

شبیه‌سازی ترمودینامیکی حمله سولفاتی در ملات‌های سیمانی

امیر طریقت^{۱*}، یاقوت مدرس^۲، میلاد محمدی^۳

- ۱- دانشیار دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی
- ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد عمران-سازه، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی
- ۳- دانشجوی کارشناسی ارشد عمران-سازه، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی

*tarighat@srttu.edu

تاریخ پذیرش: [۹۶/۰۶/۲۷]

تاریخ دریافت: [۹۶/۰۱/۲۹]

چکیده

حمله سولفاتی مجموعه‌ای از واکنش‌های شیمیایی و فیزیکی است که بین خمیر سیمان سخت شده و یون‌های سولفات رخ می‌دهد. نفوذ یون‌های سولفات به داخل مواد سیمانی منجر به تشکیل فازهای مضر و حجیم همچون گچ و اترینگایت می‌شود که انبساط و خرابی بتن را به دنبال دارند. امروزه اهمیت مدل‌سازی‌های تئوری و نرم‌افزاری در کنار مطالعات آزمایشگاهی، با صرف زمان و هزینه کمتر، برای دستیابی به نتایج قابل اطمینان، افزایش یافته است. در این پژوهش از شبیه‌سازی ترمودینامیکی بر اساس روش به حداقل رساندن انرژی آزاد گیبس، برای درک بهتر حمله سولفات خارجی و رفتار خمیر سیمان سخت‌شده در نمونه‌های ساخته‌شده از سیمان پرتلند معمولی و سیمان‌های آمیخته با خاکستر پسته برنج، استفاده شده است. با کمک این روش علاوه بر بررسی غلظت محلول منفذی و نوع و حجم فازهای تشکیل‌شده طی حمله سولفاتی، عوامل دیگری از جمله تأثیر خاکستر پسته برنج، درصد بهینه جایگزینی آن و غلظت‌های مختلف محلول سولفات سدیم مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. شبیه‌سازی خمیر سیمان سخت‌شده در محلول سولفات سدیم با غلظت‌های ۴ و ۴۴ گرم بر لیتر انجام شده و جایگزینی ۱۰ و ۱۵ درصد خاکستر پسته برنج در نظر گرفته شده است. نتایج ارائه‌شده به وضوح نشان می‌دهد که غلظت محلول سولفاتی در نوع و حجم فازهای تشکیل‌شده، به‌ویژه گچ و اترینگایت، تأثیرگذار است؛ در غلظت‌های پایین، ۴ گرم بر لیتر، تشکیل گچ مشاهده نشده است. خاکستر پسته برنج در ۱۵ درصد جایگزینی، آب‌آهک را به‌طور کامل مصرف و بیشترین حجم ژل سیلیکاتی را تولید می‌کند و از این درصد به بالا دیگر تأثیر قابل توجهی در ژل سیلیکاتی که عمده مقاومت خمیر سیمان را تأمین می‌کند، ندارد. از طرفی ارتباط ساده‌ای بین افزایش حجم فازهای تشکیل‌شده به‌وسیله نفوذ یون‌های سولفات و انبساط مشاهده‌شده وجود ندارد. به‌طورکلی نتایج شبیه‌سازی با مطالعات و نتایج آزمایشگاهی که ریزساختار را بررسی نموده‌اند، هماهنگی خوبی دارد.

واژگان کلیدی: حمله سولفاتی، شبیه‌سازی، ترمودینامیک، سیمان پرتلند، خاکستر پسته برنج.

۱- مقدمه

شیمیایی قرار دارند. سه شرط لازم برای حمله سولفات خارجی، محیط غنی از سولفات، نفوذپذیری بالای خمیر سیمان و حضور آب است. تعامل بین مواد سیمانی با محلول‌های

مواد سیمانی که در ساخت و ساز طیف گسترده‌ای از سازه‌ها استفاده می‌شوند، بیشتر در معرض محیط‌های مهاجم

رایج در دهه‌های گذشته عبارت‌اند از [5, 6]:

۱- انبساط به علت اضافه حجم ایجاد شده توسط اترینگایت اتفاق می‌افتد. باین حال ارتباط مستقیمی بین مقدار اترینگایت تشکیل شده و انبساط به صورت مستند و تجربی وجود ندارد. به نظر می‌رسد تشکیل اترینگایت یک شرط لازم برای انبساط است اما کافی نیست.

