



## بررسی SEM فرآیند هیدراسیون و نقش نمک‌های آلكالی (NaOH و Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) در هیدراسیون سیمان سفید و بهبود ویژگی‌های آن

مسعود رحیمی پناه<sup>۱</sup>

۱- واحد کنترل کیفیت سیمان سفید شرق

### ۱. مقدمه

شناخت فرآیند هیدراسیون سیمان یکی از کلیدی‌ترین موارد برای استفاده بهتر از سیمان می‌باشد. استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۲</sup> یکی از بهترین روش‌ها برای مشاهده فازهای مختلف و بررسی رفتار آن‌ها می‌باشد. بررسی مورفولوژی محصولات هیدراسیون، اجازه پیش بینی دقیق تر ویژگی‌های تکنیکی بتن را می‌دهد. نمک‌های آلكالی در تسریع هیدراسیون نقش قابل توجهی را بازی می‌کنند. لِرچ<sup>۳</sup> از اولین نفراتی بود که نقش نمک‌های آلكالی در تسریع هیدراسیون سیمان را بررسی کرد [۱]. تسریع اولیه در هیدراسیون به وسیله آلكالی‌ها به بهبود انحلال فازهای کلسیم سیلیکات و ته نشینی فاز هیدرات منجر می‌شود. مطالعات اخیر نشان می‌دهد هیدروکسید سدیم NaOH و سولفات سدیم Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> منجر به کوتاه شدن دوره انگیزش واکنش، سرعت بالاتر هیدراسیون و پیک حرارتی بالاتر می‌شود. تاثیر افزایش سرعت هیدراسیون به وسیله آلكالی‌ها ابتدا روی مقاومت مثبت است ولی در ادامه با گذشت مدت زمان منفی می‌گردد [۲، ۳]. شکل ۱ به وسیله کمپانی هلکیم<sup>۴</sup> که در شرایط کاری یکسان جمع آوری شده، اثر آلكالی سولفات بر مقاومت دو روزه و بیست و هشت روزه سیمان نشان می‌دهد [۴].

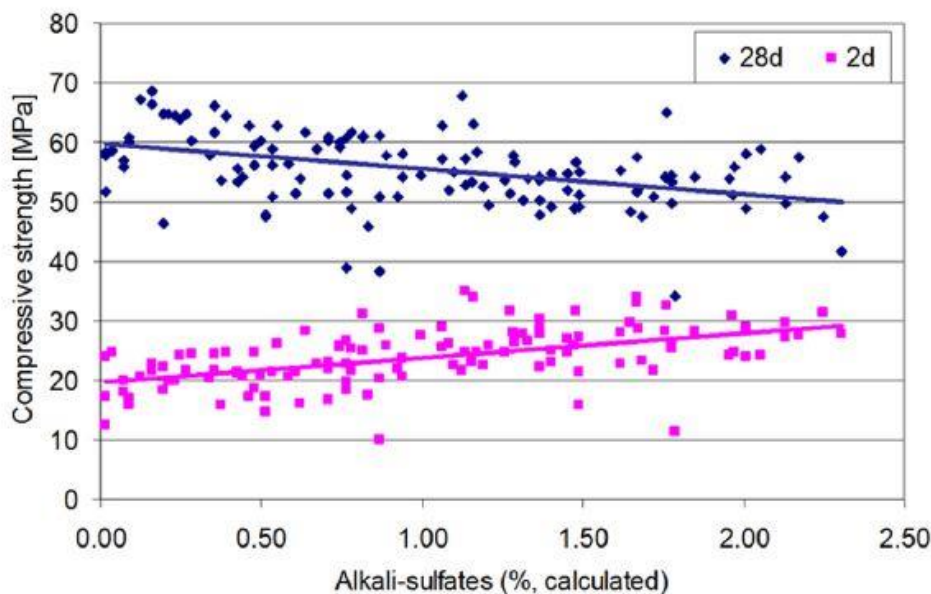
<sup>1</sup> Corresponding author: Masoud Rahimipناه

Email: m.rahimipناه@gmail.com

<sup>2</sup> SEM

<sup>3</sup> Lerch

<sup>4</sup> Holcim



شکل ۱- اثر آلکالی سولفات بر مقاومت دو روزه و بیست و هشت روزه سیمان (کمپانی هلکیم) [۴]

همان طور که در شکل مشخص است با افزایش میزان آلکالی سولفات در سیمان مقاومت دو روزه افزایش و مقاومت بیست و هشت روزه کاهش پیدا می کند. در مقابل، تاثیر  $\text{NaOH}$  بر این دو مقاومت منفی می باشد. علت تاثیر منفی آلکالی ها بر مقاومت بیست و هشت روزه تاثیر آن روی تخریل می باشد. تصاویر مشاهده شده به وسیله  $\text{SEM}$  گویای این نکته است که با افزایش آلکالی ها، تخریل درشت تر و تراکم کمتر می شود. علی رغم تاثیر زیاد آلکالی ها بر تخریل، منابع دیگری تاثیر مورفولوژی باند  $\text{C-S-H}$  را روی تخریل بررسی کرده اند.

نمک های آلکالی  $\text{PH}$  را افزایش می دهند، با کاهش کلسیم نسبت  $\text{Ca/Si}$  را کاهش می دهند و باعث افزایش غلظت سیلیس می شوند. این اتفاق روی ترکیب و مورفولوژی  $\text{C-S-H}$  اثر می گذارد. اگرچه، کومار و همکاران در درصد های ۰/۱ ، ۰/۲ و ۰/۵ مول  $\text{NaOH}$  در ترکیب، برای سی ساعت هیدراسیون، میزان  $\text{Ca/Si}$  را ۱/۷ برای تمام ترکیب ها گزارش کردند [۵].

در این مقاله ابتدا مورفولوژی محصولات واکنش به وسیله  $\text{SEM}$  مورد بررسی قرار گرفته و در ادامه تاثیر نمک های آلکالی روی ویژگی های سیمان سفید بررسی شده است.

## ۲. محصولات هیدراسیون

ترکیب معدنی سیمان از چهار فاز: آلیت، بلیت، آلومینات و فریت تشکیل شده است. کلینکر همچنین میزان کمی سولفات کلسیم، پتاسیم و سدیم دارد. نهایتاً گچ برای کنترل هیدراسیون  $\text{C}_3\text{A}$  در آسیای سیمان به کلینکر اضافه می گردد. با اضافه کردن آب به سیمان واکنشهای گرما زایی اتفاق می افتد [۶].

