



تصویربرداری با اشعه ایکس از هیدراتاسیون C3A

داود امینی، گلرخ شهمرادزاده، ابراهیم رحیمی، فروغ انصاری

- 1- داود امینی کارشناس آزمایشگاه سیمان شهرکرد
- 2- گلرخ شهمرادزاده سرپرست آزمایشگاه سیمان شهرکرد
- 3- ابراهیم رحیمی کارمند آزمایشگاه سیمان شهرکرد
- 4- فروغ انصاری کارمند آزمایشگاه سیمان شهرکرد

خلاصه

این مطالعه جزئیات تفاوت در زمان واقعی هیدراتاسیون بین C_3A خالص (مکعبی) و سدیم (doped) (اورتورومبیک) را نشان می‌دهد. اول، فازهای خالص در آزمایشگاه تولید شدند تا یک معیار مستقل برای واکنشها ایجاد شوند، از آنجا که سینتیک این واکنش بسیار سریع حرکت میکند، بیشتر روشها برای مطالعه واکنشها در فازهای اولیه کافی نیستند. در اینجا از تکنیک تصویربرداری با اشعه ایکس با وضوح بالا که در پنجره آب اشعه ایکس کار میکند برای مکانیسم هیدراتاسیون C_3A استفاده شد. پنجره آب منطقیهای از طیف الکترومغناطیسی است که در آن آب نسبت به اشعه ایکس نرم شفاف است. آب نسبت به پرتوهای X شفاف است اما کربن (و در نتیجه، مولکولهای آلی) جاذب پرتو ایکس هستند. نتایج نشان می‌دهد که در مکانیسم هیدراتاسیون هر نوع C_3A تفاوتهایی وجود دارد، وابسته به غلظت یونهای سولفات در محلول است. واکنش با C_3A مکعب (خالص) نسبت به غلظتهای بالای یونهای سولفات حساستر هستند با تشکیل سوزنهای اترینگیت کوچکتر با سرعت آهسته‌تر در مقایسه C_3A orthorhombic (Na-doped).

کلمات کلیدی: آلومینات کلسیم، هیدراتاسیون، محصولات هیدراتاسیون، اترینگیت، تجزیه و تحلیل تصویر

1. مقدمه

خواص کلینکرها به شدت از نظر کمیت و ترکیب فازهای کلینکر تحت تأثیر قرار می‌گیرند که میتواند روند جنبشی هیدراتاسیون را هدایت کند. هیدراتاسیون C_3A یک مرحله مهم در هیدراتاسیون کلی سیمان است زیرا تأثیر قابل توجهی در گیرش آن و سخت شدن زود هنگام دارد. هیدراتاسیون C_3A به مراتب بیشتر از C_3S تحت تأثیر شرایط محیط قرار دارد واکنش C_3A با آب مورد توجه اصلی است. هیدراتهای آلومینات کلسیم (به عنوان مثال، C_3AH_6 و C_4AH_{19} به سرعت شکل می‌گیرند و مقادیر زیادی گرما را آزاد میکنند سولفات کلسیم برای کاهش سرعت هیدراتاسیون C_3A اضافه میشود. در حضور گچ، C_3A اترینگیت سوزن مانند را تشکیل می‌دهد. بنابراین، برای اهداف عملی، این واکنش هیدراتاسیون C_3A به تنهایی مهم نیست بلکه واکنش هیدراتاسیون C_3A در حضور گچ (سولفاتها) است. واکنش C_3A در کلینکر و در دسترس بودن سولفات در محلول، ویژگیهای گیرش بتن را کنترل میکند و این ترکیبات را برای حل مشکلات احتمالی در گیرش مناسب میکند. به دلیل مقادیر بالای C_3A در بعضی از سیمان، باید توجه ویژه‌ای به واکنش کانیشناسی و واکنش این فاز داشته باشد. کلینکرها صنعتی و فازهای آنها حاوی عناصر جزئی مانند SO_3 ، K_2O ، Na_2O و Cl هستند. قلیاها را میتوان در تعدادی از فازهای کلینکر گنجاند و اغلب Na_2O توسط C_3A گرفته میشود هنگامی که C_3A در حضور قلیاها سنتز میشود، شبکه کریستالی آن تغییر میکند و فاز