۲- انبساط به علت فشار تبلور ناشی از تشکیل اترینگایت در محلول فوق اشباع با منافذ کوچک اتفاق می‌افتد. تئوری فشار تبلور توسط مشاهدات اخیر که بیان می‌کنند میزان انبساط تنها به مقدار اترینگایت تشکیل شده بستگی ندارد، بلکه به مکان تشکیل آن نیز وابسته است، تأیید می‌شود. بیشینه فشار اعمال شده به علت رسوب کریستال توسط کانتور و همکارانش^۴ [5] ارائه شده است:

$$\Delta P = \frac{RT}{V_m} \ln \frac{IAP}{K_{s0}} \quad (1)$$

که ΔP فشار برحسب مگاپاسکال، R ثابت گاز، T دما برحسب کلونین، V_m حجم مولی، IAP ضریب فعالیت یون و K_{s0} ثابت حاصل ضرب انحلال‌پذیری است. اگر نسبت IAP/K_{s0} برابر یک باشد سیستم پایدار است، اگر بیش تر از یک باشد اترینگایت رسوب می‌کند و اگر کمتر از یک باشد اترینگایت حل می‌شود [7].

در این پژوهش از شبیه‌سازی ترمودینامیکی بر اساس روش به حداقل رساندن انرژی آزاد گیبس^۵، برای درک بهتر حمله سولفات خارجی و رفتار خمیر سیمان سخت شده در نمونه‌های ساخته شده از سیمان پرتلند معمولی و سیمان‌های آمیخته با خاکستر پوسته برنج، استفاده شده است. شبیه‌سازی ترمودینامیکی امکان پیش‌بینی ترکیب فازهای هیدراته شده تحت شرایط مختلف را فراهم می‌کند و همچنین باعث کاهش در زمان و هزینه مصرفی می‌شود. تعادل ترمودینامیکی برای محاسبه تغییر حجم و تغییر فازها استفاده شده است.

۲- مشخصات نمونه‌های شبیه‌سازی شده

مواد اولیه استفاده شده شامل سیمان پرتلند و خاکستر پوسته برنج است. خاکستر پوسته برنج، با کوره ساخته شده

حاوی سولفات منجر به تشکیل واکنش‌هایی در مواد متخلخل می‌شود، از محصولات اصلی این واکنش‌ها، می‌توان به اترینگایت و گچ اشاره کرد که ترک خوردگی و انبساط را به دنبال دارند و راه را برای نفوذ سولفات‌ها و سایر گونه‌های مهاجم آسان‌تر می‌کنند [1].

مشکل حمله سولفاتی برای مدت طولانی مورد مطالعه بوده است. هنوز دانش ما در مورد فرآیند واکنش‌هایی که اتفاق می‌افتد و رفتار مکانیکی خمیر سیمان محدود است. حمله سولفاتی به فاکتورهای متعددی از جمله نوع و غلظت محلول سولفاتی، نسبت آب به مواد سیمانی، شیمی سیمان، شرایط قرارگیری در معرض محلول سولفاتی و غیره بستگی دارد که در مطالعات آزمایشگاهی برای پیش‌بینی رفتار خمیر سیمان، در نظر گرفتن این فاکتورها ضروری است. پیاده‌سازی تمامی این عوامل مؤثر در حمله سولفاتی، مقیاس نمونه‌ها، به دست آوردن نتایج در کمترین زمان ممکن از مشکلات مطالعات آزمایشگاهی است. از این رو اهمیت مدل‌های تئوری و نرم‌افزاری و همچنین ارائه روش‌های نوین در کنار مطالعات آزمایشگاهی، برای آنالیز و بررسی بهتر سازوکار حمله سولفاتی با صرف زمان و هزینه کمتر، برای دستیابی به نتایج قابل اطمینان، افزایش یافته است.