۱-۲. کلسیم سیلیکات هیدرات ( $\text{C-S-H}$ ): محصول اصلی واکنش و مهمترین عامل استحکام بتن می باشد. معمولاً نسبت  $\text{Si/Ca}$  تقریباً برابر با ۰/۴۵ تا ۰/۵ می باشد.



۲-۲. کلسیم هیدروکساید  $(Ca(OH)_2)$ : CH به عنوان مخفف آن استفاده می گردد. معمولاً از هیدراسیون آلایت به وجود می آید. Ca/Si در آلایت ۳ به یک است و در C-S-H ۲ به ۱ می باشد. بنابراین اضافه کلسیم به CH تبدیل می گردد.

۳-۲. فازهای  $AFm^1$  و  $Aft^2$  که مهمترین آنها اترنجیت: به صورت میله ای در مراحل اولیه واکنش رشد می کند و حفره ها را در بتن پوشش می دهد. فرمول شیمیایی آن  $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$  است.

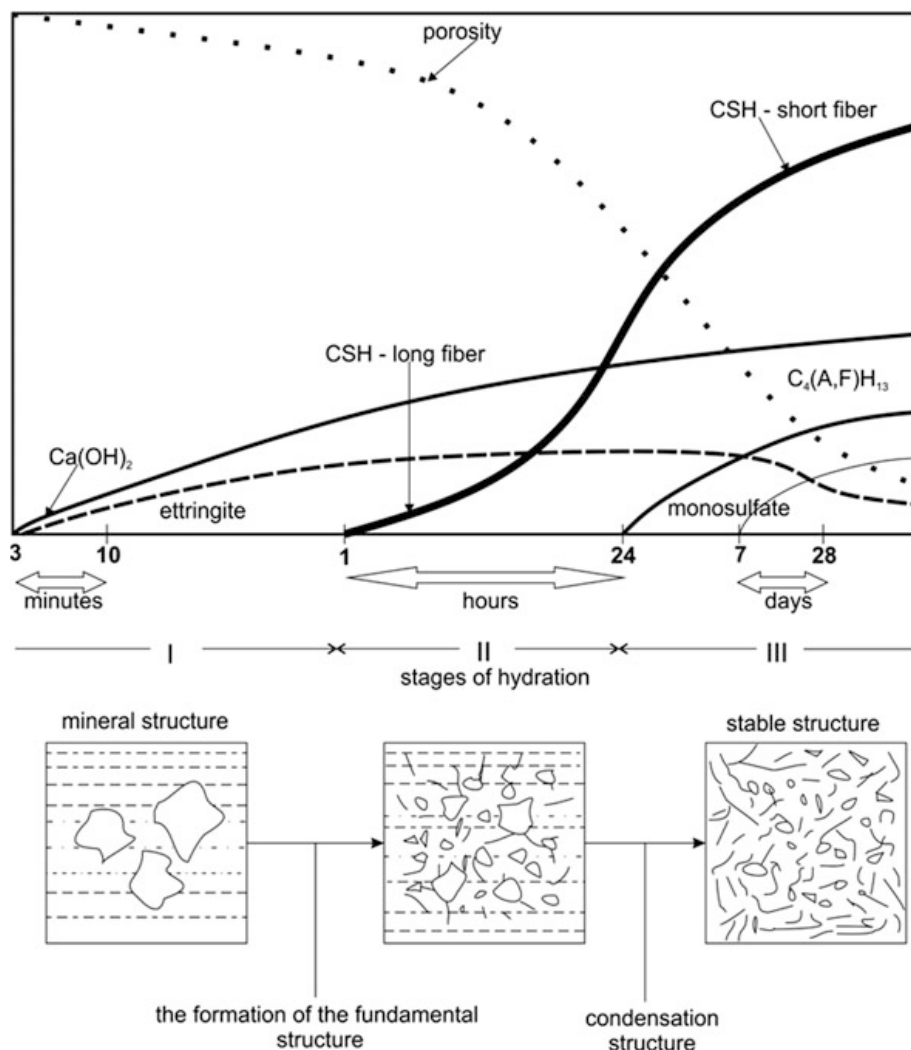
مونوسولفات: بعد از یک یا دو روز، در بخش های بعدی هیدراسیون ظاهر می گردد. فرمول شیمیایی آن  $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$  می باشد. گروه های شیمیایی مونوسولفات و اترنجیت دقیقاً یکی است ولی با نسبت های متفاوت. منوکربنات: با حضور آهک در سیمان و واکنش آن با آب منوکربنات ها با فرمول شیمیایی  $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$  به وجود می آیند.

نکات مهم  $AFm$  و  $Aft$ :

- دارای میزان زیادی آب در شبکه های خود می باشند. (مخصوصاً  $Aft$  ها (اترنجیت))
- $AFm$  داری نسبت بالاتر  $Al/Ca$  به نسبت  $Aft$  می باشند.
- آلومینیم میتواند به راحتی جای آهن را در این ترکیبات بگیرد.
- یون سولفات در منو سولفات قابلیت جابجایی با کلر  $CL$  - و هیدروکسید  $OH$  - و کربنات  $CO_3^{2-}$  را دارد.
- یون سولفات در اترنجیت قابل جابجایی با کربنات یا دو یون هیدروکسید می باشد.
- در ابتدای اختلاط آب و سیمانی که حاوی کلینکر و گچ می باشد اترنجیت تولید می شود. در ادامه اترنجیت با منوسولفات جایگزین می شود. دلیل آن این است که نسبت آلومینا به سولفات در طی هیدراسیون افزایش پیدا می کند. همچنین بیشتر سولفات ها در آب حل شده، در حالی که  $C_3A$  در داخل سیمان هستند و در شروع به آب دسترسی ندارند. در ادامه آلومینا و اترنجیت کاهش پیدا می کنند و منوسولفات ها افزایش پیدا می کند.
- اگر آلومینا بیشتر از سولفات در دسترس باشد، منوسولفات در بتن خواهد بود و آلومینا در ترکیبات هیدروکسیدی  $AFm$  ظاهر می گردد. اگر سولفات کم باشد، اترنجیت و منوسولفات خواهیم داشت. اگر سولفات بیشتر در دسترس باشد، اترنجیت و میزان کمتری منوسولفات در دسترس خواهد بود. با مقادیر زیاد سولفات، اترنجیت و گچ وجود خواهند داشت.
- شکل ۲ محصولات واکنش را در طول زمان برای فرآیند هیدراسیون نشان می دهد [۷].

