



تأثیر سه نوع Superplasticizer در هیدراتاسیون tricalciumaluminate در حضور گچ

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

انواع مختلفی از Superplasticizer به طور گسترده ای طی چند دهه گذشته به منظور تولید بتن با مقاومت بسیار بالا و با دوام بسیار مورد استفاده قرار گرفته است. این ترکیبات شیمیایی با فرایندهای مختلف فیزیکی و شیمیایی که در خمیر سیمان اولیه رخ میدهد، تداخل دارند. در این مقاله نتایج حاصل از بررسی تأثیر ابر پلاستایزرها بر هیدراتاسیون تریکلسیم آلومینات خالص در حضور گچ ارائه شده است. هیدراتاسیون سوسپانسیون با استفاده از رسانایی، گرماسنجی ایزوترمال و تجزیه و تحلیل کل کرین آلی فاز مایع بررسی شده است. زمان لازم برای تشکیل اترینگیت بدون سوپرپلاستایزر و در حضور سه نوع مختلف ابر پلاستیک ساز مشخص شده است: سولفوناته‌های پلی‌نفتالین (PNS) پلی‌کربوکسیلات - پلیوکس (PCP) و پلی‌دی‌اتیلن دی‌فسفونات. از آنجایی که به نظر نمی‌رسد پلی‌دی‌اتیلن دی‌فسفونات هیدراتاسیون آلومینات تریکلسیم را در حضور گچ اصلاح کند، PCP و حتی بیشتر PNS باعث کند شدن تشکیل اترینگیت می‌شود. به نظر می‌رسد این اثر تا حد زیادی به دلیل افزایش میزان انحلال C_3A باشد و ممکن است به PCP وصل شود. یا PNS مشاهده شده از هیدراتاسیون اولیه C_3A علاوه بر این، وجود PCP Superplasticizer باعث کاهش اندازه کریستال‌های اترینگیت می‌شود.

کلمات کلیدی: هیدراتاسیون، فوق روان، تری کلسیم آلومینات.

1. مقدمه

ابر پلاستیک سازها پلیمرهایی هستند که به بتن اضافه میشوند، سیالیت را در سنین پایین افزایش میدهند بدون اینکه بر گیرش و رفتار مقاومت بتن تأثیر بگذارد. برای این منظور از پلیمرهای مختلف استفاده می‌شود. در حالی که سولفونات‌های پلی‌نفتالین (PNS) اغلب گزارش شده است که در پراکندگی ذرات سیمان عمل می‌کند به صورت دافع الکترواستاتیک، پلی‌کربوکسیلات با زنجیره پیوند پلیوکسی اتیلن (PCP) یا پلیمر اتیلن مونو دی‌فسفونات به دلیل اثر ممانعت فضایی ناشی از گسترش زنجیره‌های پیوند آنها به دور ذرات سیمان باعث پراکندگی ذرات سیمان میشوند علاوه بر این گزارش شده است که نوع ابر پلاستیک ساز (SP) و روش اختلاط به عنوان شرایط آماده سازی می‌تواند به طور قابل توجهی بر سیالیت خمیر تأثیر بگذارد. هدف اصلی از مطالعه ما بررسی تأثیر ساختار شیمیایی SPS های مختلف بر تعامل با محصولات هیدراتاسیون سیمان اولیه به منظور درک بهتر از تکامل سیالیت خمیر بود.

2. مواد و روش ها تجربی



مواد

برای این مطالعه سه نوع فوق روان کننده مورد بررسی قرار گرفت. ساختارهای شیمیایی و وزنهای مولکولی آنها در جدول 1 آورده شده است. PH این افزودنی ها با افزودن 1 مولار NaOH به منظور خنثی کردن تمام عملکردهای اسیدی موجود در افزودنی به 9.60 تنظیم شد از آنجا که مکانیسم های جذب با غلظت افزودنی در محلول کنترل میشوند، دوزهای فوق روان کننده به منظور داشتن غلظت یکسان در محلول محاسبه شدند. فوق روان کننده پلی کربوکسیلاتی با زنجیره پیوند پلیوکسی اتیلن (PCP). تولید شده توسط شرکت Chryso طول زنجیره اصلی پلی کربوکسیلیک و پیوند شده در جدول 1 گزارش شده است.

