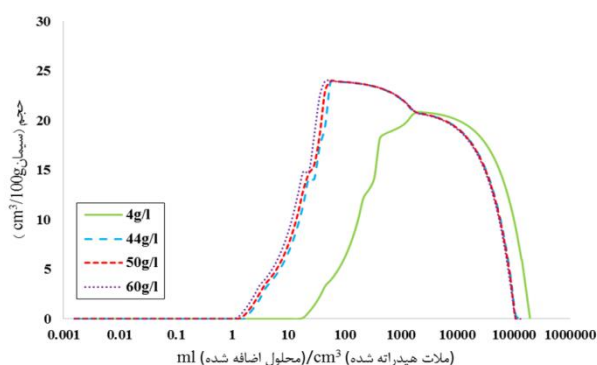


شکل ۶- تغییر مجموعه فازهای خمیر سیمان سخت شده در محلول سولفات منیزیم با غلظت ۶۰ g/l

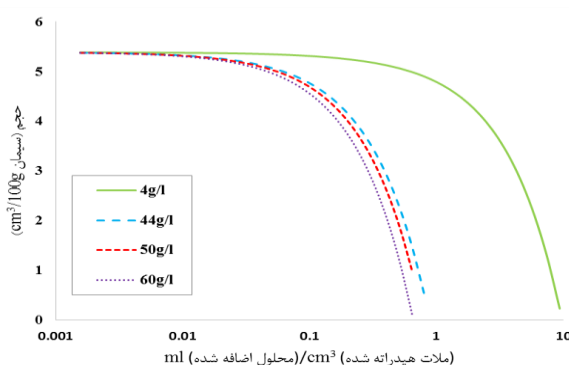


شکل ۵- تغییر مجموعه فازهای خمیر سیمان سخت شده در محلول سولفات پتاسیم با غلظت ۵۰ g/l

منوسولفات با آب آهک و سولفات منیزیم واکنش می‌دهد و در نتیجه آن اترینگایت و بروسیت تشکیل می‌گردند؛ از این رو با افزایش غلظت محلول سولفاتی میزان فازهای آب آهک و منوسولفات (شکل ۷) کاهش می‌یابد و افزایشی در مقدار اترینگایت و بروسیت مشاهده می‌شود (شکل ۸). گچ نیز با افزایش غلظت محلول سولفاتی افزایش می‌یابد.



