

رابطه تجربی مقاومت فشاری سیمان پرتلند با فازها و نرمی آن *

محمدباقر مهدی زاده^(۱)صمد دیلمقانی^(۲)

چکیده در این مقاله رابطه فازها و نرمی سیمان پرتلند با مقاومت فشاری ۲۸ روزه آن به منظور تکمیل فرمول تجربی Bogue مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج آزمایشگاهی بدست آمده نشان دهنده این واقعیت است که بین فازهای تشکیل دهنده و نرمی سیمان با مقاومت فشاری آن ارتباط مستقیم وجود دارد. در روابط تجربی پیشنهادی سهم های هر یک از فازها و نرمی سیمان توسط ضرایبی ارائه گردیده است. با معلوم بودن فازها و نرمی سیمان می توان با دقت قابل قبولی مقاومت فشاری سیمان را بدست آورد.

واژه های کلیدی سیمان پرتلند، مقاومت فشاری، فازهای سیمان، نرمی سیمان، رابطه Bogue.

Experimental Relationship Between Compressive Strength of Portland Cement with it's Phases and Fineness

M. B. Mehdizadeh

S. Dilmaghani

Abstract In this paper the relation of compressive strength of portland cement at 28 days with it's phases and fineness in completing of the Bogue's experimental formula have been contemplated. The laboratory results indicate that there is a direct relationship between phases and fineness of the cement with it's compressive strength. In the proposed experimental formulas, the portion of each cement phase and it's fineness have been given by coefficients. For any given value of the phases and fineness of cement, the compressive strength could be obtained with acceptable precision.

Key Words Portland Cement, Compressive Strength, Cement Phases, Cement Fineness, Bogue Relationship.

* نسخه اولیه مقاله در تاریخ ۸۰/۱۲/۲۲ و نسخه نهایی آن در تاریخ ۸۱/۸/۲۷ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) مربی مرکز آموزش عالی فنی تبریز

(۲) استاد گروه عمران، دانشکده فنی، دانشگاه تبریز

مقدمه

پژوهش تجربی حاضر در باره ارتباط دادن فازهای سیمان و نرمی آن با مقاومت فشاری سیمان می‌باشد. با توجه به کاربردهای گسترده سیمان در صنعت ساخت و ساز، بهبود خواص سیمان و کاهش مصرف انرژی در تولید آن مورد توجه پژوهشگران و مراکز تحقیقاتی معتبر دنیا می‌باشد.

از آغاز تولید انبوه سیمان و به کارگیری آن در سازه‌های بتنی، همواره کوشش شده است در ترکیبات، پخت و مصرف آن چنان تغییراتی ایجاد شود که با حداقل انرژی بتوان به مقاومت فشاری مطلوب دست یافت.

مطالعات تجربی گوناگونی چه بر روی مواد خام سیمان و چه بر روی کلینگر و سیمان نرم شده آماده مصرف صورت گرفته است. به طور متعارف رابطه معروف Bogue که ارتباط تجربی بین فازهای سیمان و مقاومت فشاری آن را پیشنهاد کرده است، مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱].

ویژگی برجسته کار حاضر افزون بر تحقیق درصدهای مؤثر فازهای سیمان، در نظر گرفتن نرمی سیمان به عنوان اثربخش مهمی در مقاومت فشاری و نیز، دخالت دادن آن در رابطه معروف Bogue می‌باشد (تکمیل رابطه Bogue).

ترکیبات اصلی سیمان پرتلند

اجزای اصلی سیمان که اکسیدهای کلسیم، سیلیسیم، آلومینیوم و آهن می‌باشند در کوره‌های پخت سیمان به صورت خمیری در می‌آیند. با ترکیب اکسیدهای فوق با یکدیگر ترکیبات چند اکسیدی که کانی‌ها یا فازهای سیمان نامیده می‌شوند، بوجود می‌آیند.

فازهای سیمان پرتلند دارای ترکیبات عمومی زیر می‌باشند: تری کلسیم سیلیکات یا آلایت ($3CaO \cdot SiO_2$) با علامت اختصاری C_3S

دی کلسیم سیلیکات یا بلیت ($2CaO \cdot SiO_2$) با علامت اختصاری C_2S

تری کلسیم آلومینات ($3CaO \cdot Al_2O_3$) با علامت اختصاری C_3A

تتراکلسیم آلومینوفریٹ ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$) با علامت اختصاری C_4AF

افزون بر فازهای اصلی یاد شده ترکیبات دیگری همچون اکسیدهای پتاسیم، سدیم، کلسیم، منیزیم، منگنز و برخی اکسیدهای دیگر نیز به مقدار جزئی وجود دارند که در شبکه تبلور کانی‌ها جای گرفته‌اند.

فاز آلایت (C_3S) که سهم بیشتری نسبت به فازهای دیگر دارد مستقیماً بر روی مقاومت سیمان اثر دلدارد. بیشتر خاصیت چسبندگی سیمان به این فاز مربوط می‌شود.

هرچند فاز بلیت (C_2S) به صورت خالص در سیمان وجود ندارد بلکه با مقادیری از سایر اکسیدها همراه می‌باشد، در شروع افزایش مقاومت آهسته‌ای داشته و در درازمدت مقاومتی تقریباً برابر مقاومت آلایت به دست می‌آورد.

فاز تری کلسیم آلومینات (C_3A) نیز با عناصر خارجی همراه است. بطور معمول، اکسیدهای سدیم و پتاسیم می‌توانند تا حد ۵ درصد وزنی در این فاز جای گیرند. این آلومینات با آب میل ترکیبی زیادی دارد و گیرش سریع انجام می‌دهد. برای تنظیم گیرش و جلوگیری از گیرش سریع سیمان، گرمای هیدراتاسیون این آلومینات بسیار زیاد است و وجود آن در سیمان به همراه آلایت و بلیت باعث افزایش مقاومت اولیه سیمان می‌گردد.

فاز تتراکلسیم آلومینوفریٹ (C_4AF) با آب میل ترکیبی کمی داشته و در سیمان نقش هیدرولیکی چندانی ندارد. این فاز عامل تعیین رنگ سیمان می‌باشد [۱، ۳، ۴، ۷، ۹، ۱۰، ۱۱].