در دهه‌های گذشته تلاش برای شبیه‌سازی حمله سولفات خارجی بسیار توجه شده است. سائتا و همکارانش^۱ [2] 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 ترک خوردگی و انبساط را به علت حمله شیمیایی در نظر نگرفته است. مدل دیگری توسط شزالی و همکارانش^۲ [3] برای ارزیابی خرابی بتن تحت حمله سولفاتی توسعه داده شده است، اما این مدل فقط در ارتباط با تشکیل گچ است. لوتنباخ و همکارانش^۳ [4] نیز با استفاده از روش ترمودینامیکی به توصیف سازوکار حمله سولفاتی پرداخته‌اند. در کل سازوکار مختلفی برای بررسی آسیب خمیر سیمان و بتن تحت حمله سولفاتی پیشنهاد شده، گرچه هنوز توافقی روی اصل مکانیزم آسیب به دست نیامده است. دو بحث

4 Kunther et al
5 Geochemical Equilibrium Modelling by Gibbs Energy Minimization

1 Saetta et al
2 Shazali et al
3 Lothenbach et al

که دیگر تمایلی برای تغییر خود به خودی وجود نداشته باشد. در زمان تعادل، انرژی آزاد گیبس در حالت حداقل خود قرار دارد. پایگاه‌های داده‌ای ترمودینامیکی زیادی توسعه داده شده‌اند. یکی از اشکالات اولیه‌ی بسیاری از پایگاه‌های داده‌ای این بود که فقط مناسب شرایط محیطی بودند [11]. در این کار، داده‌های ترمودینامیکی استفاده شده برای گونه‌های آبی و فازهای گازی از پایگاه داده‌ای ترمودینامیکی PSI-GEMS آورده شده است [12]. جدیدترین پایگاه داده‌ای سیمان (cemdata14) در سال ۲۰۱۴ منتشر شد که 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 (منوسولفات و اترینگایت)، هیدروتالسیست^۲ و غیره است و می‌تواند برای دمای ۱ تا ۹۹ درجه سانتی‌گراد استفاده شود [12].

جدول ۲. ترکیب سیمان پرتلند (%).

Chemical analysis [g/100 g]		Normative phase composition [g/100 g]	
CaO	63.7	Alite	62.6
SiO ₂	20.1	Belite	10.5
Al ₂ O ₃	4.4	Aluminate	7.1
Fe ₂ O ₃	2.7	Ferrite	8.2
CaO(free)	0.85	CaO(free)	0.85
MgO	1.6	CaSO ₄ .2H ₂ O	4.7
K ₂ O	0.86	K ₂ SO ₄	1.3
Na ₂ O	0.15	Na ₂ SO ₄	0.14
CO ₂	0.2	MgO	1.6
SO ₃	2.9	K ₂ O	0.14
Ignition loss	0.72	Na ₂ O	0.09
Blaine surface area [m ² /kg]	350	CaCO ₃	0.45

Table 2. Composition of the Portland cement used

هیچ محدودیتی در نوع هیدرات‌های محاسبه شده اعمال نمی‌شود، به‌استثنای تومازیت^۳ که تشکیل آن در دمای محیط بسیار آهسته است و از نظر سینتیکی ممکن نیست. این روش بر

در دانشگاه امیرکبیر به‌منظور استفاده در یک کار تحقیقاتی - آزمایشگاهی برای بررسی دوام بتن‌های حاوی خاکستر پوسته برنج در برابر حمله سولفاتی، تولید شده که مشخصات آن در جدول (۱) ارائه شده است [8]. سیمان استفاده شده، CEM I 42.5 N است که شامل ۰/۲ درصد CO₂ است [9]. ترکیبات شیمیایی و مینرالی سیمان پرتلند در جدول (۲) ارائه شده که توسط آزمایش فلورسانس اشعه ایکس (XRF^۱) به‌دست آمده است. در این مطالعه از نسبت آب به مواد سیمانی برابر ۰/۵ و دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شده است. برای بررسی حمله سولفاتی، محلول سولفات سدیم با غلظت‌های ۴ و ۴۴ گرم بر لیتر و جایگزینی خاکستر پوسته برنج با مقدار ۱۰ و ۱۵ درصد در نظر گرفته شده است.