شکل ۸- مقایسه فاز بروسیت در محلول سولفات منیزیم

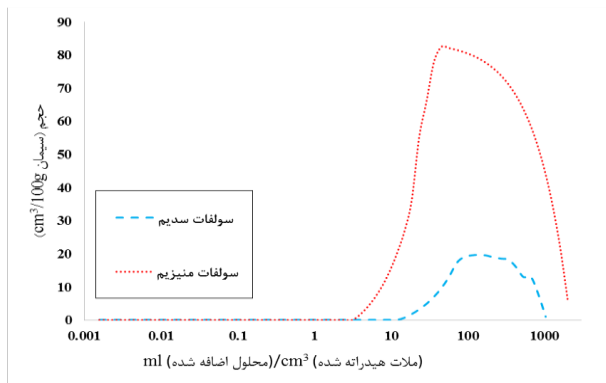


شکل ۷- مقایسه فاز منوسولفات در محلول سولفات منیزیم

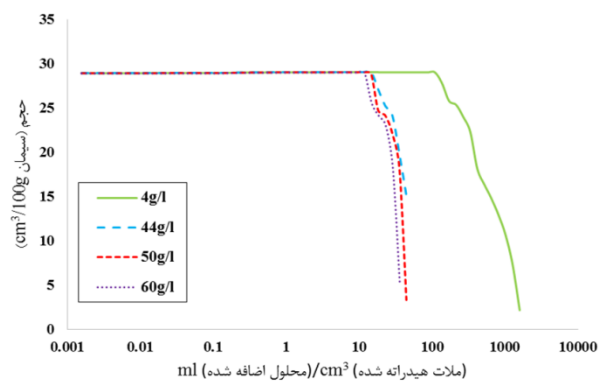
زمانی که آب آهک به اتمام برسد کلسیم گیری از ژل سیلیکاتی آغاز می‌گردد، از طرفی بروسیت باعث می‌شود که pH محلول منفذی به حدود ۱۰/۵ برسد؛ بنابراین ژل سیلیکاتی تمایل به آزاد کردن کلسیم به منظور بالا بردن pH برای ایجاد تعادل دارد، به همین دلیل کاهش در ژل سیلیکاتی نیز قابل مشاهده است (شکل ۹). بروسیت به شکل لایه‌ای در نزدیکی سطح نمونه می‌باشد که با افزایش غلظت محلول سولفاتی به سمت داخل نمونه پیشروی می‌کند. هیدروتالسیت نیز (با توجه به حضور منیزیم در ساختار آن) با افزایش سولفات منیزیم، افزایش می‌یابد.

۴-۴- مقایسه تأثیر محلول‌های سولفاتی مختلف

عملکرد محلول سولفات سدیم و پتاسیم نزدیک به هم است اما سولفات منیزیم اثر مخرب‌تری نسبت به دو محلول سولفاتی دیگر دارد. تمام مقایسه‌های انجام شده در این بخش با فرض یک غلظت ثابت و نسبت آب به سیمان ۰/۵ می‌باشد، یعنی تنها متغیر نوع محلول‌های سولفاتی است. میزان گچ تشکیل شده در محلول سولفات منیزیم بیشتر از محلول سولفات سدیم است (در محلول سولفات پتاسیم گچ تولید نمی‌شود) (شکل ۱۰).

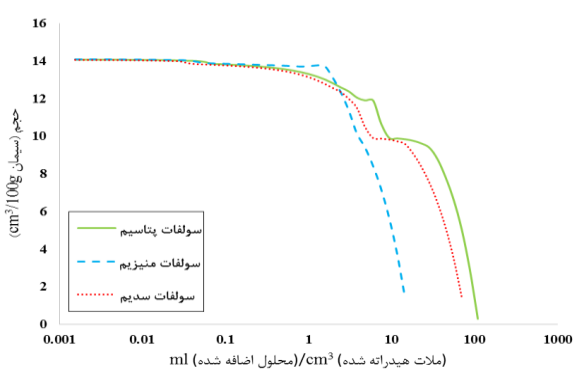


شکل ۱۰- مقایسه فاز گچ در محلول‌های سولفاتی با غلظت ۶۰ g/l

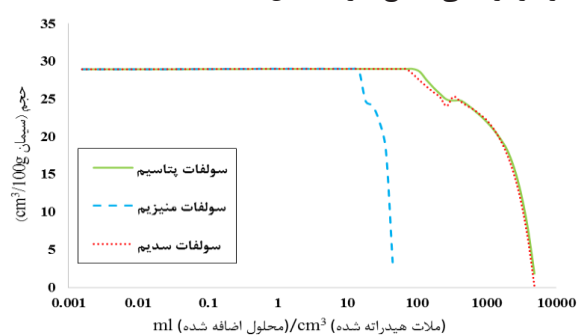


شکل ۹- مقایسه فاز ژل سیلیکاتی در محلول سولفات منیزیم

حجم اولیه فاز ژل سیلیکاتی در هر سه محلول سولفاتی یکسان است؛ با افزایش غلظت و پیشروی از هسته به سمت سطح نمونه مقدار فاز ژل سیلیکاتی در محلول‌های سولفات سدیم و پتاسیم مشابه است؛ اما میزان این فاز در محلول سولفات منیزیم کمتر از دو محلول سولفاتی دیگر است که این امر روشن‌کننده این موضوع می‌باشد که تجزیه ژل سیلیکاتی با توجه به میزان گچ و بروسیت تولیدی و همچنین حفظ تعادل برای بالا بردن pH در محلول سولفات منیزیم بیشتر اتفاق می‌افتد (شکل ۱۱). فاز آب‌آهک در سولفات پتاسیم بیشترین و در سولفات منیزیم کمترین مقدار را دارد و این موضوع می‌تواند مربوط به مقدار بروسیت و گچ تشکیل شده در محلول‌های مختلف باشد. در سولفات پتاسیم گچ نداریم و در سولفات منیزیم با بیشترین مقدار گچ تشکیل شده مواجه هستیم؛ یعنی آب‌آهک بیشتری نسبت به سولفات سدیم برای تبدیل به گچ مصرف می‌شود (شکل ۱۲). در محلول سولفات سدیم و پتاسیم اترینگایت تشکیل شده به دلیل افزایش pH حل نمی‌گردد ولی در محلول سولفات منیزیم با افزایش غلظت و پیشروی به سمت سطح نمونه، اترینگایت حل می‌شود به همین دلیل حجم کمتری نسبت به دو محلول سولفاتی دیگر در نزدیکی سطح دارد (شکل ۱۳).