روش انجام آزمایش‌ها

آزمایش‌ها مطابق با آیین‌نامه‌های استاندارد ایران به شرح زیر صورت گرفته‌اند:

روش تجزیه شیمیایی کامل. مطابق آیین‌نامه‌های استاندارد ایران [6] بیش از ۹۰ نمونه از سه نوع سیمان (سیمان نوع ۲ کارخانه سیمان صوفیان، سیمان‌های نوع ۲ و نوع ۵ کارخانه سیمان تهران) تجزیه شیمیایی گردیده و مقادیر MgO ، CaO ، Fe_2O_3 ، Al_2O_3 ، SiO_2 ، SO_3 آهک آزاد و اکسیدهای فلیایی (K_2O و Na_2O_2) آنها بدست آمدند. از این مقادیر در محاسبه فازهای سیمان پرتلند استفاده گردید.

تجزیه و آنالیز با استفاده از پرتو ایکس. هنگامی که پرتو ایکس بر جسمی تابانده می‌شود بخش عمده آن از جسم عبور کرده و بخش کمی از پرتو ایکس تحت زاویه معینی که بستگی به جنس جسم دارد، منعکس می‌شود. بنابراین، وقتی پرتو ایکس بر عناصر گوناگونی می‌تابد زاویه اشعه بازتابیده متفاوت خواهد بود. با استفاده از این فن نمونه‌هایی را به صورت قرص درست کرده و در دستگاه پرتو ایکس که بدین منظور طراحی و ساخته شده است، قرار می‌دهند. درصد ترکیبات سیمان توسط کامپیوتری که به دستگاه متصل است نشان داده می‌شود. دانه‌بندی نمونه مورد آزمایش باید بسیار ریز و یکنواخت باشد زیرا در صورت درشت دانه بودن نمونه، پرتو بازتابیده از نمونه در خود نمونه جذب شده و نتایج بدست آمده دقیق نخواهند بود. به همین دلیل حتی نمونه‌های پودر شده را مجدداً برای یک زمان معین دیگر آسیا می‌نمایند. در مورد بعضی نمونه‌های سیمان به علت سختی زیاد، علیرغم آسیا کردن نمونه، دانه‌بندی مناسبی بدست نمی‌آید. این نمونه‌ها را باید توسط کمک ذوب‌ها، خمیر نموده و از

آن قرص ساخت. در تمام موارد، تهیه قرص با ذوب کردن نمونه نتایج دقیق‌تری بدست می‌دهد. باید توجه داشت هر روشی که برای ساخت نمونه‌ها انتخاب شود برای نمونه‌های کالیبراسیون و نمونه‌های مجهول یکسان باشد. به عبارت دیگر، دقت مقادیر بدست آمده برای یک بلور با روش پرتو ایکس، به مقدار زیادی به شدت خطوط پرتو ایکس و کالیبراسیون دقیق آن بلور بستگی دارد. مقادیر بلورها را می‌توان مستقیماً از اعداد پرتو ایکس و یا از ترکیب اعداد پرتو ایکس با آنالیزهای شیمیایی اکسیدهای سیمان بدست آورد. اینها به ترتیب به نامهای روش پرتو ایکس و روش ترکیبی نامیده می‌شوند. روش ترکیبی معتبرتر می‌باشد [12,9,8,7].

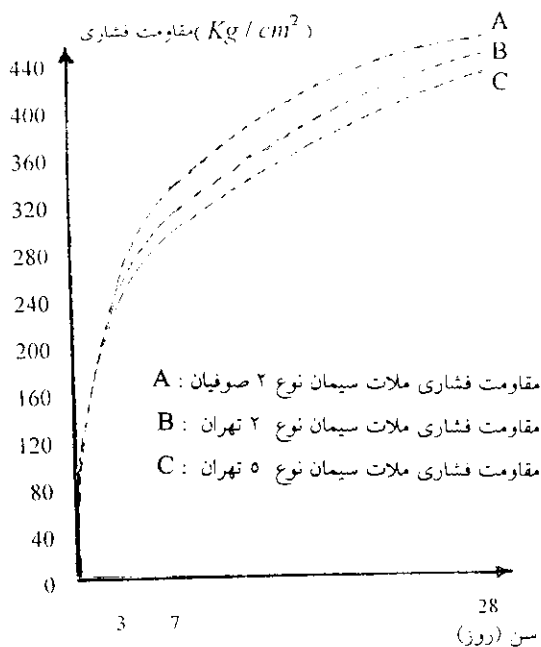
آزمایش نرمی سیمان. افزایش نرمی باعث هیدراتاسیون سریع سیمان گشته و مقاومت‌های اولیه سیمان را افزایش می‌دهد. افزایش نرمی به کم شدن انبساط نیز کمک زیادی می‌نماید به طوری که هرچه سیمان نرم‌تر گردد ذرات آهک آزاد در آن پراکنده‌تر و ریزتر خواهد شد. در این صورت نه تنها انبساط کمتر می‌شود بلکه تغییر شکلی که به همراه انبساط است منظم‌تر می‌گردد. همچنین، واکنش‌های پخت مواد خام نه تنها تحت تأثیر طبیعت معدنی مواد اولیه است بلکه به نرمی مواد و آنالیز شیمیایی و شرایط فیزیکی آن نیز بستگی دارد. به عبارت دیگر، ذرات درشت در شرایط پخت در کوره دوار کاملاً وارد واکنش نمی‌شوند.

سرعت واکنش شیمیایی آب و سیمان به ریزی سیمان مربوط است و از این‌رو، برای هیدراتاسیون سریع و افزایش مقاومت سریع، سیمانی با ریزی زیاد لازم است. در مقابل باید هزینه آسیا کردن دانه‌ها برای دستیابی به ریزی زیاد و اثراتی را که سیمان‌های ریز بر روی کارائی بتن تازه، خواص درازمدت و میزان گچ مورد نیاز می‌گذارد، را در نظر داشت. در ضمن، اگر

۳، ۷ و ۲۸ روزه در محیط آزمایشگاه در داخل آب نگهداری شده‌اند. آزمایش مقاومت فشاری با دستگاه بتن شکن برقی که سرعت آن برای وارد کردن فشار به نمونه در هر ثانیه بطور متوسط ۱۵ کیلوگرم بر سانتیمتر مربع بود، صورت گرفته است.

نوع سیمان‌های مورد آزمایش و محل آزمایش نمونه‌ها

آزمایش‌ها بر روی سه نوع سیمان (سیمان نوع ۲ کارخانه سیمان صوفیان - سیمان نوع ۲ کارخانه سیمان تهران - سیمان نوع ۵ کارخانه سیمان تهران) صورت گرفته است. آزمایش‌های مربوط به سیمان نوع ۲ صوفیان در کارخانه سیمان صوفیان و بقیه آزمایش‌ها در کارخانه سیمان تهران انجام شده است. در هر نوع سیمان تعداد آزمایش‌ها حدود ۳۰ مورد بوده و سعی شده خطاهای آزمایشگاهی به حداقل برسد.