همچنین از یک پلیمر پلی اتیلن سولفونات (PNS). تولید شده توسط Handy Chemical (Dysal) استفاده شد.

پلیمر دی فسفونات مونو پلیوکسی اتیلن ساخته شده توسط Chryso C_3A یا استفاده از مخلوط کردن و پودر کردن استوکیومتریك با استفاده از کربنات کلسیم و آلومینا سنتز شد و فرآیند کلسیناسیون آن در دمای 1400 درجه سانتی گراد به مدت 3 ساعت در کوره الکتریکی انجام شد C_3A . به دست آمده توسط XRD آنالیز شد.

از سولفات کلسیم، گچ خالص استفاده شد. نسبت مولی گچ به C_3A 0.2 تنظیم شد با مخلوط کردن 7.3 میلی مول گچ خالص (1.25 گرم) با 37 میلی مول C_3A (10 گرم).

روش های آزمایشگاهی

مخلوط C_3A - گچ در سوسپانسیون اشباع شده با آهک رقیق شده در 25 درجه سانتیگراد هیدراته شد با نسبت مایع به جامد برابر با 25 در اتمسفر بی حرکت (محیط در بسته) به منظور جلوگیری از کربناسیون شدن. سیستم به طور مداوم در معرض همزن مکانیکی قرار گرفت. تکامل شیمیایی با استفاده از دماسنجی ایزوترمال و هدایت الکتریکی با الکتروود XE 150 اندازه گیری شد برای تعیین غلظت گونه ها در محلول $[Al^{3+}][SO_4^{2-}]$ ، Ca^{+2} [یا جذب پولیمر در طی واکنشهای هیدراتاسیون C_3A ، بخش های کمی از سیستم سوسپانسیون برداشته شد از طریق فیلترهای منافذ 0.3 میلی متر فیلتر می شود و برای جلوگیری از کربناسیون شدن، اسیدی شد.

3. نتایج و بحث

به منظور بررسی تأثیر فوق روان کننده های مختلف بر هیدراتاسیون C_3A در حضور گچ، هیدراتاسیون مخلوط گچ C_3A برای اولین بار بدون فوق روان کننده در محلول اشباع آهک انجام شد.

هیدراتاسیون C_3A - گچ بدون فوق روان کننده

آزمایش مرجع با افزودن 37 میلی مولار C_3A و 7.25 میلی لیتر گچ به 250 میلی لیتر محلول اشباع آهک انجام شد. تکامل غلظت یونهای سولفات، کلسیم و آلومینیوم و جریان گرما ناشی از دماسنجی ایزوترمال در شکل 1 گزارش شده است. شکل 1 دو بخش را نشان میدهد. در طول قسمت اول، یونهای سولفات هنوز در محلول موجود هستند و برای رسوب دادن هیدرات از آنها استفاده نمیشود. که این وضعیت در طول دوره کارایی است. قسمت دوم هنگامی شروع می شود که غلظت سولفات برابر با صفر شود.

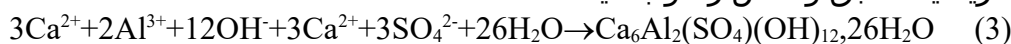


قسمت اول - وقتی مخلوط گچ C_3A در یک محلول اشباع شده یا آهک و بدون افزودنی وارد شود، این واکنشهای انحلال تولید یونهای کلسیم، هیدروکسید، آلومینات و سولفات در محلول بینایی را با توجه به واکنشهای انحلال انجام میدهد:



سیستم سوسپانسیون خیلی سریع با توجه به اترینگیت و AFM اشباع میشود مطالعات قبلی به روشنی نشان داده‌اند که اگرچه اترینگیت هیدرات پایدار است، فاز AFM در همان ابتدای هیدراتاسیون C_3A رسوب میکند رسوب اولیه AFM به عوامل مختلفی بستگی دارد به عنوان مثال نوع سولفات مورد استفاده، گرانول بودن C_3A یا حضور فوق روان کننده در نتیجه، اوج گرم‌زدایی به دست آمده در ابتدای قسمت اول، واکنش پذیری بسیار بالایی از سیستم را نشان می‌دهد و این نتیجه حاصل از محلول گرم‌زایی C_3A exothermic و رسوب AFM و/یا اترینگیت است. این پیک با دوره‌های از فعالیت حرارتی پایین ادامه پیدا میکند. تحت شرایط آزمایشگاهی، هنوز هم گچ جامد در ابتدای هیدراتاسیون C_3A وجود دارد که باعث افزایش غلظت سولفات میشود، به دلیل حلالیت محدود گچ در محلول اشباع شده یا آهک که برابر با 5/12 میلی مول در لیتر است. از آنجا که غلظت آلومینیوم ثابت و بسیار پائین است به طوری که قابل تشخیص نیست، ما می‌توانیم تمام یونهای آلومینیوم آزاد شده توسط انحلال را کم کنیم در اثر رسوب اترینگیت مصرف میشود.

اترینگیت طبق واکنش رسوب میکند:



رسوب اترینگیت یونهای کلسیم، آلومینیوم و سولفات را مصرف میکند و باعث انحلال بیشتر C_3A و گچ میشود. سپس یک حالت ثابت در نتیجه واکنشهای انحلال و واکنش رسوب اترینگیت ایجاد میشود. وقتی گچ کاملاً حل شد، از میزان کاهش غلظت یون‌های سولفات میتوان میزان رسوب اترینگیت را نتیجه گرفت. همانطور که معمولاً در این سیستم‌ها گزارش و مشاهده میشود، میانگین میزان رسوب اترینگیت از C_3A و گچ با توجه به زمان در حال کاهش است. به عنوان مثال شکل 1 نشان میدهد که 70 دقیقه (مدت زمان "مصرف سولفات") برای رسوب دادن 1.4 میلی مول از اترینگیت از 4.2 میلی مول گچ و 1.4 میلی مول از C_3A (مطابق با واکنش‌های 1، 2 و 3) مورد نیاز است. در حالی که برای تبدیل "آخرین" 3 میلی مول سولفات آخر به 1 میلی مول اترینگیت، 140 دقیقه زمان لازم است. علاوه بر این، از آنجا که کاهش غلظت سولفات خطی است، فرض می‌کنیم رسوب اترینگیت در این دوره کاملاً ثابت است.

قسمت دوم- این قسمت از زمانی شروع میشود که غلظت سولفات برابر با صفر شود. هیدراتاسیون C_3A بدون سولفات منجر به کاهش شدید هیدروآلومینات کلسیم می‌شود.



اوج گرم‌زدایی که در ابتدای این دوره ظاهر میشود به انحلال C_3A نسبت مییابد که سریعتر در جریان است و رسوب C_4AH_{13} با توجه به انحلال (1) C_3A و رسوب (4) C_4AH_{13} ، غلظت یونهای کلسیم کاهش مییابد و در نتیجه رسانایی بیش از حد، در حالی که غلظت یون‌های آلومینیوم افزایش مییابد. در همان زمان، $3CaO$ ، $monoSulfoAluminate$ ($Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$) نسبت به اترینگیت با ثبات تر میشود و در نتیجه رسوب میکند با استفاده از یونهای سولفات آزاد شده توسط انحلال اترینگیت. این واکنش اخیر بسیار کند است و اترینگیت هنوز دو روز بعد وجود دارد. در نتیجه، منحنی رسانایی به ما امکان میدهد مدت زمان اول را که مربوط به میزان رسوب 2.4 میلی مول اترینگیت است تعیین کنیم.

تأثیر فوق روان کننده‌ها بر واکنش سیستم گچی- C_3A در محلول اشباع آهک

تکامل هدایت الکتریکی در طول هیدراتاسیون یک سیستم گچ C_3A در یک محلول اشباع آهک و در حضور 0.5 گرم سوپر پلاستیک ساز که 5٪ وزن C_3A دارد، نشان داده شده است. از بین این منحنیها به نظر میرسد که دیفسفونات مدت زمان رسوب اترینگیت را تغییر نمی‌دهد در حالی که هر دو PNS و PCP سرعت تشکیل اترینگیت را کاهش میدهند.