شکل ۱۲- مقایسه فاز آب‌آهک در محلول‌های سولفاتی با غلظت ۵۰ g/l



شکل ۱۱- مقایسه فاز ژل سیلیکاتی در محلول‌های سولفاتی با غلظت ۵۰ g/l

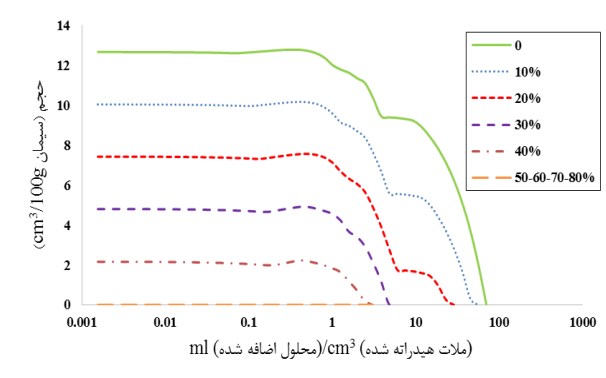
فاز منوسولفات در محلول سولفات پتاسیم بیشترین و در محلول سولفات منیزیم کمترین مقدار را دارد؛ که این موضوع می‌تواند به مقدار تشکیل اترینگایت و گچ مربوط باشد؛ اما در کل تفاوت در این فاز خیلی قابل توجه نیست. یافته‌های آزمایشگاهی، نتایج مدل‌سازی GEMS را پشتیبانی می‌کند؛ یعنی پیش‌بینی‌های بی‌ثباتی فاز AFm و آب‌آهک در نزدیکی سطح نمونه ذخیره‌شده در محلول‌های سولفاتی، تشکیل اترینگایت و گچ در نزدیکی سطح و شسته شدن یون کلسیم از C-S-H تطابق خوبی با نتایج تجربی دارند. لوتنباخ با استفاده از عکس‌های میکروسکوپ الکترونی (SEM)، ریزساختار سیمان را تحت حمله سولفات سدیم بررسی کرده است که در آن‌ها تطابق خوبی بین نتایج مدل‌سازی ترمودینامیکی با نتایج آزمایشگاهی یافت شده است. اندازه‌گیری‌های SEM از نمونه‌های ملات در

معرض محلول سولفات سدیم بعد از ۹۱ روز، حضور آب آهک، مقداری اترینگایت، منوسولفات و ژل سیلیکاتی را در ناحیه هسته‌ای که تحت تأثیر قرار نگرفته است، نشان می‌دهد. در نزدیکی سطح نمونه هیچ منوسولفاتی تشخیص داده نشده اما مقدار زیادی گچ و اترینگایت موجود است [۹].