<sup>1</sup> alumina, ferric oxide, mono-sulfate

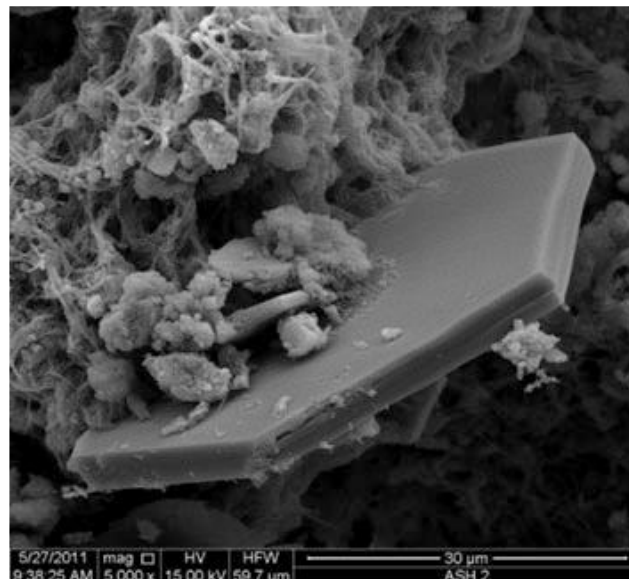
<sup>2</sup> alumina, ferric oxide, tri-sulfate



شک ۲- محصولات واکنش را در طول زمان برای فرآیند هیدراسیون [۷]

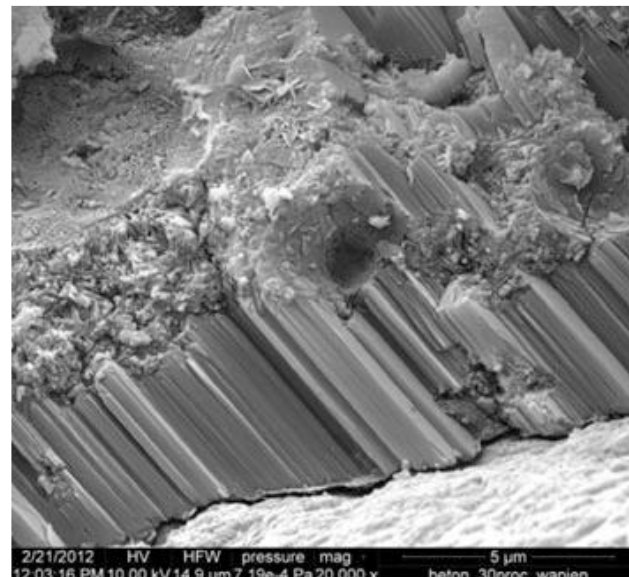
در مراحل اولیه واکنش کلسیم هیدروکسید (پرتلندیت) جدا می شود. این ترکیب در نتیجه هیدراسیون آلیت و بلیت می باشد.

در شکل ۳ پرتلندیت به صورت کریستال های شش ضلعی بزرگ ۴۰ میکرونی دیده می شود [۸].



شکل ۳- پرتلندیت به صورت کریستال شش ضلعی

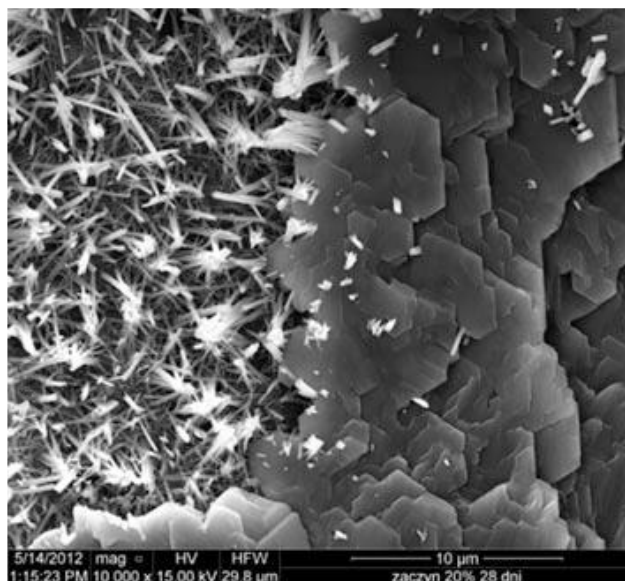
در شکل ۴ تجمع ستونی پرتلندیت قابل مشاهده است [۸]. نتیجه نهایی مورفولوژی کریستال های پرتلندیت به جای خالی برای کریستالیزاسیون، نوع و مقدار افزودنی ها بستگی دارد. معمولاً ۲۵٪ از حجم نهایی جامد سیمان را تشکیل می دهد.



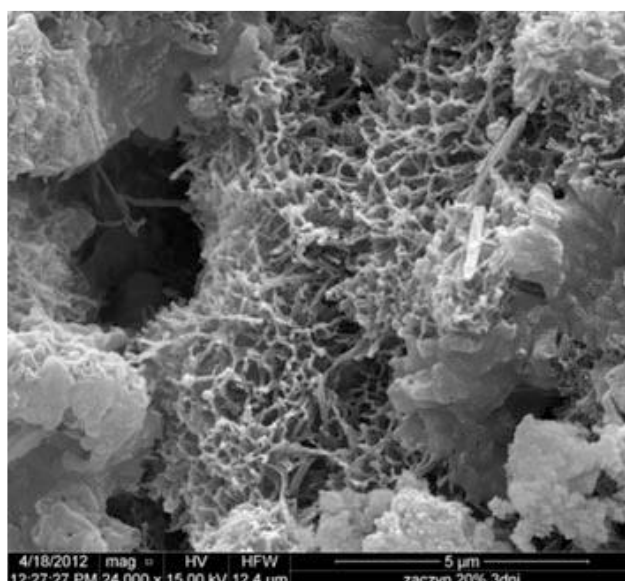
شکل ۴- تجمع ستونی پرتلندیت

محصول دیگر واکنش C-S-H می باشد که حاصل از هیدراسیون کامل فازهای سیمان است. ۵۰ تا ۶۰٪ حجم نهایی جامد سیمان را تشکیل می دهد. شکل مورفولوژی C-S-H در طول فرایند هیدراسیون تغییر می کند و از فیبرهای سوزنی شکل، به اندازه ۲ میکرون در مراحل اولیه هیدراسون (شکل ۵) به مش های لانه زنبوری در مراحل نهایی هیدراسیون (شکل ۶) تغییر می کند [۸، ۹].