دیفسفونات: مخلوط C_3A گچ در یک محلول اشباع شده با آهک حاوی 5 درصد دیفسفونات با توجه به وزن C_3A معرفی شد نتایج در شکل 3 ارائه شده است. آزمایش مرجع با همان نمونه C_3A انجام شد. همانطور که در شکل 2 مشاهده میکنیم دیفسفونات مدت زمان لازم برای رسوب دادن اترنگایت از گچ و C_3A را تغییر نمیدهد. آزمایش مشابه با سطوح بالاتر گچ (2 و 2.5 گرم گچ) انجام شد و مجدداً، زمان لازم برای رسوب دادن اترنگایت با دیفسفونات یا بدون آن یکسان است، همانطور که در شکل 3 گزارش شده است. تنها تفاوت قابل توجه نسبت به هدایت اولیه است. افزایش اندک مشاهده شده در حضور دیفسفونات را میتوان به توانایی دیفسفونات در تشکیل یک کمپلکس با یونهای کلسیم نسبت داد و در نتیجه باعث افزایش محلول در آهک میشود.

PNS: میانگین میزان رسوب اترنگایتی در حضور PNS به طرز چشم گیری کاهش مییابد. کاهش سرعت بستگی به دوز PNS دارد همانطور که در شکل 4 نشان داده شده است. کاهش سرعت رسوب اترنگایت ممکن است با کاهش سرعت انحلال C_3A همراه باشد.

PCP: شکل 2 کندی رسوب اترنگایتی را به دلیل حضور PCP را نشان می دهد. در شرایط آزمایش زمان لازم برای رسوب گذاری اترنگایت با حضور 5% PCP در 1.5 ضرب می شود. علاوه بر این، افزایش مقدار 5 (PCP تا 6%) به مدت زمان بالاتر (شکل 7) منجر می شود. از آنجا که شیب کاهش غلظت سولفات با میزان سرعت رسوب اترنگایت مرتبط است نتیجه می گیریم که PCP سرعت رسوب اترنگایت را کند میکند. با این وجود به نظر می رسد که وقتی میزان غلظت سولفات به اندازه کافی بالا باشد، میزان رسوب اترنگایت تأثیر نمی گذارد اندازه بلورهای اترنگایت که در این دوره با حضور PCP رسوب شده اند، معمولاً کوچکتر است. در واقع به منظور تعیین غلظت گونه ها در محلول در طی واکنش های هیدراتاسیون C_3A ، با این وجود در حضور PCP، غلظت آلومینیوم، کلسیم و سولفات ثابت کرد که بلورهای اترنگایت در محلول فیلتر شده وجود دارند (شکل 8). در این حالت فیلتراسیون جدید با استفاده از فیلترهای $0.1\mu m$ به منظور جلوگیری از عبور اترنگایت انجام شد. در نتیجه، حضور PCP باعث کند شدن سرعت رسوب اترنگایت و کاهش اندازه بلورهای اترنگایت میشود.

مطالعه جذب:

ایزوترمهای جذب اولیه بر روی اترنگایت خالص، مونو سلفوآلومینات و C_3AH_6 برای هر ابر پلاستیک ساز در محلول آهک اشباع و با نسبت مایع به جامد 25 تنظیم شد. آنها در شکل 10 گزارش شده اند. سطح جذب به طور عمده به منطقه خاص هیدرات بستگی دارد و در نتیجه میزان جذب در مونوسولفوآلومینات و اترنگایت مشابه و بزرگتر از فاز C_3AH_6 است. بنابراین، جذب مجدداً باید روی کریستالهای شش ضلعی C_4AH_{13} ورقه ای بزرگتر باشد. علاوه بر این PNS و PCP توانایی جذب بیشتری نسبت به دیفسفونات دارند.