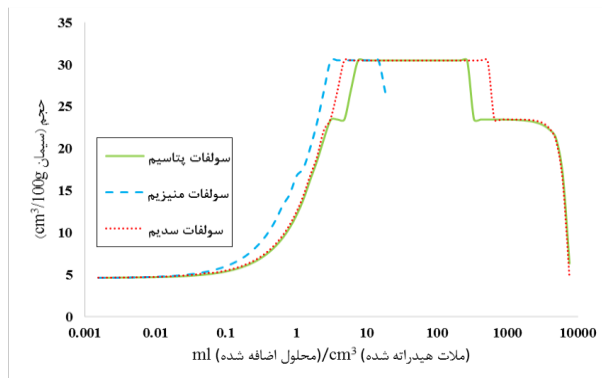
مقدار افزایش حجم به علت تشکیل اترینگایت، گچ و یا سینزیت در طول تعامل با محلول‌های سولفاتی ارتباط مستقیمی با مقدار انبساط مشاهده شده در محلول‌های مختلف ندارد. در حالی که تشکیل جامدات حاوی سولفات یک شرط لازم برای انبساط است اما فوق اشباع بودن محلول و نیروی اعمال شده به علت تشکیل مواد معدنی نیز تعیین کننده می‌باشد. نواحی که دارای اترینگایت، گچ و یا سینزیت بودند، انبساط سریع تری را نسبت ملات‌هایی که هیچ گچی نداشتند و یا مقدار گچ بسیار اندک بود از خود نشان دادند. توسعه فشار تبلور برای بلورها در محلول منفذی فوق اشباع هنگامی که گچ و اترینگایت به صورت ترمودینامیکی باهم حضور دارند، بسیار محتمل تر است [۴ و ۱۸].

۴-۵- بررسی اثر سرباره در خمیر سیمان سخت شده

ترکیب پوزولان‌ها با سیمان پرتلند سبب تشکیل یک سیستم پیچیده تر می‌شود. هیدراتاسیون سیمان پرتلند و واکنش هیدرولیک مواد پوزولانی به طور هم‌زمان رخ می‌دهند و ممکن است بر روی یکدیگر تأثیر بگذارند. مواد پوزولانی ریزساختار بتن را به علت تغییر در ترکیب‌های شیمیایی و واکنش‌های هیدراتاسیون، بهبود می‌بخشند. استفاده صحیح از مواد پوزولانی نه تنها از دیدگاه محیط زیست مطلوب است بلکه مزایای فنی نیز برای بتن فراهم می‌کند. همان طور که ذکر شد پوزولان مورد استفاده در این کار سرباره است. در مورد جایگزینی سرباره موضوع کمی پیچیده تر از سایر پوزولان‌ها (مانند میکروسیلیس، خاکستر پوسته برنج) است. مطابق ASTM C-989 مقاومت سولفاتی بتن سیمان پرتلند دارای سرباره بستگی به مقدار سرباره مصرفی و مقدار آلومین سرباره دارد. در ترکیب‌های سرباره و سیمان پرتلند که در آن مقدار سرباره از ۶۰ تا ۶۵ درصد زیادتر بوده، مقاومت سولفاتی بیشتری مشاهده شده است. سرباره کم آلومین (۱۱٪) آزمایش شده، مقاومت سولفاتی را مستقل از مقدار C_3A سیمان، افزایش می‌دهد [۱۹]. آزمایش‌های انجام شده بر روی سرباره پر آلومین (۱۸٪)، وقتی که در درصد‌های کم (۵۰٪ یا کمتر) مخلوط شده بودند تأثیر معکوسی بر روی مقاومت سولفاتی سیمان‌های پرتلند گذاشتند. افراد مختلفی همچون مهتا، تیلور و همکارانش نیز اشاره کرده‌اند که سیمان‌های آمیخته با سرباره منجر به بهبود مقاومت سولفاتی در مقایسه با سیمان پرتلند ساده در درصد‌های بالای جایگزینی سرباره (۶۰ درصد و بیشتر) می‌گردد، در حالی که مقاومت در درصد‌های پایین جایگزینی (زیر ۲۵ درصد) کمی تحت تأثیر قرار می‌گیرد و یا حتی بدتر نیز می‌شود [۲۰]. مگنت و همکارانش^۸ تأثیر شرایط نگهداری و عمل‌آوری اولیه نمونه و پوزولان‌های مختلف مانند سرباره و میکروسیلیس را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها مشاهده نمودند که با جایگزینی ۴۰ و ۸۰ درصد سرباره، انبساط نمونه‌های حاوی ۴۰ درصد سرباره از نمونه‌های شاهد بیشتر بوده و حتی دچار شکست نیز شده‌اند؛ یعنی جایگزینی سرباره در درصد‌های پایین مطلوب نمی‌باشد [۲۱]. با توجه به مطالب فوق، سرباره از ۱۰ تا ۸۰ درصد جایگزینی مورد بررسی قرار گرفته است تا تأثیر آن در درصد‌های مختلف جایگزینی با استفاده از این مدل‌سازی بررسی شود. آب آهک کریستال‌های صفحه‌ای شکل دارد که نقش چندان مهمی در مقاومت ایفا نمی‌کنند و ژل سیلیکاتی با کریستال‌های سه‌بعدی خود عمده مقاومت را تأمین می‌نماید؛ افزودن سرباره سبب مصرف آب آهک، تولید ژل سیلیکاتی و کاهش فازهای مضر می‌شود؛ از این رو می‌تواند بهبود مقاومت، دوام و عملکرد مواد سیمانی را به دنبال داشته باشد. با اضافه کردن سرباره به سیمان، محصولات پیش‌بینی شده در شبیه‌سازی ترمودینامیکی، مشابه قبل است اما مقدار این محصولات تغییر می‌یابد. از آنجایی که پوزولان‌ها با آب آهک واکنش داده و ژل سیلیکاتی را تولید می‌کنند، پس باید کاهشی در فاز آب آهک و به دنبال آن افزایشی در ژل سیلیکاتی داشته باشیم؛ در (شکل ۱۴) نیز کاهش حجم آب آهک با افزایش درصد جایگزینی قابل مشاهده است؛ و با جایگزینی از ۵۰ درصد به بالا تمام آب آهک مصرف می‌شود.