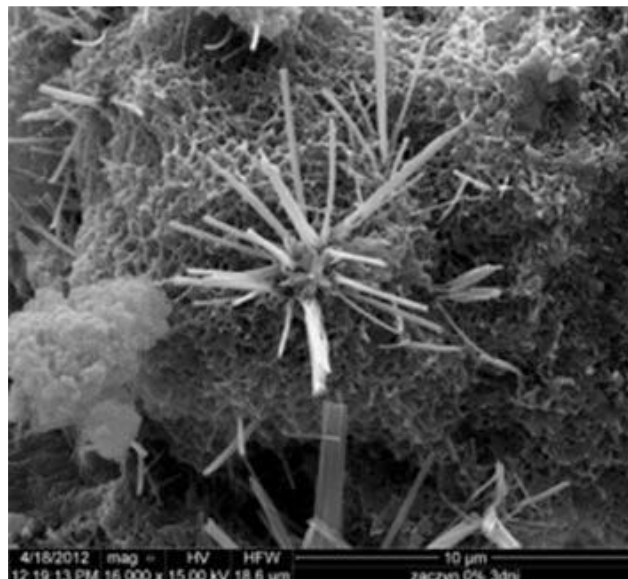


شکل ۵- مورفولوژی C-S-H در مراحل اولیه هیدراسیون به صورت فیبرهای سوزنی شکل در سمت چپ

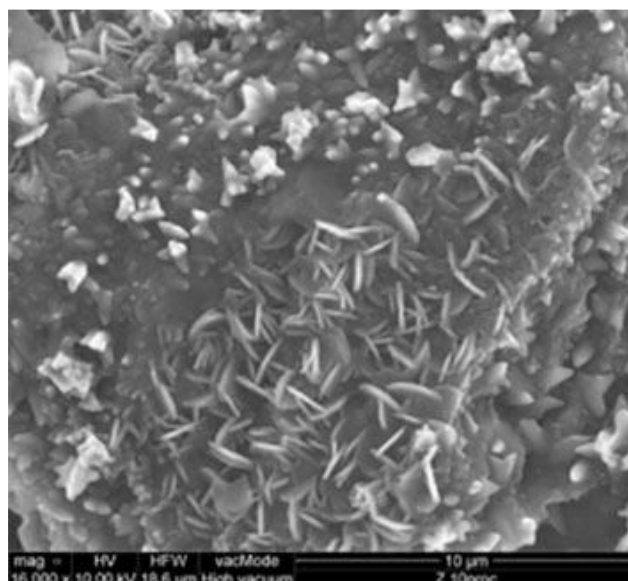


شکل ۶- مورفولوژی C-S-H در مراحل نهایی هیدراسیون به صورت مش های لانه زنبوری در وسط

در مرحله سوم هیدراسیون تخلخل سیمان در حال سخت شدن با کلسیم سیلیکات های هیدراته پر می گردد. این مرحله از چند روز تا چند ماه طول می کشد. یکی از ویژگی های این دوره تبدیل تری سولفات آلومینات کلسیم  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  به منو سولفات آلومینات کلسیم  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  می باشد. کریستال های اترینجت کریستال های دراز سوزن مانندی هستند (شکل ۷). در حالی که توپرموریت تجمعی از لایه ها می باشد (شکل ۸) [۸].

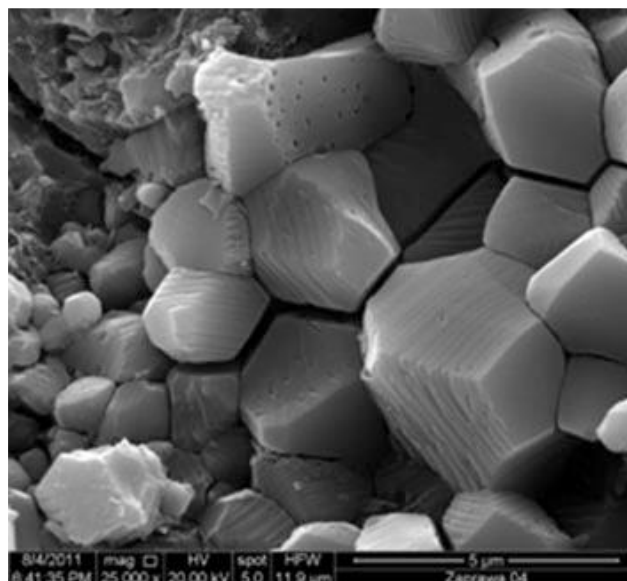


شکل ۷- کریستال های سوزنی اترینجت



شکل ۸- کریستال های توپر موریت

در تصویر برداری SEM شکل ۹ کریستال های بسیار بزرگ دیگر نظیر پریکلز دیده می شود که تاثیر منفی بر مقاومت و دیگر ویژگی های سیمان دارد [۸].



شکل ۹- هشت ضلعی های پریکلز

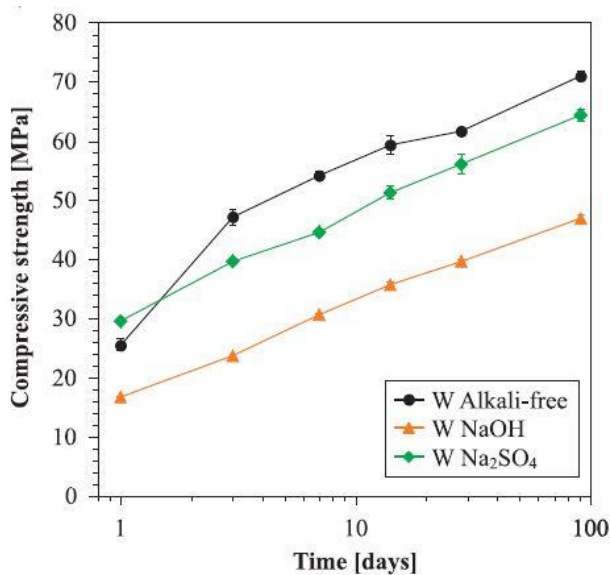
در ادامه اثر افزودن  $\text{NaOH}$  و  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  بر ویژگی های سیمان و مورفولوژی آن مورد بررسی قرار می گیرد.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۳-۱. مقاومت خمشی و فشاری