های دیگر ایجاد میشود. چندین سری از محلولهای جامد با فرمول کلی $\text{Na}_2\text{xCa}_3\text{-xAl}_2\text{O}_6$ وجود دارد، از جمله C_3A مکعب با $X < 0.1 > 0$ و C_3A orthorhombic با $X < 0.20 > 0.16$ و مونوکلینیک $X < 0.25 > 0.20$ مهمترین سری محلولهای جامد که در این سیستم اتفاق می افتد $(\text{Na}_2\text{xCa}_3\text{-xAl}_2\text{O}_6)$ اورتورمبیک و مونوکلینیک هستند. در سیمانهای پرتلند، مکعبی یا اورتورمبیک C_3A به تنهایی یا ترکیبی یافت میشوند. مونوکلینیک مشاهده نشده است. فاز مکعب اغلب ریز دانه است و از نزدیک با بلورهای دندریتیک فریت مخلوط میشود. اصلاح اورتورومبیک به عنوان یک ماده منشوری بینابینی و تاریک اتفاق میافتد و گاهگاه شبه تتراگونال است. در ساختار اورتورمبیک، جایگزینی Na^+ در جایگاه کلسیم جایگزین می شود فقط در محل Ca_5 رخ می دهد این باعث می شود که چند ضلعی گسترش یابد این مقاله با هدف روشن سازی هیدراتاسیون زودرس C_3A مکعب و اورتورمبیک با استفاده از روش داخلی پیشرفته با استفاده از میکروسکوپ اشعه ایکس نرم میپردازد اجازه میدهد تا مطالعه هیدراتاسیون در یک محیط مرطوب با وضوح مکانی نانومتر صورت پذیرد. مطالعه حاضر از اجزایخالص C_3A مکعب (خالص) و C_3A orthorhombic (Na-doped) سنتز شده در آزمایشگاه استفاده میکند. این امر باعث میشود تا اثرات هر شکل بلوری آلومینات در محلول معین جدا شده و مشاهده شود، که در صورت استفاده از ذرات سیمانی (شامل چندین فاز مختلف) ممکن نیست. علاوه بر این، غلظتهای مختلف یون سولفات برای درک چگونگی عملکرد هر آلومینات در شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

نمونه آلومینات تری کلسیم C_3A orthorhombic (Na-doped) مکعبی (خالص) - در آزمایشگاه ساخته میشود با گرم کردن CaCO_3 و آلومینا (Al_2O_3) در کوره برقی با دمای 1400 درجه سانتیگراد به مدت 1 ساعت، و در هوا خنک میشود C_3A اورتورومبیک از واکنش بین Al_2O_3 ، CaCO_3 و Na_2CO_3 تهیه شد پس از سنتز، هر ماده در یک آسیاب سرامیکی به مش 325 میرسد

جدول 1: توزیع اندازه ذرات نمونه با استفاده از گرانولومتری لیزر

	Cubic C_3A (μm)	Orthorhombic C_3A (μm)
diameter 10%	5,74	1,64
diameter 50%	24,31	16,04
diameter 90%	45,00	36,34
Mean diameter	25,16	18,43

تصویربرداری با میکروسکوپ اشعه ایکس نرم:

به پرتو ایکس با فوتونهای پراثری تر (بالای ۵ یا ۱۰ کیلو الکترون ولت و با طول موج ۰٫۱ تا ۰٫۲ نانومتر) پرتو ایکس سخت و پرتوهای با انرژی پایین تر را پرتو ایکس نرم می گویند میکروسکوپ اشعه ایکس نرم که در پنجره آب کار میکند، یعنی با طول موج فوتونی در حدود 2.4 نانومتر، با وضوح مکانی بالا در دهها نانومتر با توانایی نفوذ در چندین میکرون محلول آبی، و آن را به یک تکنیک داخلی مناسب برای مطالعه مواد مرطوب و نانو ساختار تبدیل میکند وضوح مکانی بالا در این روش میکروسکوپی برای مشاهده شکل گیری کریستال-های اترینگیت در اطراف دانه های آلومینات کلسیم و در محلول مناسب است، و تفاوت های هیدرات های ایجاد شده مکعبی و اورتورمبیک را مشاهده کنید علاوه بر این، از آنجا که نمونه در همه زمانها مرطوب نگه داشته میشود، می توان پیشرفت هیدراتاسیون را با گذشت زمان مشاهده کرد.

مایع، که از محلول اشباع شده با هیدروکسید کلسیم (CH) - و سولفات کلسیم دی هیدرات تشکیل شده است پس از مخلوط کردن گچ و هیدروکسید کلسیم به مدت 24



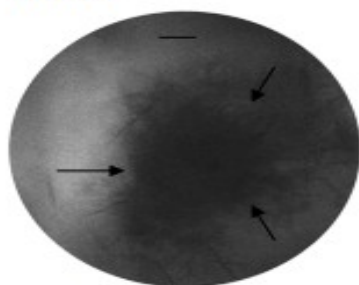
ساعت ، محلول دو بار فیلتر شد. برای جلوگیری از کریناسیون ، در یک کیسه دستکش پر شده از گاز نیتروژن نگهداری می شود. همچنین برای جلوگیری از احتمال ایجاد آکالیزاسیون از مواد پلی اتیلن و تفلون استفاده شد. پراکندگی هر دو شکل C_3A با محلول اشباع تهیه شد ، نسبت محلول / الومینات 5 میلی لیتر در گرم ، 10 میلی لیتر در گرم و 50 میلی لیتر در گرم مقادیر معرفهای مورد استفاده به ترتیب 0.4 گرم ، 0.2 گرم و 0.04 گرم C_3A و 2 میلی لیتر محلول اشباع بود.

2. نتایج و بحث

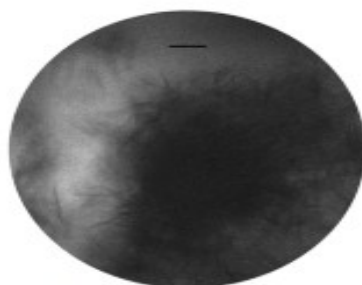
مکعبی C_3A

شکل 1 تصاویر هیدراتاسیون مکعبی C_3A را در محلول اشباع هیدروکسید کلسیم و گچ نشان میدهد. تصویر نمونه در دو موقعیت مختلف گرفته شد. تصاویر از موقعیت 1 ، ضبط شده از 18 دقیقه تا 1 ساعت و 41 دقیقه ، ذره C_3A مکعبی (نشان داده شده توسط فلش) توسط محصولات هیدراتاسیون پوشانده شده است. تصاویر تکامل هیدراتاسیون در موقعیت 2 ، از 50 دقیقه تا 1 ساعت و 28 دقیقه ضبط شده ، تجمع اترینگیت را نشان میدهد.