شکل ۱ تغییرات مقاومت فشاری انواع سیمان‌های مورد آزمایش در سینین مختلف

سیمان به روش تر تولید گردد، میزان آب مورد لزوم به شدت افزایش خواهد یافت.

روش‌های مختلفی برای تعیین نرمی سیمان وجود دارد که آزمایش بلین (Blaine) از جمله آنها است. در بیشتر کارخانجات سیمان از این روش استفاده می‌شود. در کار تجربی حاضر نیز از آزمایش بلین استفاده شده است. در این آزمایش حجم معینی از هوا در یک فشار متوسط به آزمونه سیمان وارد شده و از آن عبور داده می‌شود، زمان لازم برای عبور این هوا را اندازه‌گیری کرده و نرمی دانه‌های سیمان را از فرمول تجربی $S = \sqrt{t}$ تعیین می‌نمایند [۱۲، ۱۱، ۱۰، ۵، ۴، ۳، ۱].

آزمایش مقاومت فشاری سیمان‌ها. برای تعیین مقاومت فشاری سیمان آزمایش فشار بر روی خمیر خالص سیمان انجام نمی‌شود بلکه بر روی ملاتی که با اختلاط ماسه به آن بدست آمده است، انجام می‌گیرد. برای امکان مقایسه نتایج این آزمایش‌ها باید مقدار سیمان در ملات مزبور معین و نوع ماسه استاندارد باشد [۲]. در پژوهش حاضر ماسه استاندارد که ماسه‌ای است طبیعی، مدور و سیلیسی (درصد اکسید سیلیسیم در آنالیز شیمیایی آن بیش از ۹۸ می‌باشد) استفاده شده و با قالب‌های معین و استاندارد و تحت شرایط کنترل شده‌ای آزمونه‌های ملات سیمان ساخته شده و مقاومت آنها تعیین گردیده است.

در ملات‌های ساخته شده، ترکیب وزنی مصالح عبارت است از: یک قسمت سیمان، سه قسمت ماسه کاملاً خشک و نصف قسمت آب آشامیدنی. (نسبت آب به سیمان مساوی ۰/۵)، در نظر گرفته شده است. آزمایش‌ها در محیطی به دمای 20 ± 2 درجه سانتیگراد و با رطوبت هوای نسبی حدود ۶۵ درصد و با استفاده از مخلوط کن‌های خودکار انجام شده است.

آزمونه‌ها پس از ساخت به مدت ۲۴ ساعت در محفظه‌هایی به دمای 20 ± 2 درجه سانتیگراد و رطوبت نسبی حداقل ۹۰ درصد نگهداری شده‌اند. پس از مدت فوق قالب‌ها باز و نمونه‌ها تا انجام آزمایش‌های

محاسبه شده برای هر سه نوع سیمان مورد آزمایش آورده شده است [۱۲].

فازهای سیمان براساس کار Bogue مطابق معادلات زیر محاسبه گردیده‌اند. نشانه‌های داخل پرانتزها معرف درصد اکسید معین در کل وزن سیمان می‌باشند [۱].

$$C_3S = 4/07(CaO) - 7/60(SiO_2) - 6/72(Al_2O_3)$$

$$- 1/43(Fe_2O_3) - 2/85(SO_3)$$

$$C_2S = 2/87(SiO_2) - 0/75(3CaO.SiO_2)$$

$$C_3A = 2/65(Al_2O_3) - 1/69(Fe_2O_3)$$

$$C_4AF = 3/04(Fe_2O_3)$$

ارائه یک رابطه تجربی بین فازها و نرمی سیمان با مقاومت فشاری سیمان سبب تولید سیمان با کیفیت عالی و حداقل انرژی خواهد شد. به عبارت دیگر اگر بتوان از ترکیبات شیمیایی سیمان، مقاومت فشاری ۲۸ روزه آن را تعیین نمود اجزای تشکیل دهنده سیمان را به نحوی می‌توان تغییر داد که به مقاومت فشاری مناسبی رسید. آقای Bogue برای اولین بار برای تعیین مقاومت فشاری سیمان از روی ترکیبات شیمیایی آن فرمول زیر را به صورت تجربی ارائه کرده است:

$$R_{28} = K_1 C_3S + K_2 C_2S + K_3 C_3A + K_4 C_4AF$$

که در آن K_1, K_2, K_3, K_4 ضرایبی هستند که به ترتیب برابرند با ۲۹۰، ۵۳، ۵۶۳ و ۲۶۴ [۲].

چنانکه ملاحظه می‌شود در این فرمول به پارامترهای فیزیکی سیمان اشاره‌ای نشده است. با استفاده از نتایج پژوهش انجام یافته به وسیله نویسندگان، برای هر سه نوع سیمان رابطه کلی زیر را می‌توان ارائه نمود:

$$R_{28} = \frac{aC_3S + bC_2S + cC_3A + dC_4AF}{C_3S + C_2S + C_3A + C_4AF} + eB.$$

نتایج آزمایش‌ها و بحث در مورد آنها

برای هر نوع سیمان، سه دسته آزمایش صورت گرفته است:

دسته اول مطالعه ترکیبات شیمیایی به منظور بدست آوردن اجزای اصلی و فازهای سیمان از طریق

تجزیه شیمیایی مستقیم و توسط پرتو ایکس

دسته دوم مطالعه نرمی سیمان از طریق دستگاه بلین

دسته سوم انجام آزمایش‌های مقاومت فشاری

مقاومت فشاری ملات سیمان با گذشت زمان افزایش می‌یابد. آهنگ سخت شدن برای هر نوع سیمانی با زمان تغییر می‌نماید. این تغییر در سنین تا ۲۸ روز معمولاً به صورت لگاریتمی است. در سنین بالاتر آهنگ تغییرات سخت شدن کند می‌باشد.

آهنگ سخت شدن ملات سیمان برای طراح و سازنده بتنی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. از این رو، برای هر نوع سیمان مورد بررسی، تغییرات مقاومت فشاری نسبت به سن ملات آزمایش گردیده و در شکل (۱) آورده شده است.