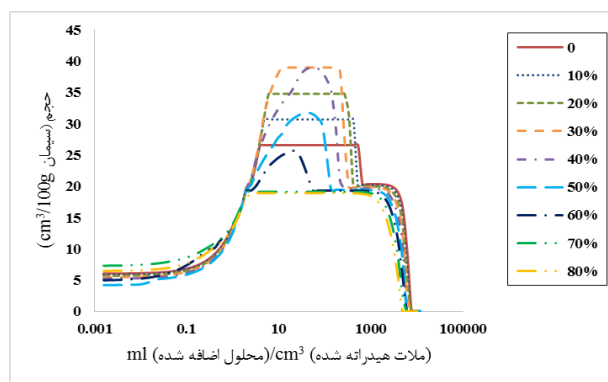


شکل ۱۴- مقایسه فاز آب‌آهک با افزایش درصد جایگزینی سربراره در محلول سولفات سدیم با غلظت ۵۰ g/l

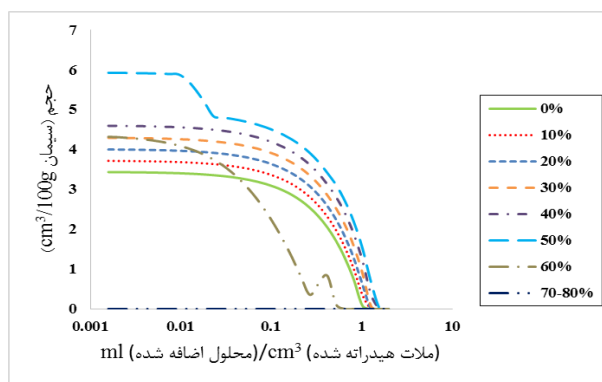


شکل ۱۳- مقایسه فاز اترینگایت در محلول‌های سولفاتی با غلظت ۶۰ g/l

همان‌طور که در قسمت‌های قبل ذکر شد گچ برای تشکیل نیاز به آب‌آهک دارد، از این رو حجم این فاز نیز (به علت کاهش آب‌آهک) با افزایش درصد جایگزینی کاهش می‌یابد. استثنای موجود در جایگزینی این پوزولان فازهای منوسولفات و اترینگایت می‌باشد. فاز منوسولفات با افزایش درصد جایگزینی افزایش می‌یابد ولی این افزایش تا میزان ۵۰ درصد جایگزینی است و از این درصد به بالا به تدریج کاهش می‌یابد در این فاز مشاهده می‌شود به طوری که در ۷۰ درصد جایگزینی به صفر می‌رسد (شکل ۱۵). طبیعی است که افزایش منوسولفات منجر به افزایش اترینگایت نیز می‌گردد، به همین دلیل در فاز اترینگایت نیز تا ۴۰ درصد جایگزینی سربراره، افزایشی مشاهده شده است اما از ۵۰ درصد به بالا مقدار این فاز کاهش می‌یابد (شکل ۱۶).