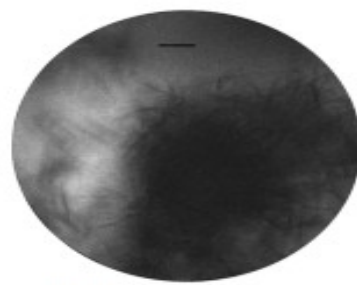
Position 1



(a) 18 min

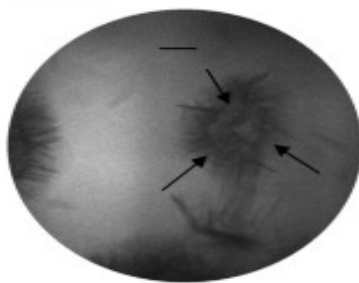


(b) 56 min

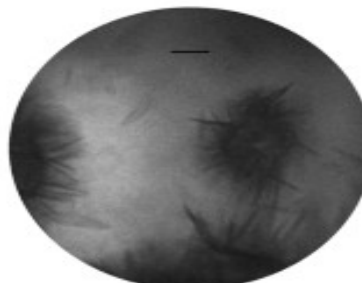


(c) 1h 41 min

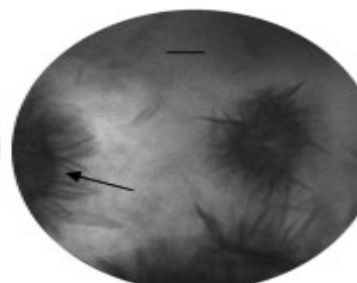
Position 2



(a) 50 min



(b) 1 h 8 min



(c) 1h 28 min

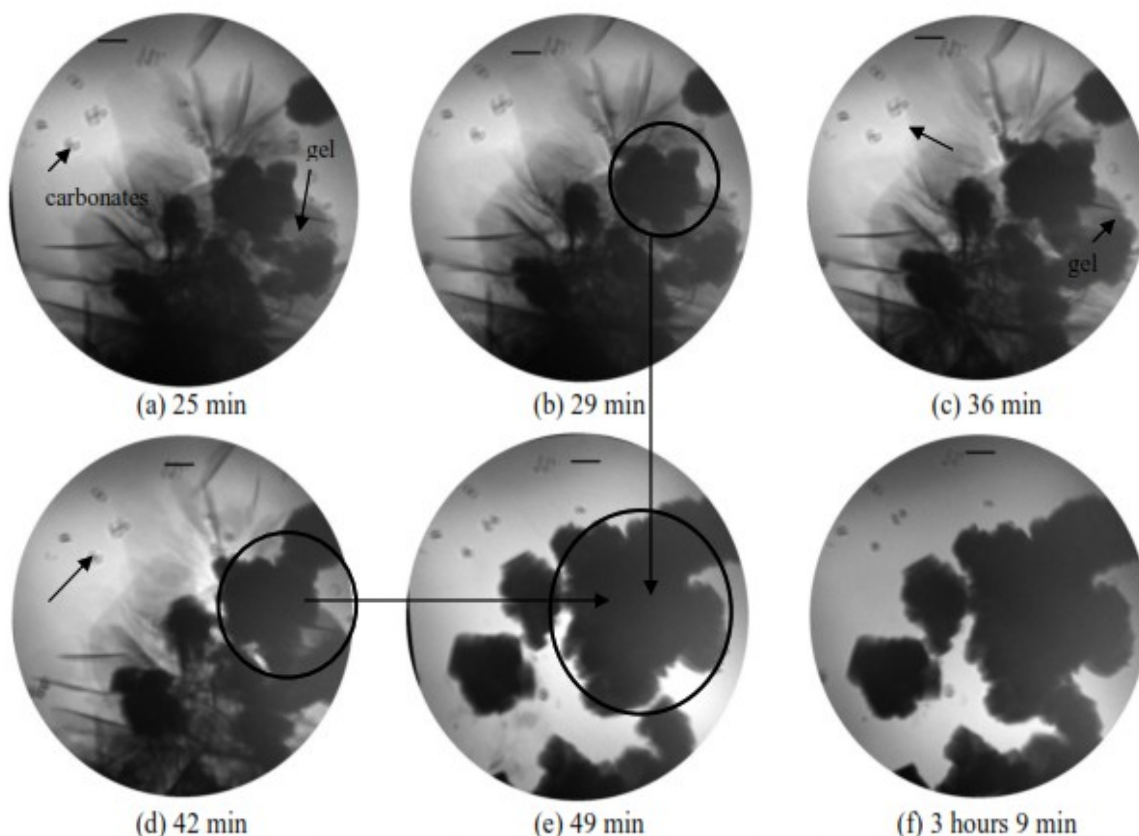
شکل 1. تصاویر هیدراتاسیون مکعبی C_3A

در تمام تصاویر، محصولات هیدراتاسیون مانند فیبر هستند. مورفولوژی مشخص شده نشان میدهد که بلورها اترینگیت اسکوریک (سوزنی) هستند که فوراً رسوب میکنند.