چنانکه از شکل یادشده پیداست مقاومت فشاری سه نوع سیمان پرتلند با هم یکسان نیست. علل آن را می‌توان در تغییرات ترکیبات شیمیایی و خواص فیزیکی آنها جستجو کرد. نشان دادن چگونگی ارتباط مقاومت سیمان با این پارامترها هدف این مقاله می‌باشد.

عوامل عمده شیمیایی مؤثر بر روی مقاومت فشاری سیمان مقدار فازهای C_3S ، C_2S ، C_3S و C_4AF و از جنبه‌های فیزیکی نیز عامل مؤثر نرمی سیمان می‌باشد که در این پژوهش تأثیر آنها بر روی مقاومت سیمان بررسی شده است.

در جدول‌های (۱)، (۲) و (۳) نتایج آزمایش‌های تجزیه شیمیایی برای بدست آوردن مقادیر اجزای اصلی سیمان و همچنین، نتایج آزمایش‌های نرمی و مقاومت فشاری ۲۸ روزه سیمان به همراه مقادیر فازهای

جدول ۱ نتایج آزمایش‌های مربوط به سیمان نوع ۲ تهران

نوع سیمان	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	C ₃ S %	C ₂ S %	C ₃ A %	C ₄ AF %	بلین cm ² /gr	مقاومت فشاری ۲۸ روزه سیمان kg/cm ²
T _۲	۲۱/۳۷	۴/۶۶	۳/۹۷	۶۱/۹۵	۴۸	۲۵/۱	۵/۶	۱۲/۱	۲۸۴۱	۴۲۸
T _۲	۲۱/۴۳	۴/۶۶	۳/۸۸	۶۲/۱۴	۴۷/۸	۲۵/۵	۵/۸	۱۱/۸	۲۹۶۲	۴۳۸
T _۲	۲۲/۱۳	۴/۸۸	۴/۰۷	۶۲/۵۱	۴۱/۹	۳۱/۹	۶/۱	۱۲/۴	۲۸۷۴	۴۱۵
T _۲	۲۱/۲۵	۴/۸۲	۴/۰۲	۶۱/۹۳	۴۷/۶	۲۵/۱	۶/۰	۱۲/۲	۲۸۱۱	۴۲۰
T _۲	۲۱/۹۱	۴/۷۲	۳/۸۰	۶۲/۸۸	۴۷/۴	۲۷/۱	۶/۱	۱۱/۶	۳۰۲۱	۴۳۷
T _۲	۲۱/۰۶	۴/۶۰	۳/۷۱	۶۱/۸۶	۴۷/۱	۲۴/۹	۵/۹	۱۱/۳	۳۱۶۵	۴۲۵
T _۲	۲۱/۰۶	۴/۶۰	۳/۷۱	۶۱/۸۶	۴۷/۱	۲۴/۹	۵/۹	۱۱/۲	۳۰۲۱	۴۱۵
T _۲	۲۱/۹۵	۴/۸۴	۳/۸۵	۶۲/۷۲	۴۵/۴	۲۸/۸	۶/۳	۱۱/۷	۲۹۶۲	۴۰۷
T _۲	۲۱/۵۱	۴/۶۹	۳/۸۱	۶۲/۳۰	۴۳	۲۹/۵	۳/۶	۱۱/۶	۳۰۲۱	۴۲۱
T _۲	۲۱/۹۵	۴/۸۴	۳/۸۵	۶۲/۰۶	۵۲/۲	۲۱/۳	۵/۶	۱۱/۲	۲۹۳۳	۴۳۳
T _۲	۲۱/۵۱	۴/۶۹	۳/۷۸	۶۲/۳۹	۴۹/۶	۲۴/۳	۶/۰	۱۱/۵	۳۲۳۰	۴۳۱
T _۲	۲۱/۸۰	۴/۷۵	۳/۷۶	۶۲/۲۰	۴۵/۹	۲۷/۹	۶/۲	۱۱/۴	۲۹۳۳	۴۲۵
T _۲	۲۱/۸۳	۴/۶۴	۳/۷۶	۶۱/۸۷	۴۴	۲۹/۱	۶/۳	۱۱/۴	۳۱۰۹	۴۱۸
T _۲	۲۱/۸۳	۴/۶۴	۳/۷۵	۶۲/۶۶	۴۷/۳	۲۷	۶	۱۱/۴	۲۸۷۴	۴۱۰
T _۲	۲۲/۲۱	۴/۷۷	۳/۷۶	۶۲/۸۱	۴۳/۸	۳۰/۷	۶/۳	۱۱/۴	۳۰۲۱	۴۰۶
T _۲	۲۱/۹۱	۴/۸۷	۳/۷۲	۶۲/۸۴	۴۶/۴	۲۷/۹	۶/۶	۱۱/۳	۲۸۱۱	۴۱۲
T _۲	۲۱/۸۵	۴/۸۸	۳/۷۳	۶۲/۷۱	۴۶/۱	۲۸	۶/۶	۱۱/۳	۳۰۸۰	۴۲۷
T _۲	۲۲/۰۷	۴/۸۹	۳/۷۹	۶۲/۸۰	۴۴/۵	۲۹/۸	۶/۶	۱۱/۵	۲۷۶۵	۴۲۵
T _۲	۲۱/۶۸	۴/۸۱	۳/۷۸	۶۲/۵۷	۴۸	۲۶	۶/۳	۱۱/۵	۲۷۶۵	۴۱۸
T _۲	۲۱/۶۵	۵/۰۱	۳/۸۹	۶۲/۵۱	۴۴/۸	۲۷/۴	۶/۷	۱۱/۸	۲۸۱۱	۴۱۲
T _۲	۲۱/۳۱	۴/۶۲	۳/۷۶	۶۲/۳۴	۴۹/۸	۲۳/۶	۵/۷	۱۱/۷	۲۸۷۴	۴۲۵
T _۲	۲۱/۶۵	۵/۰۱	۳/۸۹	۶۲/۵۱	۴۴/۸	۲۸/۴	۶/۲	۱۱/۸	۲۹۰۴	۴۲۱
T _۲	۲۲/۰۹	۴/۷۴	۳/۸۴	۶۲/۸۷	۴۵/۴	۲۹/۲	۶/۱	۱۱/۷	۲۷۱۵	۴۱۲
میانگین	۲۱/۶۷	۴/۷۵	۳/۸۲	۶۲/۴۰	۴۶/۳۲	۲۷/۲۸	۶/۱۴	۱۱/۶۴	۲۹۲۶	۴۲۰/۴
انحراف معیار	۰/۳۱	۰/۱۲	۰/۱۰	۰/۳۴	۲/۲۳	۲/۳۳	۰/۲۹	۰/۳۵	۱۲۹/۳	۸/۷۵
واریانس	۰/۰۹	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۱۲	۴/۹۷	۵/۴۳	۰/۰۸	۰/۱۲	۱۶۷۱۸	۷۶/۵۶