جدول ۱. آنالیز شیمیایی خاکستر پوسته برنج (%).

LOI	SO ₃	Na ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
4.58	2.5	0.11	0.52	1.46	0.34	0.27	89.4

Table 1. Chemical analysis of rice husk ash

۳- شبیه‌سازی ترمودینامیکی حمله سولفاتی

شبیه‌سازی ترمودینامیکی اولین بار توسط شیمیدان‌ها برای انجام محاسبات در سیستم‌های پیچیده چندجزیی که در طبیعت اتفاق می‌افتد توسعه داده شد. روال به‌کارگیری الگوریتم‌های خاص برای کمتر رساندن انرژی آزاد گیبس روی کامپیوترها اجرا شده است [10]. در این کار همان‌طور که از قبل ذکر شد شبیه‌سازی ترمودینامیکی با استفاده از روش به حداقل رساندن انرژی آزاد گیبس و نرم‌افزار GEM انجام شده است. این شبیه‌سازی می‌تواند برای سیستم‌های سیمانی به‌منظور محاسبه مجموعه فازهای پایدار، استفاده شود.

واکنش‌های شیمیایی مواد، شامل جامدات، محلول‌های جامد و الکترولیت‌های آبی به‌طور هم‌زمان در نظر گرفته می‌شوند. تعادل ترمودینامیکی در سیستم زمانی به دست می‌آید

2 Hydrotalcite
3 Thaumassite

1 X-ray fluorescence

شکل ۲. تغییر مجموعه فازهای نمونه ملات CEM I 42.5 در محلول سولفات سدیم با غلظت 44 g/l

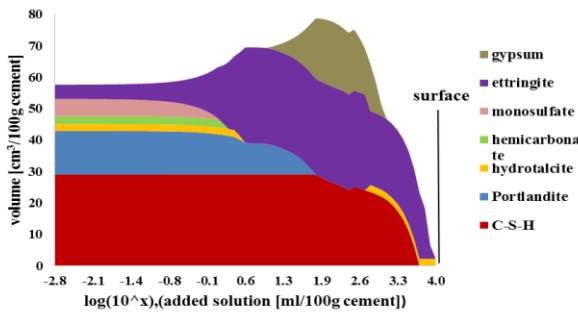


Fig. 2. Phase assemblage of the mortar sample CEM I 42.5 immersed in 44 g/l Na_2SO_4

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 به صورت مختلف برای محلول با غلظت‌های متفاوت به وجود می‌آید. آب‌آهک باقی‌مانده با سولفات برای تشکیل گچ واکنش می‌دهد. در نزدیکی سطح، در غلظت بالا، ژل سیلیکاتی حل می‌شود. در غلظت‌های پایین، هیچ و یا مقدار کمی گچ رسوب می‌کند؛ در سولفات سدیم با غلظت 44 g/l، گچ حضور ندارد؛ اما با افزایش غلظت، میزان گچ تولید شده نیز افزایش می‌یابد. با آغاز تولید گچ در محلول سولفات سدیم، اترینگایت تشکیل شده پایدار باقی می‌ماند طی واکنش سولفات سدیم با آب‌آهک، سدیم هیدروکسید نیز تشکیل می‌شود (معادله ۲). سدیم هیدروکسید مقدار pH خمیر سیمان هیدراته شده را تا حدود ۱۳/۵ افزایش می‌دهد [15]. افزایش pH اثر تثبیت‌کننده‌ای در اترینگایت و ژل سیلیکاتی دارد؛ به همین دلیل است که مقدار قابل‌توجهی اترینگایت در مقایسه با گچ در خمیر سیمان تحت حمله سولفات سدیم تشکیل می‌شود و تجزیه ژل سیلیکاتی نیز به تعویق می‌افتد. گچ تولید شده در معادله (۲) با برخی از محصولات هیدراتاسیون مانند هیدرات کلسیم‌آلومینات، منوسولفات و یا سه‌کلسیم‌آلومینات هیدراته نشده واکنش می‌دهد و اترینگایت ثانویه تشکیل می‌شود [16]. منظور از اترینگایت ثانویه، اترینگایت تشکیل شده در حمله سولفاتی