:Orthorhombic C_3A

بلورهای بزرگ مانند الیاف بلند طول 3 تا 5 میکرومتر به نظر می‌رسد که ذرات توسط ژل احاطه شده‌اند (که توسط فلش نشان داده شده است). این ذرات به شکل سوزن و صفحه هستند با گذشت زمان از بین می‌روند؛ بعد از 49 دقیقه دیگر در نمونه موجود نیست. توجه داشته باشید که ذرات C_3A orthorhombic در طول هیدراتاسیون دچار تورم قابل توجهی شدند.



شکل 2. Orthorhombic C_3A

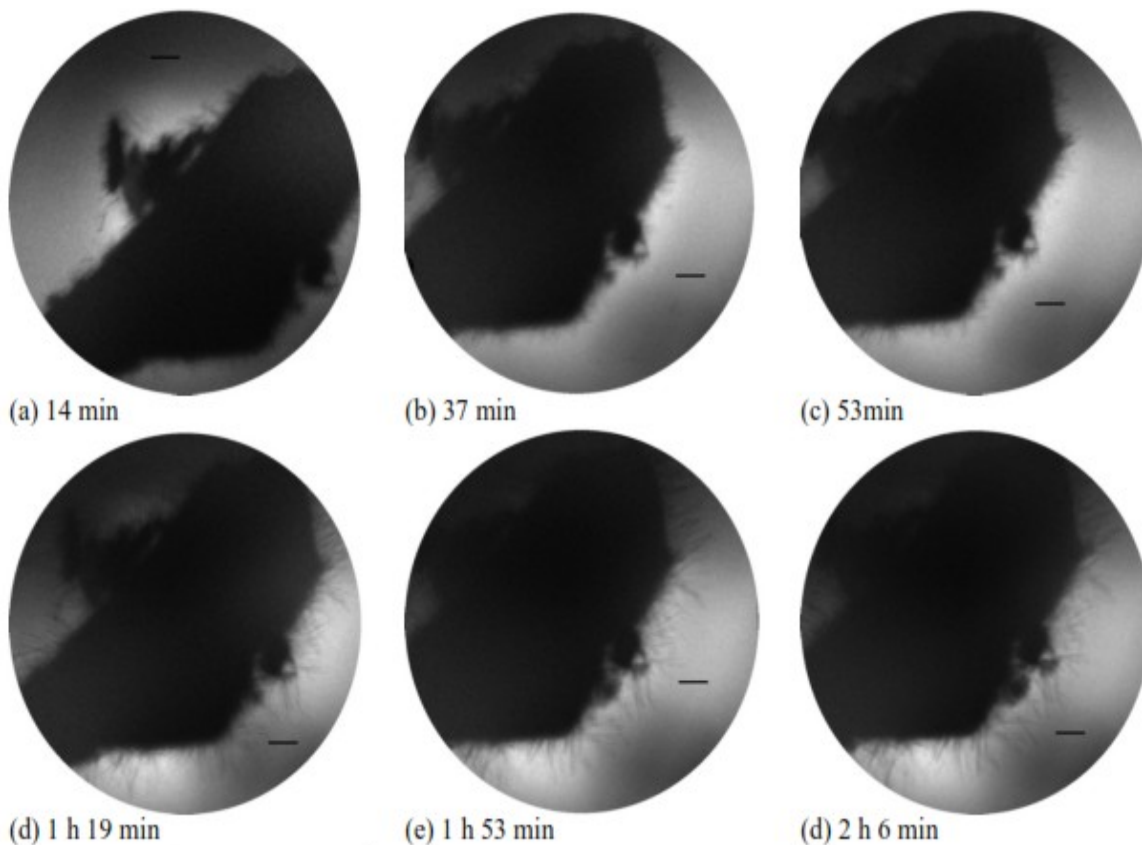
در نمونه اورتورمبیک، واکنشها همانطور که انتظار می‌رود تا 50 دقیقه از هیدراتاسیون، تکامل یافتند. بعد از این دوره هیچگونه تغییر مشاهده نشد. اگرچه جنبه هیدراتاسیون C_3A orthorhombic در همان سیستم تعلیق ($S/A_{initial}=5ml/g$) - کاملاً متفاوت از هیدراتاسیون مکعب C_3A که قبلاً نشان داده شده بود، لزوماً به معنای واکنش بیشتر مکعب نیست. با این حال، به این معنی است که این روش به شکلی متفاوت عمل میکند، اساساً با استفاده از مورفولوژی ذرات و محصولات شکل گرفته. هیدراتاسیون C_3A orthorhombic (C_3A) را می‌توان به عنوان شکسته bonds Na-O خلاصه کرد که منجر به تشکیل یونهای Na^+ بسیار میشود جایی که کلسیم فقط در این منطقه هیدرولیز میشود. در مجاورت یا منطقه غنی از آلومینا، هیدرولیز عمومی بیشتر رخ میدهد