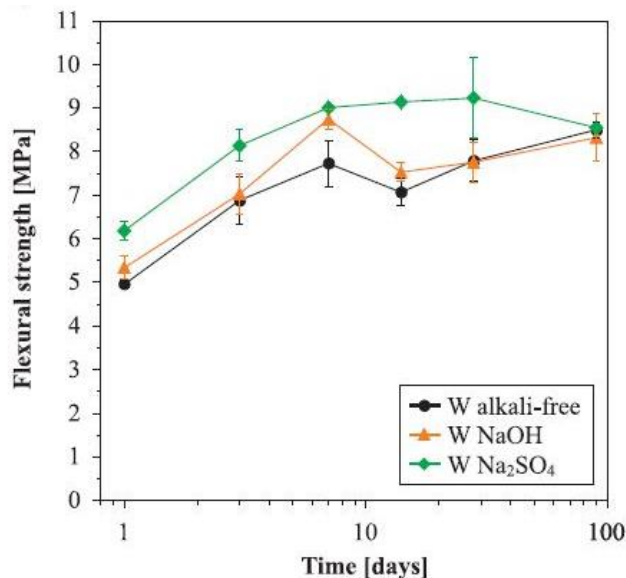
شکل ۱۰ نشان دهنده مقاومت فشاری برای نمونه های مختلف می باشد. یک افزایش کوچک در روز اول در میزان مقاومت فشاری برای نمونه  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  قابل مشاهده است. در ادامه مقاومت نمونه فاقد آلکالی افزایش پیدا می کند. مقاومت فشاری  $\text{NaOH}$  به طور قابل ملاحظه ای پایین تر از دو ترکیب دیگر می باشد. مقاومت فشاری هر سه نمونه در طول زمان افزایش پیدا می کند. این شکل با اطلاعات بدست آمده از منابع کاملاً منطبق بوده و نشان میدهد با افزایش آلکالی مقاومت فشاری کاهش پیدا می کند [۱۰].





شکل ۱۰- مقاومت فشاری برای نمونه های مختلف

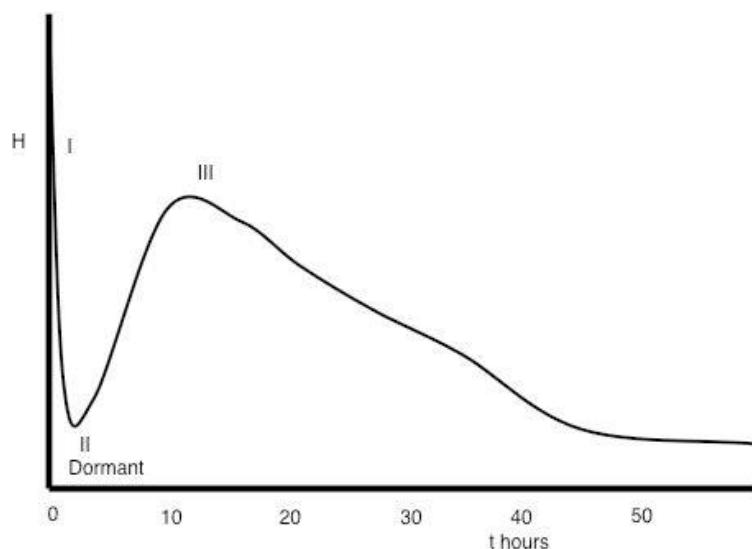
شکل ۱۱ نشان دهنده مقاومت خمشی برای نمونه های مختلف می باشد. در این نمودار مشابه شکل ۱۰ مقاومت خمشی برای سیستم فاقد آلکالی از همه بیشتر می باشد و کمترین مقاومت ها مربوط به سیستم دارای NaOH است [۱۰].



شکل ۱۱- مقاومت خمشی برای نمونه های مختلف

### ۳-۲. سینتیک

با استفاده از روش کالری سنجی هدایتی میتوان مراحل مختلف واکنش هیدراسیون را پیگیری کرد. شکل ۱۲ نشان دهنده حرارت آزاد شده در طی زمان برای فرایند هیدراسیون سیمان می باشد.



شکل ۱۲- حرارت آزاد شده در طی زمان برای فرایند هیدراسیون سیمان

شکل ۱۲ می توان در سه قسمت مختلف تحلیل کرد [۶].

بعد از اضافه کردن آب با حل شدن سولفات های کلینکر و گچ واکنش ها آغاز می شود. در ادامه فاز آلومینات که بیشترین واکنش پذیری با آب را دارد وارد عمل می گردد (قسمت اول). در حضور گچ و آب، آلومینات به صورت تری کلسیم سولفوآلومینات هیدراته تبدیل می شود که اترینجیت<sup>۱</sup> نامیده می شود. واکنش آلومینات بسیار گرمازا است ولی زمان زیادی به طول نمی انجامد و نهایتاً چند دقیقه بیشتر طول نمی کشد. در ادامه واکنش چند ساعت در حالت انرژی پائین می ماند. این قسمت دوره انگیزی<sup>۲</sup> نام دارد (قسمت دوم). از ابتدای دوره انگیزش تا اواسط آن، بتن می تواند استفاده شود. وقتی این دوره ادامه پیدا می کند، بتن سفت شده و قابل استفاده می گردد.