شکل ۱۶- مقایسه فاز اترینگایت با افزایش درصد جایگزینی سربراره در محلول سولفات سدیم با غلظت ۵۰ g/l



شکل ۱۵- مقایسه فاز منوسولفات با افزایش درصد جایگزینی سربراره در محلول سولفات سدیم با غلظت ۵۰ g/l

تمام این موارد می‌تواند توجیهی برای نظریات ذکر شده که پیش‌تر مطرح شد، باشد. علت افزایش اترینگایت و منوسولفات می‌تواند مربوط به توزیع یون آلومینیوم در فازها باشد. رفتار سیستم‌های آمیخته شامل سربراره بستگی به سطح جایگزینی و ترکیب سربراره دارد. سیمان‌های آمیخته با سربراره معمولاً رفتار مناسبی در زمان جایگزینی بالا از خود نشان می‌دهند. مقاومت در برابر حمله سولفاتی احتمالاً به فاکتورهای مختلفی بستگی دارد که به نظر می‌رسد مهم‌ترین آن مقدار Al_2O_3 در دسترس برای تشکیل اترینگایت باشد. استفاده از سربراره با مقدار Al_2O_3 پایین مقدار کل یون‌های آلومینات آزاد شده در محصولات هیدراتاسیون را کاهش می‌دهد. افزایش محتوای سولفات کلسیم در ترکیب باعث می‌شود برخی از آلومینات‌ها در مراحل اولیه از هیدراتاسیون داخل اترینگایت باقی بمانند.

برای یک ترکیب سربراره معمولی، بین یکسوم تا یکدوم Al_2O_3 منتشرشده از سربراره توسط هیدروتالسیت جذب می‌شود. به همین دلیل افزایشی در میزان این فاز نیز قابل مشاهده است. علاوه بر این آلومینیوم منتشر شده در طول هیدراتاسیون بین فازهای C-S-H، AFm و Aft نیز توزیع می‌شود. به نظر می‌رسد تنها منبع مستقیم قابل توجه از Al_2O_3 موجود، در فاز AFm است. فازهای کلینکر یا سربراره واکنش نداده به‌عنوان منبع غیرمستقیم Al_2O_3 ممکن است در نظر گرفته شوند. ریچاردسون و همکارانش^۹ نشان دادند مقدار Al که می‌تواند در C-S-H جایگزین شود، به‌عنوان نسبت Al/Ca بیان می‌شود و با نسبت Si/Ca افزایش می‌یابد. در محتویات کم سربراره، نسبت‌های Si/Ca و Al/Ca از C-S-H تفاوت زیادی با سیمان پرتلند ساده ندارند. محتوای بالای Al_2O_3 در سربراره، در مقایسه با کلینکر، ممکن است در مقادیر بزرگ Al_2O_3 در دسترس برای تشکیل اترینگایت منعکس شود [۲۲].

۵- نتیجه‌گیری

در این مقاله اثر سربراره و محلول‌های سولفاتی با غلظت‌های مختلف در عملکرد مواد سیمانی طی حمله سولفات سدیم، پتاسیم و منیزیم مورد مطالعه قرار گرفت.

* در هر سه محلول سولفاتی با افزایش غلظت محلول، حجم فازهای مضر تشکیل شده مانند اترینگایت که در هر سه محلول سولفاتی مشترک است، گچ در محلول‌های سولفات سدیم و منیزیم، بروسیت در محلول سولفات منیزیم و سینیژنیت در محلول سولفات پتاسیم افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش غلظت محلول، حجم فازهایی (که در هسته هیدراته شده‌ی نمونه ملات نیز موجود بودند) همچون منوسولفات، ژل سیلیکاتی، آب‌آهک و هیدروتالسیت به دلیل شرکت در تشکیل فازهای مضر به‌ویژه گچ و اترینگایت کاهش می‌یابد.