محلول اولیه / نسبت آلومینات = 10 میلی لیتر در گرم
به منظور ارزیابی تأثیر غلظت بالاتر یونهای سولفات در محلول و تسهیل مشاهده رطوبت بخش ذرات C_3A مکعبی، نسبت محلول / آلومینات اولیه به 10 میلی لیتر در گرم افزایش یافته است.

:Cubic C_3A



در نسبت محلول / آلومینات بالاتر، بر خلاف تصویری که قبلاً نشان داده شده بود این به ما امکان می‌دهد ذراتی را که با گذشت زمان آبرسانی میشوند، با وضوح و کندتر مشاهده کنیم. این ذرات بلافاصله توسط هیدراتهای سوزنی مانند پوشانده میشوند که به مرور طول و ضخامت رشد میکنند (عمدتاً بین 53 دقیقه تا 1 ساعت و 19 دقیقه) تغییر در غلظت یونی با گذشت زمان ممکن است ناپایداری اترینگیت و تشکیل کریستالهای بزرگ را توضیح دهد



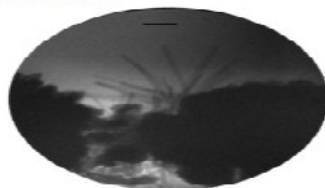
شکل 3. تصاویر اشعه ایکس نرم از ذرات C_3A مکعب هیدراته در محلول اشباع شده کلسیم هیدروکسید و گچ

Orthorhombic C_3A :

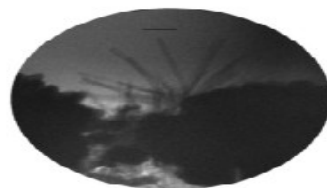
شکل زیر ارتورومبیک C_3A مرطوب در محلول هیدروکسید-گچ کلسیم اشباع شده است. موقعیت 1 تصاویر را از 40 دقیقه تا 2 ساعت نشان می‌دهد. در مقایسه با هیدراتاسیون C_3A مکعبی، به نظر میرسد که orthorhombic C_3A باعث افزایش نسبت ابعاد کریستالهای اترینگیت میشود.