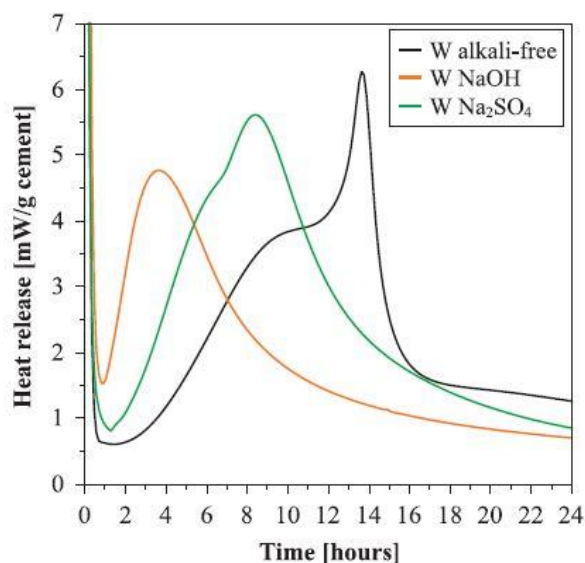
در انتهای دوره انگیزش، با شکل گیری هیدروکسید کلسیم و کلسیم سیلیکات هیدرات، آلیت و بلیت در سیمان شروع به واکنش می کنند. این قسمت اصلی هیدراسیون می باشد (قسمت سوم). در این زمان مقاومت بتن افزایش پیدا می کند. دانه ها از سطح به داخل واکنش می دهند و ذرات بی آب کوچکتر می شوند. آلومینات به واکنش ادامه می دهد و کریستال های تازه آن به آب دسترسی پیدا می کنند.

بیشترین حرارت ۱۰ تا ۲۰ ساعت پس از مخلوط شدن ظاهر می گردد و در ادامه کاهش پیدا می کند. بیشترین مقاومت به ماه بعد از اختلاط می باشد.

شکل ۱۳ کالری سنجی ایزوترمال برای سیستم های مختلف را نشان می دهد [۱۰].

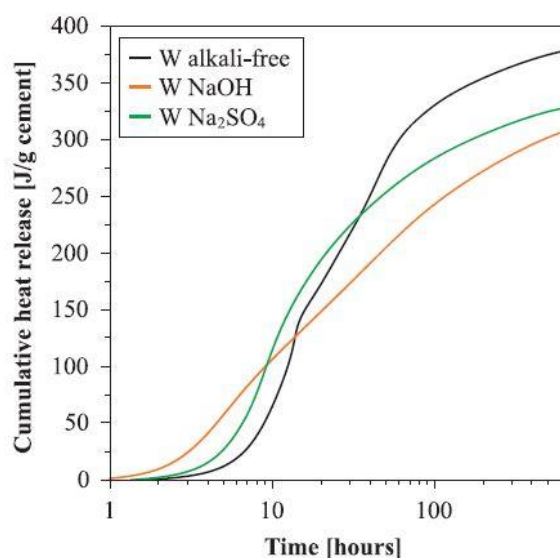
<sup>1</sup> Ettringite

<sup>2</sup> Induction Period



شکل ۱۳- کالری سنجی ایزوترمال در سیستم های مختلف برای سیمان سفید در ۲۴ ساعت اول

اضافه کردن  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  باعث کوتاه شدن دوره انگیزشی<sup>۱</sup> و واکنش و تسریع در سرعت هیدراسیون می شود. در مورد  $\text{NaOH}$  این نکته برجسته تر می باشد. در حضور آلکالی ها، پیک اصلی حرارتی، به علت واکنش با  $\text{C}_3\text{S}$ ، بالاتر از سیستم فاقد آلکالی می باشد. پیک شانه ای، به دلیل هیدراسیون فاز آلومینات، در سیستم فاقد آلکالی بسیار زیاد است. در حضور  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  پیک آلومینات کوتاه تر و پهن تر می باشد، که احتمالاً به علت وجود یون سولفات در سیستم است. در سیستم  $\text{NaOH}$  میزان واکنش  $\text{CA}$  کمتر است. در این سیستم از نظر زمانی واکنش  $\text{CA}$  و  $\text{C}_3\text{S}$  به هم نزدیک می باشد. شکل ۱۴ انتشار گرما انباشته را در ۲۸ روز برای سیستم های مختلف نشان می دهد [۱۰].



شکل ۱۴- انتشار گرما انباشته را در ۲۸ روز برای سیستم های مختلف

<sup>1</sup> Induction Period

در ۳۵ ساعت اول، انتشار گرما انباشته سیستم  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  بالاتر از سیستم فاقد آلکالی می باشد. بعد از آن روند برعکس می شود. در روز ۲۸ ام انتشار گرما انباشته در سیستم فاقد آلکالی از همه بیشتر می باشد.

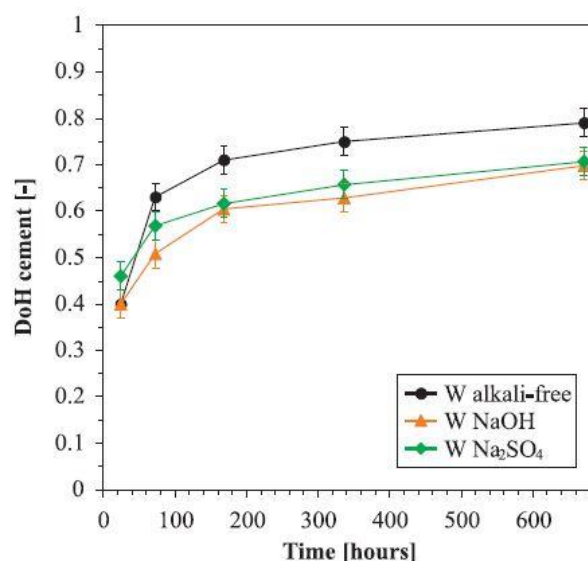
شکل ۱۵ درجه هیدراسیون را در ۲۸ روز نشان می دهد. در روز اول نمودار سیستم فاقد آلکالی و سیستم  $\text{NaOH}$  شبیه هم می باشد. سیستم  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  درجه هیدراسیون بالایی دارد (تقریباً ۰/۴۵). در روز ۷ام سیستم فاقد آلکالی بیشترین درجه هیدراسیون را دارا می باشد (۰/۸) و دو سیستم آلکالی دیگر در این روز مقدار ۰/۷ را ثبت کردند. روند نمودارهای انتشار گرما انباشته و درجه هیدراسیون مشابه یکدیگر می باشد [۱۰].

درجه هیدراسیون سیمان ( $\text{DoH}^1$ ) به صورت زیر محاسبه می شود.

$$\text{DoH}(t) = 1 - \frac{W_{\text{anhydrous}}(t)}{W_{\text{anhydrous}}(t_0)} \quad (1)$$

در این رابطه  $W_{\text{anhydrous}}(t)$  وزن نمونه بدون آب در زمان دلخواه و  $W_{\text{anhydrous}}(t_0)$  وزن نمونه بدون آب در زمان اولیه می باشد.