* در بین سه محلول سولفاتی، سولفات منیزیم مخرب‌ترین اثر را دارد؛ عمده مقاومت توسط ژل سیلیکاتی در نمونه تأمین می‌شود و این در حالی است که تجزیه ژل سیلیکاتی با توجه به میزان گچ تولیدی و همچنین حفظ تعادل برای بالا بردن pH، در محلول سولفات منیزیم بیشتر روی می‌دهد.

* مقاومت سولفاتی خمیر سیمان سخت شده دارای سربراره بستگی به مقدار سربراره مصرفی و مقدار آلومین سربراره دارد. سیمان‌های آمیخته با سربراره منجر به بهبود مقاومت سولفاتی در مقایسه با سیمان پرتلند ساده در درصدهای بالای جایگزینی سربراره (۵۰ درصد و بیشتر) می‌گردد، درحالی‌که مقاومت در درصدهای پایین جایگزینی (زیر ۴۰ درصد) کمی تحت تأثیر قرار می‌گیرد و یا حتی بدتر نیز می‌شود.

* در سربراره با جایگزینی از ۵۰ درصد به بالا تمام آب‌آهک مصرف می‌شود. از طرفی فاز منوسولفات با افزایش درصد جایگزینی سربراره افزایش می‌یابد ولی این افزایش تا میزان ۵۰ درصد جایگزینی است و از این درصد به بالا به تدریج کاهشی در این فاز مشاهده می‌شود، به طوری‌که در ۷۰ درصد جایگزینی به صفر می‌رسد. افزایش منوسولفات منجر به افزایش اترینگایت نیز می‌گردد، به همین دلیل در فاز اترینگایت نیز تا ۴۰ درصد جایگزینی سربراره، افزایشی مشاهده شده است اما از ۵۰ درصد به بالا مقدار این فاز نیز کاهش می‌یابد.

پانوشت‌ها

- 1- Saetta et al
- 2- Atkinson and Hearne
- 3- Clifton and Pommersheim
- 4- Rothstein et al
- 5- Lothenbach et al
- 6- Babushkin
- 7- Thaumasite
- 8- Magnat et al
- 9- Richardson et al