4. نتیجه گیری

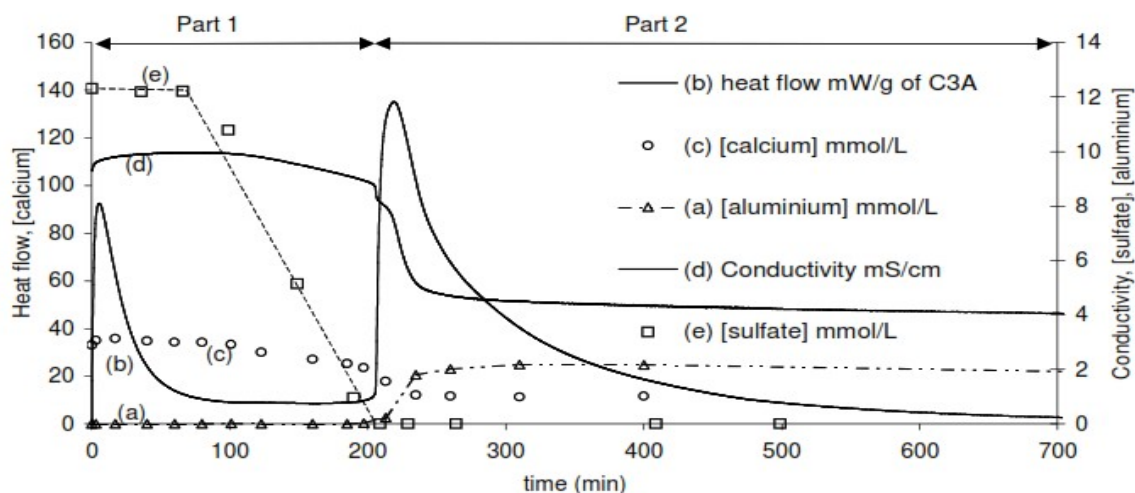
اثر متقابل ابر پلاستیک سازها با C_3A هنگام هیدراتاسیون در حضور گچ با سه نوع ابر پلاستیک ساز مورد بررسی قرار گرفت. دی فسفونات میانگین نرخ رسوب اترنگایت را تغییر نمیدهد. در طول دقایق اول هیچ جذبی اتفاق نمیافتد و میزان جذب پلیمر در اتریتینگ پایین است. PNS رسوب اترنگایت را کند میکند. کاهش میانگین میزان رسوب اترنگایت با دوزهای بالاتر PNS بیشتر است. علاوه بر این، زمان لازم برای رسوبگذاری اترنگایت به عنوان تابعی از سطح جذب اولیه PNS متفاوت است. PNS ممکن است در اثر هیدراتاسیون C_3A با کاهش سرعت انحلال آن، در نتیجه جذب اولیه قوی آن عمل کند. با استفاده از علاوه بر تأخیر PNS، میتوان از جذب اولیه قوی فازهای آلومینات اجتناب کرد و در نتیجه بیشتر PNS میتواند در کاهش سرعت هیدراتاسیون و تأخیر در گیرش موثر در فازسیلیکات عمل کند. PCP همچنین رسوب اترنگایت را کاهش میدهد، اما کاهش رسوب اترنگایت نسبت به PNS کمتر است. در حالی که PCP ممکن است میزان انحلال C_3A را کاهش دهد، این ماده



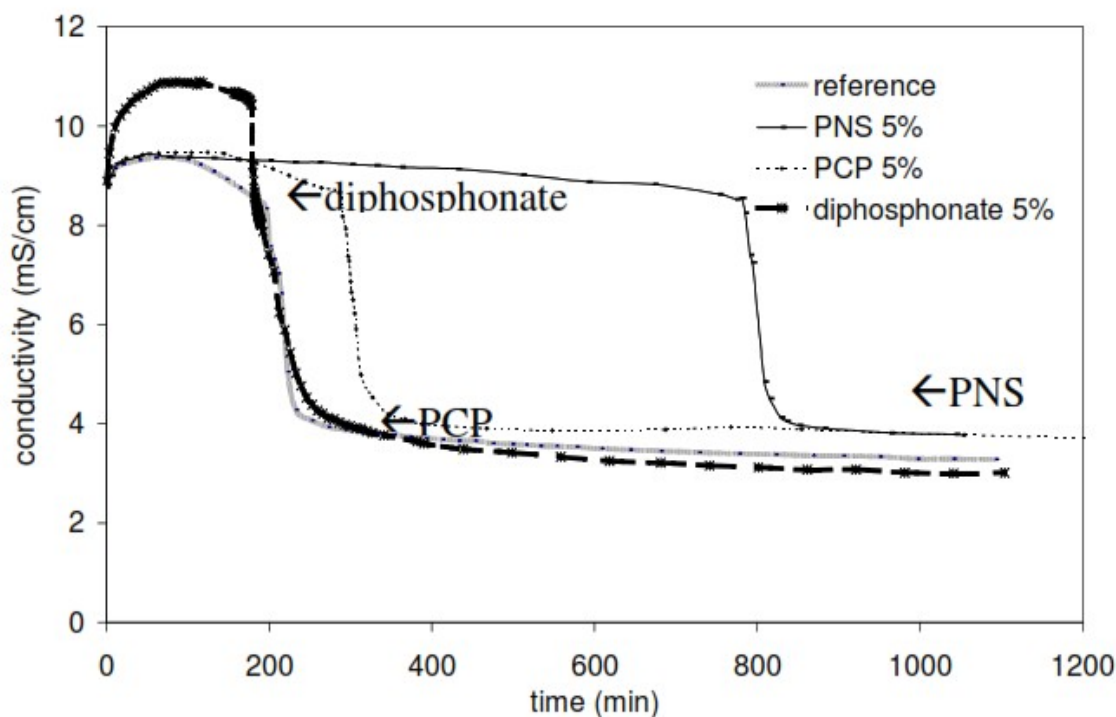
عمدتاً روی رشد اترینگایت عمل میکند و باعث ایجاد اندازه کوچکتر کریستال های اترینگایت میشود.