شکل ۱۵ درجه هیدراسیون را در ۲۸ روز نشان می دهد. در روز اول نمودار سیستم فاقد آلکالی و سیستم  $\text{NaOH}$  شبیه هم می باشد. سیستم  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  درجه هیدراسیون بالایی دارد (تقریباً ۰/۴۵). در روز ۷ام سیستم فاقد آلکالی بیشترین درجه هیدراسیون را دارا می باشد (۰/۸) و دو سیستم آلکالی دیگر در این روز مقدار ۰/۷ را ثبت کردند. روند نمودارهای انتشار گرما انباشته و درجه هیدراسیون مشابه یکدیگر می باشد [۱۰].

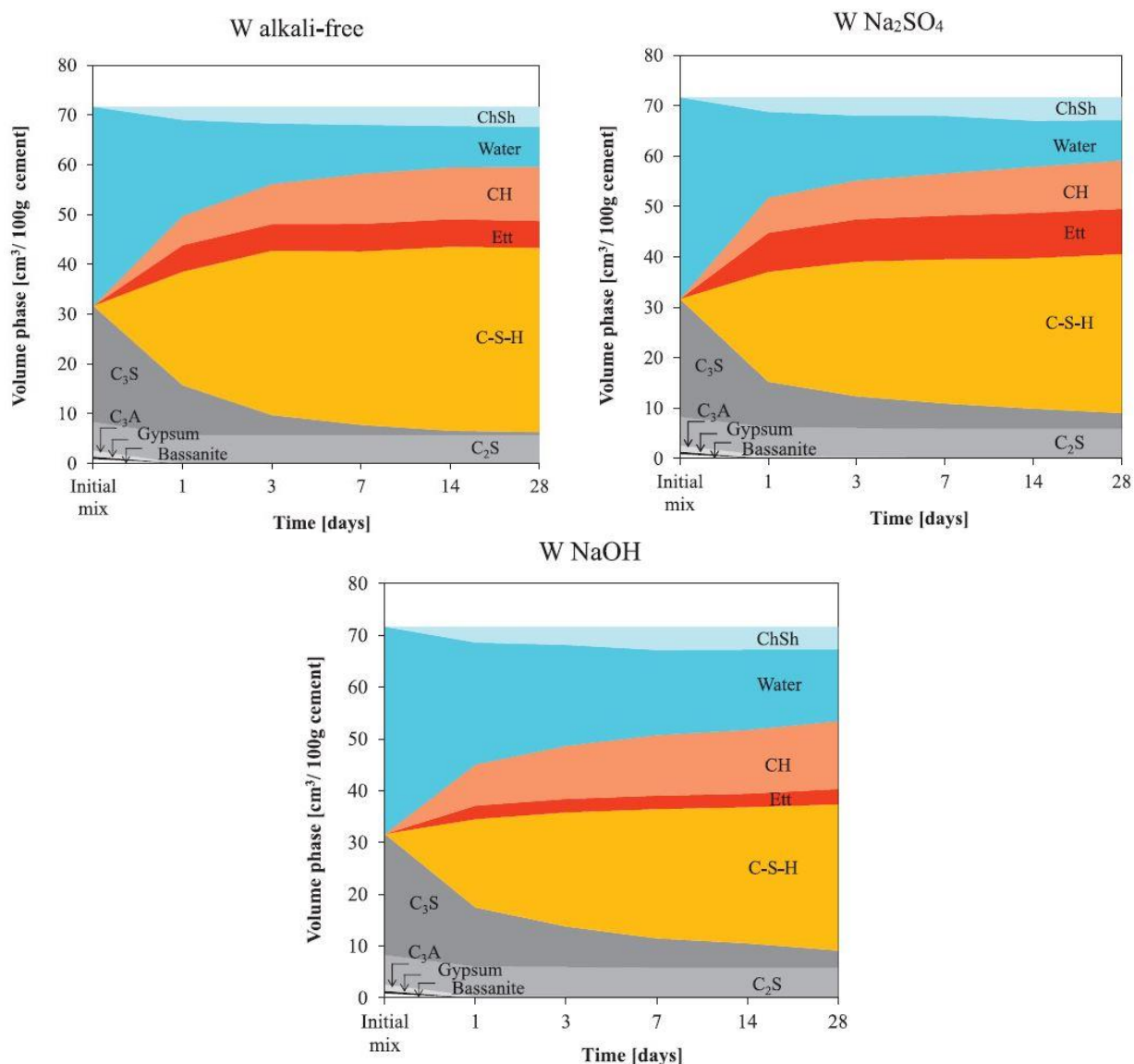


شکل ۱۵- درجه هیدراسیون را در ۲۸ روز برای سیستم های مختلف

<sup>1</sup> Degree Of Hydration



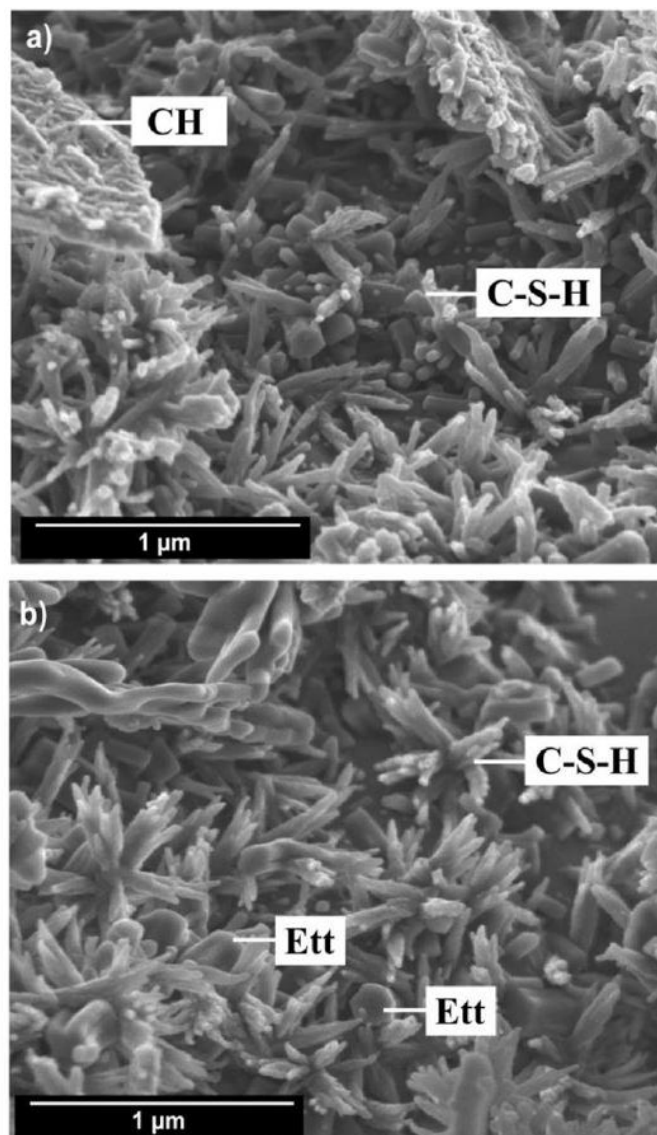
شکل ۱۶ پیش بینی میزان هر فاز در ۲۸ روز برای سه سیستم می باشد. نکته قابل تامل میزان زیاد اترنجیت برای سیستم  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  نسبت به سیستم فاقد آلکالی می باشد. در حالی که میزان اترنجیت برای  $\text{NaOH}$  بین این دو می باشد. افزایش  $\text{NaOH}$  باعث افزایش PH محلول شده که باعث انحلال اترنجیت می شود. اثبات شده افزایش PH محلول باعث پخش شوندگی بهتر اترنجیت می شود. حال آنکه با افزایش  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ، مونوسولفات به علت سولفات بالا شکل نمی گیرد [۱۰].

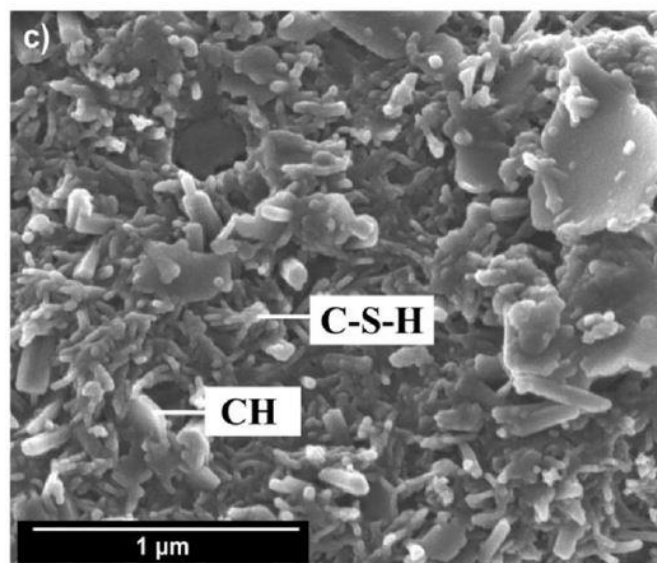


شکل ۱۶-پیش بینی میزان هر فاز در ۲۸ روز برای سه سیستم

شکل های ۱۷ مورفولوژی C-S-H را برای هر سیستم نشان می دهد. شکل ۱۷ آ برای سیستم فاقد آلکالی C-S-H به صورت منشعب در جهات مختلف به سمت بالا و سوزنی شکل رشد کرده است. کانی های پرتلندیت (CH) قابل مشاهده می باشد [۱۰].

شکل ۱۷ بی در حضور سوزن های  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  سوزن های C-S-H انشعاب بیشتری پیدا میکند. شکل ۱۷ سی در حضور  $\text{NaOH}$  سرعت اولیه تولید کانی های پرتلندیت زیاد شده و تخت تر شده اند. C-S-H شبیه فویل شده است و به صورت سوزنی به بیرون رشد نکرده است.





شکل ۱۷- تصاویر میکروسکپ الکترونیکی روبشی در مراحل نهایی هسته زدایی a. فاقد آلكالی  
b. سیستم  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  c. سیستم  $\text{NaOH}$

#### ۴. نتیجه گیری

بررسی مورفولوژی محصولات هیدراسیون، اجازه پیش بینی دقیق تر ویژگی های تکنیکی بتن را می دهد.  