جدول ۲ نتایج آزمایش‌های مربوط به سیمان نوع ۲ صوفیان

نوع سیمان	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	C ₃ S %	C ₂ S %	C ₃ A %	C ₄ AF %	بلین cm ² /gr	مقاومت فشاری ۲۸ روزه سیمان kg/cm ²
T _۱	۲۳/۱	۴/۲۳	۳/۸۶	۶۳/۶۲	۴۷/۷۲	۳۱/۵۳	۴/۷۲	۱۲	۲۸۷۲	۴۲۷
T _۲	۲۲	۴/۴۳	۴/۸۵	۶۲/۹۱	۵۲/۳۶	۲۴/۷۹	۵/۳۲	۱۱/۹۷	۲۹۰۳	۴۲۹
T _۳	۲۲/۶	۴/۱۷	۳/۹۲	۶۳/۰۱	۴۸/۶۹	۲۹/۵۳	۴/۵۱	۱۲/۱۷	۳۱۲۸	۴۳۶
T _۴	۲۱/۷	۴/۰۸	۳/۸۱	۶۳/۲۵	۵۸/۳۴	۱۹/۵۶	۴/۴۴	۱۱/۸۳	۳۱۶۷	۴۵۴
T _۵	۲۲/۷	۴/۱۶	۴/۰۷	۶۳/۳۳	۴۹/۷۱	۲۸/۹۸	۴/۲۳	۱۲/۶۳	۳۰۴۸	۴۴۰
T _۶	۲۲/۶	۴/۰۷	۳/۹۳	۶۳/۱۳	۵۱/۰۴	۲۷/۷۲	۴/۲۲	۱۲/۲۱	۳۱۵۷	۴۲۲
T _۷	۲۱/۸	۴/۶۹	۳/۷۴	۶۳/۱۳	۵۱/۹۴	۲۴/۸۵	۶/۲۱	۱۱/۶۲	۳۱۹۶	۴۳۲
T _۸	۲۱/۵	۴/۴۴	۳/۴۶	۶۳/۰۶	۵۷/۱۸	۱۹/۸۷	۶/۰۳	۱۰/۷۴	۳۴۷۳	۴۵۷
T _۹	۲۲/۲۲	۴/۳۰	۳/۸۰	۶۳/۵۰	۵۸/۰۷	۲۰/۳۰	۵/۲۵	۱۰/۹۴	۳۲۹۱	۴۴۴
T _{۱۰}	۲۲/۲	۴/۳۰	۳/۸۰	۶۳/۳۰	۵۳/۱۶	۲۴/۹۳	۵/۰۶	۱۱/۸۰	۲۹۶۰	۴۲۴
T _{۱۱}	۲۲/۹	۴/۰۷	۳/۶۵	۶۳/۹۳	۵۲/۳۱	۲۷/۵۶	۴/۶۹	۱۱/۳۴	۲۸۳۹	۴۲۱
T _{۱۲}	۲۲/۹	۴/۲۲	۳/۵۵	۶۳/۹۸	۵۱/۳۴	۲۸/۳۷	۵/۲۸	۱۱/۰۱	۲۷۸۴	۴۲۷
T _{۱۳}	۲۱/۶	۴/۵۲	۳/۵۰	۶۲/۹۱	۵۶/۰۷	۲۰/۸۱	۶/۱۷	۱۰/۸۸	۲۸۱۷	۴۴۸
T _{۱۴}	۲۲/۷	۴/۴۲	۳/۳۳	۶۳/۴۳	۴۹/۷۷	۲۸/۸۷	۶/۲۲	۱۰/۳۳	۲۹۶۶	۴۴۲
T _{۱۵}	۲۱/۸	۴/۲۳	۳/۴۰	۶۳/۶۸	۵۸/۱۶	۲۰/۰۳	۵/۵۸	۱۰/۵۵	۳۳۵۶	۴۵۱
T _{۱۶}	۲۱/۸	۴/۲۰	۳/۵۲	۶۳/۴۲	۵۶/۳۹	۲۱/۲۴	۵/۲۹	۱۰/۹۶	۳۱۸۶	۴۴۸
T _{۱۷}	۲۱/۸	۴/۴۴	۳/۹۳	۶۳/۵۵	۵۵/۳۲	۲۱/۹۶	۵/۲۲	۱۲/۲۱	۳۰۵۸	۴۳۹
T _{۱۸}	۲۱/۹	۴/۳۱	۳/۸۴	۶۳/۶۵	۵۵/۷۱	۲۲/۰۹	۵/۰۳	۱۱/۹۱	۳۰۵۸	۴۴۳
T _{۱۹}	۲۲	۴/۱۸	۳/۷۴	۶۳/۸۲	۵۶/۵۷	۲۱/۸۳	۴/۸۳	۱۱/۶۳	۳۱۶۷	۴۴۶
T _{۲۰}	۲۲/۲	۴/۱۱	۳/۸۰	۶۳/۹۵	۵۶/۹۱	۲۲/۶۱	۴/۵۵	۱۱/۷۹	۳۰۶۸	۴۳۳
T _{۲۱}	۲۲/۲	۴/۳۵	۳/۸۴	۶۴/۱۴	۵۵/۰۴	۲۳/۴۸	۵/۱۳	۱۱/۹۴	۲۹۶۰	۴۳۸
T _{۲۲}	۲۲/۲	۴/۳۲	۳/۹۲	۶۴/۴۸	۵۵/۹۹	۲۲/۷۵	۴/۹۰	۱۲/۱۹	۳۳۱۰	۴۴۷
T _{۲۳}	۲۱/۷	۴/۶۳	۳/۸۵	۶۳/۵۱	۵۴/۴۲	۲۲/۵۸	۵/۸۶	۱۱/۹۷	۲۸۸۲	۴۳۳
T _{۲۴}	۲۱/۸	۴/۷۵	۳/۸۵	۶۳/۴۲	۵۲/۷۲	۲۴/۱۸	۶/۱۹	۱۱/۹۶	۲۸۳۹	۴۳۶
T _{۲۵}	۲۲	۴/۷۰	۴/۰۰	۶۴/۲۴	۵۵/۰۸	۲۲/۸۳	۵/۸۱	۱۲/۴۱	۲۹۴۶	۴۴۲
T _{۲۶}	۲۳	۴/۶۰	۳/۸۷	۶۳/۷۹	۴۶/۷۰	۳۲/۱۴	۵/۷۴	۱۲/۰۲	۲۹۶۶	۴۲۲
T _{۲۷}	۲۲/۶	۴/۹۷	۳/۸۰	۶۳/۷۵	۴۶/۳	۳۱/۴۰	۶/۸۸	۱۱/۷۹	۲۸۰۶	۴۲۷
T _{۲۸}	۲۲/۸	۴/۶۳	۳/۷۱	۶۴/۳۲	۵۰/۰۱	۲۸/۹۱	۶/۱۰	۱۱/۵۴	۲۹۳۵	۴۲۶
میانگین	۲۲/۲۱	۴/۳۷	۳/۷۵	۶۳/۵۷	۵۳/۲۹	۲۴/۸۵	۵/۳۳	۱۱/۶۴	۳۰۳۷	۴۳۷۵
انحراف معیار	۰/۴۶	۰/۲۳	۰/۱۸	۰/۴۱	۳/۴۳	۳/۷۷	۰/۶۷	۰/۵۸	۱۷۷۵	۱۰/۲۳
واریانس	۰/۲۱	۰/۰۵	۰/۰۳	۰/۱۷	۱۱/۷۶	۱۴/۲۱	۰/۴۵	۰/۳۴	۳۱۱۵۲	۱۰۴/۶۵