1. Collepardi M. (2003). *A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete*. *Cem Concr Compos*, 25:401–407.
2. Drimalas T, Clement JC, Folliard KJ, Dhole R, Thomas MDA. (2011). *Laboratory and Field Evaluations of External Sulfate Attack in Concrete*
3. Mobasher B. (2007). *Modeling of stiffness degradation and expansion in cement based materials subjected to external sulfate attack*. *Transp Prop Concr Qual Mater Sci Concr Am Ceram Soc Wiley Sons, New Jersey*, 157–171.
4. Whittaker M, Black L. (2015). *Current knowledge of external sulfate attack*. *Adv Cem Res*, 27:532–545.
5. mida Hamida, H. AA. (2014). *Modeling of Chloride Penetration in Concrete Structures in Cold Regions*. *J Adv Sci Appl Eng*
6. Atkinson A, Haxby A, Hearne JA. (1988). *The chemistry and expansion of limestone-Portland cement mortars exposed to sulphate containing solutions*. *United Kingdom Nirex*
7. Santhanam M, Cohen MD, Olek J. (2003). *Mechanism of sulfate attack: a fresh look: Part 2. Proposed mechanisms*. *Cem Concr Res*, 33:341–346.
8. Rothstein D, Thomas JJ, Christensen BJ, Jennings HM. (2002). *Solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pore solutions as a function of hydration time*. *Cem Concr Res*, 32:1663–1671.
9. Lothenbach B, Winnefeld F. (2006). *Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement*. *Cem Concr Res*, 36:209–226.
10. Kunther W, Lothenbach B, Scrivener K. (2013). *Influence of bicarbonate ions on the deterioration of mortar bars in sulfate solutions*. *Cem Concr Res*, 44:77–86.
11. Lothenbach B, Bary B, Le Bescop P, Schmidt T, Leterrier N. (2010). *Sulfate ingress in Portland cement*. *Cem Concr Res*, 40:1211–1225.
12. Allahverdi A, Najafi kani I, Islamy namin H, Negar Khatun A. (2006). *Quality evaluation of Esfahan Steel slag to produce slag cement*. *Elev Natl Congr Chem Eng Iran, Tehran, Tarbiat Modarres Univ*
13. Kulik D, Berner U, Curti E. (2003). *Modelling chemical equilibrium partitioning with the GEMS-PSI code*. *PSI Sci Rep*, 4:109–122.
14. Lothenbach B. (2010). *Thermodynamic equilibrium calculations in cementitious systems*. *Mater Struct*, 43:1413–1433.
15. Babushkin V, Matveyev G, Mchedlov-Petrossyan O. (1985). *Thermodynamics of silicates*. Springer, Berlin
16. Thoenen T, Hummel W, Berner U, Curti E. (2014). *The PSI/Nagra Chemical Thermodynamic Database 12/07*
17. Piasta W, Marczewska J, Jaworska M. (2014). *Some aspects and mechanisms of sulphate attack*. *Struct Environ*, 6:19–24.
18. Kunther W. (2012). *Investigation of sulfate attack by experimental and thermodynamic means*
19. ASTM C-989, 1994. *Standard specification for ground granulated blast furnace slag for use in concrete and mortars*. *Annual Book of ASTM Standards*.
20. Odler I. (2000). *Special Inorganic Cements*. E and FN Spon
21. Mangat PS, El-Khatib JM. (1992). *Influence of initial curing on sulphate resistance of blended cement concrete*. *Cem Concr Res*, 22:1089–1100.
22. Gollop RS, Taylor HFW. (1996). *Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. V. Comparison of different slag blends*. *Cem Concr Res*, 26:1029–1044.

Thermodynamic modeling of sulfate attack on hardened cement paste containing slag and investigation of the effect of various sulfate solutions

Amir Tarighat

- Associate Professor, Faculty of Civil Engineering, Shahid Rajaei Teacher Training University
tarighat@srttu.edu

**Yaghout Modarres*

Master of Structural Engineering, Faculty of Civil Engineering, Shahid Rajaei Teacher Training University
yaghout.modarres@gmail.com

Abstract

Sulfate attack is a series of physico-chemical reactions between hardened cement paste and sulfate ions. Sulfate ion penetration into the hydrated cement results in the formation of voluminous and deleterious phases such as gypsum and ettringite which are believed to cause deterioration and expansion of concrete. However, there is no direct relationship between Ettringite or solids formation during sulfate attack and amount of expansion. Concrete deterioration due to sulfate attack depends on many parameters, however, in experimental studies, the implementation of the parameters and obtaining the results in a short time are too difficult. Therefore, the significance of theoretical and software modeling along with experimental studies, reducing the time and cost, increases insight of the obtained results. Thermodynamic modeling, in this paper, is employed according to the method of minimizing Gibbs free energy in order to have better understanding of the external sulfate attack on the cement paste; It is done by the GEM software which is able to calculate the stable phase as a function of reactants, temperature and pressure.

Type and volume of phases formed during the sulfate attack and factors affecting that such as sulfate solution with different concentrations were studied using the thermodynamical modeling. Hardened cement paste at 20 °C and water-cement ratio of 0.5 were assumed in the modeling. Potassium/Sodium/Magnesium sulfates, among other sulfate solutions, with concentrations of 4, 44, 50, and 60 grams per litre were used. Since the slag systems generally exhibit appropriate behaviour in the high level of substitution, slag substitution up to 80 percent is examined. A replacement rate of slag lower than 40 percent, due to the increase of deleterious phases such as monosulfate and ettringite, is not optimum, however, the function of the slag replacement rate above 60% is satisfactory. According to the type and volume of formed products in sulfate solutions, we can conclude that magnesium sulfate solution has higher deterioration effect. Generally, the results correspond to existing studies agree with the experimental results.

Keywords: Sulfate attack, Modeling, Thermodynamic, Portland cement, Slag.