 $\text{NaOH}$  و  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  در ساعات اولیه به بالا بردن سینتیک و DoH کمک می کند. اگر چه در ادامه DoH سیستم فاقد آلكالی بیشتر می گردد. دلیل این اتفاق کاملاً مشخص نیست.  
 - برای سیمان با DoH یکسان، مقاومت فشاری برای سیستم فاقد آلكالی و سیستم  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  یکی است.  
 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  باعث افزایش سرعت هیدراسیون شده و تخلخل را کاهش می دهد و باعث ته نشینی اترینجت می گردد. از طرفی اضافه کردن  $\text{NaOH}$  باعث کاهش مقاومت فشاری می گردد.  $\text{NaOH}$  مانع ته نشینی اترینجت می گردد. در نتیجه هیدرات های کمتری تخلخل ها را پر می کنند و تخلخل بیشتر می شود.

#### ۵. مراجع

1. Lerch W. The influence of gypsum on the hydration and properties of Portland cement pastes 2008.
2. Juenger MCG, Jennings HM. Examining the relationship between the microstructure of calcium silicate hydrate and drying shrinkage of cement pastes. Cement and Concrete Research. 2002;32(2):289-96.
3. Bentz DP. Influence of alkalis on porosity percolation in hydrating cement pastes. Cement and Concrete Composites. 2006;28(5):427-31.
4. Ltd HT. Internal Communication.
5. Lothenbach B, Nonat A. Calcium silicate hydrates: solid and liquid phase composition. Cement and Concrete Research. 2015;78:57-70.
6. <https://www.understanding-cement.com/hydration.html>



7. Locher R, Richartz W, editors. Study of the hydration mechanism of cement. Symposium on the chemistry of cement, Moscow; 1974.
8. Franus W, Panek R, Wdowin M, editors. SEM investigation of microstructures in hydration products of portland cement. 2nd International Multidisciplinary Microscopy and Microanalysis Congress; 2015: Springer.
9. Diamond S, editor The microstructure of cement paste in concrete. Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement; 1986.
10. Mota B, Matschei T, Scrivener K. Impact of NaOH and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on the kinetics and microstructural development of white cement hydration. Cement and Concrete Research. 2018;108:172-85.