جدول ۳ نتایج آزمایش‌های مربوط به سیمان نوع ۵ تهران

نوع سیمان	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	C ₃ S %	C ₂ S %	C ₃ A %	C ₄ AF %	بلین cm ² /gr	مقاومت فشاری ۲۸ روزه سیمان kg/cm ²
T _۵	۲۲/۲۹	۴/۲۹	۴/۹۸	۶۲/۶۶	۴۷/۵	۲۸/۲	۲/۹	۱۵/۱	۲۶۹۸	۴۱۱
T _۵	۲۱/۳	۴/۲۶	۴/۸۲	۶۲/۳۵	۵۱/۶	۲۲/۲	۳/۱	۱۴/۶	۲۷۴۹	۴۲۷
T _۵	۲۱/۹۸	۴/۱۵	۴/۷۶	۶۳/۱۵	۴۹/۶	۲۵/۷	۳/۰	۱۴/۵	۲۹۰۴	۴۲۰
T _۵	۲۲/۰۹	۴	۴/۵۷	۶۳/۰۲	۵۰/۴	۲۵/۴	۲/۸	۱۳/۹	۲۶۱۵	۴۱۰
T _۵	۲۲/۲۳	۳/۲۷	۵/۱۴	۶۳/۳۹	۵۴/۷	۲۲/۶	۰/۰	۱۵/۶	۲۸۴۱	۴۲۱
T _۵	۲۱/۹۲	۳/۸۷	۴/۹۰	۶۳/۴۶	۵۴	۲۲/۲	۲	۱۴/۹	۲۹۰۴	۴۳۱
T _۵	۲۲/۶۱	۴	۴/۱۵	۶۳/۶۹	۴۹/۳	۲۷/۷	۳/۱	۱۳/۵	۱۵/۲۷	۴۱۲
T _۵	۲۲	۳/۳۸	۴/۸۷	۶۳/۳۹	۵۲/۹	۲۳/۳	۱/۹	۱۴/۸	۲۸۱۱	۴۱۳
T _۵	۲۱/۱۹	۳/۶۴	۴/۹۳	۶۲/۸۵	۵۸/۹	۱۶/۴	۱/۳	۱۵	۲۷۴۹	۴۴۳
T _۵	۲۱/۹۵	۳/۶	۴/۵۲	۶۳/۴۷	۵۶	۲۰/۸	۱/۹	۱۳/۷	۲۶۱۵	۴۲۳
T _۵	۲۲	۴/۱۱	۴/۹۷	۶۳/۵	۵۲/۲	۲۳/۸	۲/۵	۱۵/۱	۲۸۱۵	۴۲۵
T _۵	۲۲/۴	۳/۷۱	۴/۴۱	۶۴/۱	۵۵	۲۲/۸	۲/۴	۱۳/۴	۲۶۱۵	۴۳۰
T _۵	۲۱/۳۱	۴/۲۵	۴/۶	۶۲/۶۶	۵۳/۴	۲۰/۹	۳/۵	۱۳/۹	۲۹۰۴	۴۳۷
T _۵	۲۲/۶۹	۴/۳۹	۴/۸۶	۶۲/۶۹	۴۱/۲	۳۴/۱	۳/۴	۱۴/۸	۳۰۲۱	۳۸۴
T _۵	۲۲/۰۸	۳/۸۵	۴/۸۳	۶۳/۲۷	۵۱/۴	۲۴/۶	۲/۰	۱۴/۷	۱۵/۲۶	۴۲۰
T _۵	۲۱/۹۴	۳/۹۷	۴/۶۷	۶۳/۰۷	۴۹/۶	۲۵/۶	۲/۵	۴/۵	۳۱۰۹	۴۱۸
T _۵	۲۱/۳۷	۳/۷۳	۴/۸۵	۶۲/۵۳	۵۴/۸	۲۰/۰	۱/۷	۱۴/۷	۲۴۴۳	۴۳۳
T _۵	۲۱/۵۹	۳/۷۹	۴/۷۴	۶۲/۶۶	۵۳/۳	۲۱/۸	۲/۰	۱۴/۴	۲۸۲۴	۴۲۲
T _۵	۲۱/۵۱	۳/۸۳	۴/۷۶	۶۲/۶۰	۵۴/۱	۲۰/۹	۲/۱	۱۴/۵	۲۶۱۵	۴۳۲
T _۵	۲۱/۶۸	۳/۷۶	۴/۴۳	۶۲/۲۷	۵۱/۳	۲۳/۵	۲/۵	۱۳/۵	۲۶۴۸	۴۱۸
T _۵	۲۱/۸۶	۳/۷۲	۴/۹۲	۶۲/۴۰	۵۰/۲	۲۴/۹	۱/۵	۱۴/۹	۲۷۷۸	۴۱۲
T _۵	۲۱/۸۴	۳/۶۳	۴/۸۶	۶۳/۱۶	۵۴/۵	۲۱/۶	۱/۴	۱۴/۸	۲۴۸۰	۴۲۳
T _۵	۲۲	۳/۵۹	۴/۹۲	۶۳/۰۹	۵۱/۴	۲۴/۴	۱/۲	۱۴/۹	۱۱/۲۸	۴۲۰
T _۵	۲۱/۹۹	۳/۸۱	۴/۸۰	۶۳/۳۳	۵۲/۹	۲۳/۲	۲/۰	۴/۶	۲۹۶۲	۴۳۰
T _۵	۲۱/۴۴	۴	۴/۸۰	۶۲/۴۶	۵۲/۰	۲۲/۳	۲/۵	۱۴/۶	۲۸۴۱	۴۳۶
T _۵	۲۲/۲۲	۳/۸۶	۴/۷۳	۶۳/۰	۵۰/۲	۲۵/۹	۲/۳	۱۴/۴	۲۹۰۴	۴۲۴
T _۵	۲۲/۰۹	۳۳/۵۹	۴/۶۲	۶۳/۵۶	۵۵/۶	۲۱/۵	۱/۷	۱۴/۰	۲۷۱۵	۴۲۸
T _۵	۲۲/۴	۴/۰۳	۴/۹۲	۶۲/۹۸	۴۷	۲۸/۹	۲/۴	۱۵	۲۸۴۱	۴۱۲
T _۵	۲۲/۲۲	۳/۹۷	۴/۹۶	۶۳/۳۲	۵۰	۲۶/۱	۲/۱	۱۵/۱	۲۷۵۰	۴۰۹
میانگین	۲۱/۹۴	۳/۶۶	۴/۷۸	۶۳/۰۵	۵۱/۹	۲۳/۸۴	۲/۲۰	۱۴/۵۳	۲۶۶۹	۴۲۱/۵
انحراف معیار	۰/۳۸	۰/۲۶	۰/۱۸	۰/۴۴	۳/۳۰	۳/۲۶	۰/۷۳	۰/۵۴	۱۵۰	۱۱/۲۴
واریانس	۰/۱۴	۰/۰۷	۰/۰۳	۰/۱۹	۱۰/۸۹	۱۰/۶۳	۰/۵۳	۰/۲۹	۲۲۵۰۰	۱۲۶/۳۴