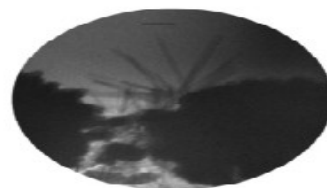
Position 1



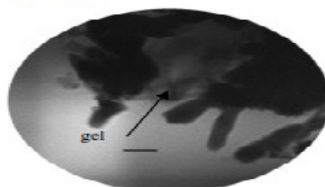
(a) 40 min



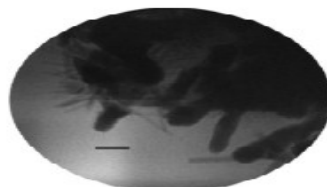
(b) 1 h 27 min



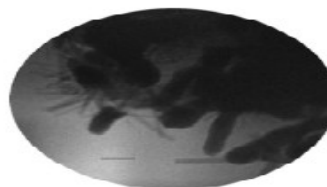
(c) 2 h 28 min



(a) 19 min



(b) 43 min



(c) 2 hours

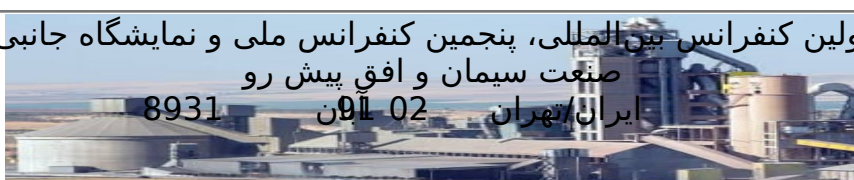
شکل 4. Orthorhombic C_3A مرطوب در محلول هیدروکسید-گچ کلسیم اشباع شده است

3. نتیجه گیری

نسبت محلول / آلومینات اولیه بالاتر (S / a = 50 میلی لیتر در گرم) ، هرچه مقدار سولفات موجود در واکنش بیشتر باشد ، تعداد ذرات C_3A در محلول کمتر میشود ، که باعث افزایش نسبت سولفات / آلومینات میشود. این امر امکان مشاهده انحلال کامل ذرات C_3A و به رسوب کریستالهای اترینگیت را فراهم میآورد. میکروسکوپ اشعه X نرم افزار نشان داده شده است که یک تکنیک جالب برای مطالعه هیدراتاسیون فازهای سیمان ، به ویژه C_3A مکعب و ارتورمیک C_3A که منجر به ارائه اطلاعات ارزشمندی در مورد مورفولوژی و سرعت رشد محصولات هیدراتاسیون میشود.

4. مراجع

- Goetz-Neunhoeffler F, Neubauer J. Crystal structure refinement of Na-substituted C_3A by Rietveld analysis and quantification in OPC. Proceedings 10th Int Congr Chem Of Cem, Göteborg, Sweden, vol 1, 1997.
- Spierings GACM, Stein HN. The influence of Na_2O on the hydration of C_3A . I. Paste hydration. Cem Concr Res, 1976. 6(2): p. 265-272.
- Wachtler H-J, et al. Über den Einfluss Brennstoffbedingter Akzessorien auf die Hydratation des Trikalziumaluminats. Silikattechnik, 1986. 4: p. 127-131
- Taylor FW. Cement Chemistry. 1990, London: Academic Press
- Maki I. Nature of the prismatic dark interstitial material in Portland cement clinker. Cem Concr Res, 1973. 3(3): p. 295-313.
- Takeuchi Y, Nishi F et al. Structural aspect of the C_3A - Na_2O solid solutions. Proceedings 7th Int Congr Chem of Cem. Paris, 1980. 426-431 p.
- Gobbo L, Sant'agostino L, et al. C_3A polymorphs related to industrial clinker alkalis content. Cem Concr Res, v.34, n.4, p.657-664. 2004.



8. Massazza F, Daimon M. Chemistry of Hydration of Cements and Cementitious systems. Proceedings 9th Int Congr Chem of Cem. New Dehli, India, 1992.
9. Mehta PK, Monteiro PJM. Concrete - Microstructure, Properties and Materials. Third Edition, 2006, New York: McGraw-Hill.
10. Kirchheim AP. Cubic and orthorhombic tricalcium aluminate: analysis of in situ hydration and products. PhD Thesis (in portuguese), Porto Alegre, Brazil, Federal University of Rio Grande do Sul, 2008.