جدول 1 - ساختارهای شیمیایی Superplasticizer های مختلف

SP name	Chemical formula
Diphosphonate	$\text{CH}_3\text{-(O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-N}^+\text{-H} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{-PO}_3^{2-}, 2\text{Na}^+ \\ \text{CH}_2\text{-PO}_3^{2-}, 2\text{Na}^+ \end{matrix}$
PCP	$\left[\left(\text{CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COO}^-\text{Na}^+}{\text{C}}}\text{-} \right)_n \left(\text{CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C=O}}{\text{C}}}\text{-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m \right)_p \right]_q$ $n \sim 0.4 \quad p \sim 0.6 \quad m \sim 15$
PNS	$\left[\text{CH}_2\text{-}\overset{\text{SO}_3^-\text{Na}^+}{\text{C}_6\text{H}_4}\text{-} \right]_n$



شکل 1 - تکامل جریان گرما ، هدایت الکتریکی و غلظت یونها در طول هیدراتاسیون C3A در محلول آهک اشباع شده با حضور 25/1 گرم گچ. نسبت مایع به جامد به 25 تنظیم شد.



شکل 2 - تکامل هدایت الکتریکی در حین هیدراتاسیون C3A در محلول اشباع شده با آهک با حضور 1.25 گرم گچ و مقدار 0.5 گرم از فوق روان کننده. نسبت مایع به جامد به 25 تنظیم شد.

5. مراجع

1. Areias, P.M.A. and Belytschko, T. (2005), "Analysis of Three-Dimensional Crack Initiation and Propagation Using the Extended Finite Element Method," *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, **63** (55), pp 760–788.
2. Atluri, S.N. and Shen, S. (2002), *The Meshless Local Petrov–Galerkin (MLPG) Method*, Tech Science Press, USA.
3. Udwadia, F. E. and Trifunac, M. D. (1973), "Ambient Vibration Test of Full Scale Structures," *Proc. of the 5th World Conf. On Earthquake Engineering*, Rome, pp
4. فیوض، ع. (1369)، "مطالعه خصوصیات دینامیکی کندوهای بتنی با روش ارتعاشات محیطی"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شیراز، شیراز.
5. Trifunac, M. D. (1970), "Wind and Microtremor Induced Vibration of a 22 Story Steel Frame Building," *Earthquake Engineering Research Lab., Report EERL 70-01*, California Institute of Technology, Pasadena California.



6. Sethian, J.A. (2006), "Moving interfaces and boundaries: level set methods and fast marching methods," http://math.berkeley.edu/~sethian/Explanations/level_set_explain.html.

7. علی حوری، م. ح. و شریفی، م. ب. (1379)، "پیش‌بینی تقاضای آب با شبکه‌های عصبی مصنوعی"، مجموعه مقالات پنجمین کنفرانس بین‌المللی مهندسی عمران، جلد چهارم، دانشگاه فردوسی، مشهد، ایران، 19-21 اردیبهشت، 195-203.