که در آن:

 R_{28} : مقاومت فشاری ۲۸ روزه سیمان

C_4AF, C_3A, C_2S, C_3S : فازهای چهارگانه سیمان
بر حسب درصد

B: نشان دهنده نرمی سیمان بر حسب cm^2/gr که توسط دستگاه بلین اندازه گیری می شود.

فرمول (۱) از دو قسمت تشکیل گردیده است: قسمت اول در برگیرنده مشخصات شیمیایی سیمان می باشد در حالی که قسمت دوم اثر نرمی سیمان را نشان می دهد. W_1 و W_2 ضرایبی هستند که برای هر سه نوع سیمان متفاوت بوده و حدود آنها در جدول (۴) آورده شده است. با جایگذاری حد وسط حدود مندرج در جدول فوق فرمول های (۲)، (۳)، (۴-۱) و (۴-۲) به شرح زیر بدست می آید:

برای سیمان نوع ۲ تهران:

$$R_{28} = \frac{475 C_3S + 114 C_2S + 865 C_3A + 480 C_4AF}{C_3S + C_2S + C_3A + C_4AF} + 0.01B$$

برای سیمان نوع ۵ تهران:

$$R_{28} = \frac{497 C_3S + 139 C_2S + 681 C_3A + 401 C_4AF}{C_3S + C_2S + C_3A + C_4AF} + 0.01B \quad (۳)$$

برای سیمان نوع ۲ صوفیان در حالتی که $C_3S > 50$ باشد:

$$R_{28} = \frac{475 C_3S + 127 C_2S + 865 C_3A + 480 C_4AF}{C_3S + C_2S + C_3A + C_4AF} + 0.01B \quad (۱-۴)$$

برای سیمان نوع ۲ صوفیان در حالتی که $C_3S < 50$ باشد:

$$R_{28} = \frac{522 C_3S + 99 C_2S + 865 C_3A + 480 C_4AF}{C_3S + C_2S + C_3A + C_4AF} + 0.01B \quad (۲-۴)$$

به عنوان مثال برای سیمان نوع ۲ تهران با مشخصات زیر:

$$C_3S = 49/6, \quad C_2S = 24/3, \quad C_3A = 6$$

$$C_4AF = 11/5, \quad B = 3230$$

مقدار مقاومت فشاری ۲۸ روزه سیمان $437 kg/cm^2$ بدست می آید. این مقدار با اندازه واقعی آن ($431 kg/cm^2$) فقط ۱/۵ درصد اختلاف دارد.

در همه فرمول های فوق مخرج کسر مجموع فازهای تشکیل دهنده سیمان می باشد که به دلیل افت حرارتی هیچ وقت برابر ۱۰۰ نمی باشد.

ضرایب a و b و c و d و e با الهام از روش های آزمون - خطا بدست آمده اند و دقت آنها در حد قابل قبول می باشد. لازم به ذکر است که با جایگذاری نتایج آزمایش های انجام یافته در این پژوهش، شامل فازهای C_3S و C_2S و C_3A و C_4AF در فرمول اساسی Bogue و محاسبه مقاومت فشاری ۲۸ روزه ملات سیمان (R_{28}) و مقایسه آن با مقدار واقعی بدست آمده، ملاحظه می گردد دقت رابطه Bogue در حد ± 40 درصد بوده و نیز نرمی سیمان در رابطه فوق منظور نگردیده است.

چنانکه از فرمول های فوق برمی آید هرچه نرمی سیمان بیشتر باشد مقاومت فشاری آن نیز بیشتر خواهد شد؛ زیرا هیدراتاسیون سیمان سریعتر صورت گرفته و باعث افزایش سریع مقاومت می گردد. البته برای تولید سیمانی با نرمی بیشتر هزینه آسیا کردن بالا رفته و مقدار گچ مورد نیاز نیز افزایش پیدا خواهد کرد. از این رو، در کارخانه های سیمان آسیاها را طوری تنظیم می نمایند که نرمی سیمان در حد معمول و استاندارد باشد.

ارائه فرمول های تجربی در ارتباط با فازهای

جدول ۴ حدود تغییرات ضرایب a و b و c و d و e

e	D	c	b	a	ضرایب
					نوع سیمان
۰/۰۰۹۹ ≈ ۰/۰۱۰۱	۴۶۸ ≈ ۴۹۲	۸۴۳ ≈ ۸۸۷	۱۱۱ ≈ ۱۱۷	۴۶۳ ≈ ۴۸۷	سیمان نوع ۲ تهران
۰/۰۰۹۸ ≈ ۰/۰۱۰۲	۴۶۸ ≈ ۴۹۲	۸۴۳ ≈ ۸۸۷	۱۲۴ ≈ ۱۳۰	۴۶۳ ≈ ۴۸۷	سیمان نوع ۲ صوفیان $50 > C_3S$
۰/۰۰۹۸ ≈ ۰/۰۱۰۲	۴۶۸ ≈ ۴۹۲	۸۴۳ ≈ ۸۸۷	۹۷ ≈ ۱۰۱	۵۰۹ ≈ ۵۳۵	سیمان نوع ۲ صوفیان $50 < C_3S$
۰/۰۰۹۷ ≈ ۰/۰۱۰۳	۳۹۱ ≈ ۴۱۱	۶۶۴ ≈ ۶۹۸	۱۳۶ ≈ ۱۴۲	۴۸۵ ≈ ۵۰۹	سیمان نوع ۵ تهران

و ... را روی مقاومت فشاری مطالعه نمود و در فرمول‌های ارائه شده وارد کرد [12].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش تجربی ارتباط عددی بین مقاومت فشاری ۲۸ روزه سیمان با فازها و نرمی آن برای سه سیمان مختلف (سیمان نوع ۲ تهران، سیمان نوع ۵ تهران و سیمان نوع ۲ صوفیان) با انجام آزمایش‌های متعددی نشان داده شده است. با استفاده از روابط تجربی ارائه شده که در واقع تکمیل کننده روابط Bogue می‌باشند، می‌توان با در دست داشتن درصد فازها و نیز نرمی سیمان، مقاومت فشاری ۲۸ روزه آن را برای سیمان‌های کارخانه‌های یاد شده با دقت قابل قبولی تعیین نمود.

تشکر و قدردانی

از کارکنان کارخانه‌های سیمان تهران و صوفیان بویژه آقای مهندس شریفیان از کارخانه سیمان تهران و آقای مهندس سعیدی از کارخانه سیمان صوفیان صمیمانه سپاسگزاری می‌شود.

تشکیل دهنده سیمان و نرمی آن با مقاومت فشاری ۲۸ روزه سیمان، شاید برای محققین و نیز، کارخانه‌های سیمان قدمی باشد تا در تعیین درصد مواد خام و نوع آسیا و پخت به منظور رسیدن به مقاومت فشاری مطلوب از آن استفاده نمایند. بدیهی است در فرمول‌های تجربی حدودی را باید در نظر گرفت که در آن حدود دامنه کاربرد فرمول‌ها صحیح باشد. ارائه فرمول تجربی به نحوی که بتوان دقیقاً به جواب آزمایشگاهی نائل شد اگر امکان‌پذیر هم نباشد، دور از انتظار است.

در تولید سیمان افزون بر فازهای مندرج در این پژوهش ترکیبات دیگری مانند آهک آزاد، اکسید منیزیم، اکسید پتاسیم، اکسید سدیم و اکسیدهای دیگر به عنوان اجزای فرعی تولید می‌شوند که درصد آنها طبق آئین‌نامه‌های استاندارد ایران نباید از حدود مجازی بیشتر باشد. این شرایط در همه آزمون‌ها مورد توجه بوده‌اند.

در ادامه این پژوهش می‌توان رابطه بین فازهای تشکیل دهنده سیمان با مقاومت فشاری سه ماهه و یک ساله سیمان و نیز، ارتباط بین مدول‌های سیلیس و آلومینیم با مقاومت فشاری و همچنین اثر عوامل شیمیایی و فیزیکی دیگری چون اکسید منیزیم، آهک آزاد، آلکالیها

فهرست نمادها

Na ₂ O	اکسید سدیم	CaO	اکسید کلسیم
K ₂ O	اکسید پتاسیم	SiO ₂	اکسید سیلیسیم
S	سطح مخصوص ذرات سیمان	Al ₂ O ₃	اکسید آلومینیم
K	ضریب ثابت دستگاه بلین	Fe ₂ O ₃	اکسید آهن
t	زمان لازم برای عبور هوا در دستگاه بلین	SO ₃	اکسید گوگرد
		MgO	اکسید منیزیم

مراجع

۱. فامیلی، هرمز، "خواص بتن"، بازنگری چهارم، ابوریحان بیرونی، چاپ اول (۱۳۷۸).
۲. دیلمقانی، صمد، "تکنولوژی بتن"، دانشگاه تبریز، چاپ چهارم، (۱۳۸۰).
۳. عزیزیان، محمدرضا، "تکنولوژی سیمان"، سیمان اکباتان، (۱۳۷۴).
۴. عزیزیان، محمدرضا، "تکنولوژی پخت سیمان، شرکت قطعات مهندسی سیمان"، (۱۳۶۵).
۵. آیین نامه شماره ۳۹۳ استاندارد ایران، "روش آزمایش مکانیکی سیمان‌ها- تاب فشاری و خمشی ملات خمیری"، چاپ ششم، (۱۳۶۳).
۶. آیین نامه شماره ۱۶۹۲ استاندارد ایران، "تجزیه شیمیایی سیمان- اندازه گیری عناصر اصلی سیمان پرتلند"، چاپ اول.
۷. شریفیان، جواد، پخت کلینگر پرتلند و کیفیت آن، کارخانه سیمان تهران، (۱۳۷۰).
8. Gani. M. S. J, "Cement and Concrete", Chapman & Hall, (1997).
9. Gartner. E. M, Grace. W. R, Uchikawa. H., "Cement Technology", Onoda. (1994).
10. Taylor. H. W. F, "Cement Chemistry", Tomas Telford. (1997).
۱۱. طائب، عباس و کوهی، فرشته، "سیمان"، انتشارات مرکز تحقیقات سیمان، دانشگاه علم و صنعت ایران، (۱۳۷۴).
۱۲. مهدی زاده، م، "بررسی اثر ترکیبات شیمیایی و خواص فیزیکی سیمان بر روی مقاومت‌های مکانیکی سیمان"، پایان نامه کارشناسی ارشد، گروه مهندسی عمران، دانشگاه تبریز، مرداد (۱۳۷۲).