اساس این نظریه است که هسته نمونه اصلاً و یا به سختی تحت اثر محلول سولفاتی قرار می‌گیرد، درحالی‌که لایه خارجی‌تر در تماس با مقدار زیادی محلول سولفاتی است. مزیت این مدل‌سازی این است که محاسبات بسیار سریع و قابل‌انعطاف است، اما این اشکال را هم دارد که داده‌های محاسبه‌شده به زمان بستگی ندارند [13، 14].

از طرفی جذب سدیم و پتاسیم در ژل سیلیکاتی برای سیمان‌ها در نظر گرفته شده است، اما جذب آلومینیوم در این فاز لحاظ نمی‌شود؛ در نتیجه مقدار محاسبه شده فازهای AFm تا حدودی بالا است. شبیه‌سازی حمله سولفاتی برحسب افزایش مقدار محلول سولفاتی در سیمان، انجام شده است و فرض می‌شود که تمام یون‌ها با نرخ مشابه به داخل ملات نفوذ می‌کنند [13].

۴- نتایج شبیه‌سازی و تحلیل آن‌ها

۴-۱- شبیه‌سازی حمله سولفات سدیم

تغییر در مجموعه فازها، به علت تعامل خمیر سیمان سخت شده با محلول سولفاتی به‌عنوان تابعی از نسبت محلول سولفاتی (سولفات سدیم) به مقدار سیمان، محاسبه شده است. شبیه‌سازی ترمودینامیکی در هسته هیدراته شده نمونه ملات، حضور ژل سیلیکاتی، آب‌آهک، منوسولفات، اترینگایت (AFt) و مقدار کمی هیدروتالسیت (ht) و همی‌کربنات (hc) را پیش‌بینی می‌کند (شکل‌های ۱ و ۲).

شکل ۱. تغییر مجموعه فازهای نمونه ملات CEM I 42.5 در محلول سولفات سدیم با غلظت 4 g/l

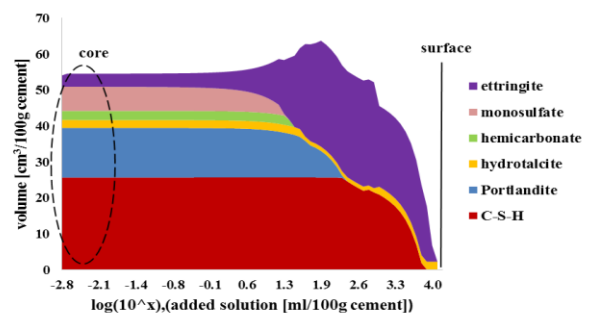


Fig. 1. Phase assemblage of the mortar sample CEM I 42.5 immersed in 4 g/l Na_2SO_4

1 Portlandite

شکل ۵. مقایسه فاز منوسولفات در محلول سولفات سدیم

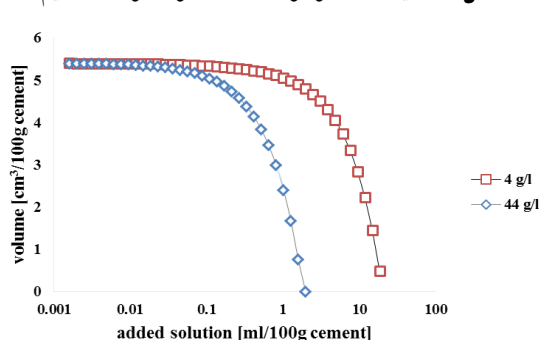


Fig. 5. Comparison of monosulfate phase in sodium sulfate solution

شکل ۶. مجموعه فازهای نمونه ملات حاوی ۱۵٪ خاکستر پوسته برنج در محلول سولفات سدیم با غلظت ۴۴ g/l

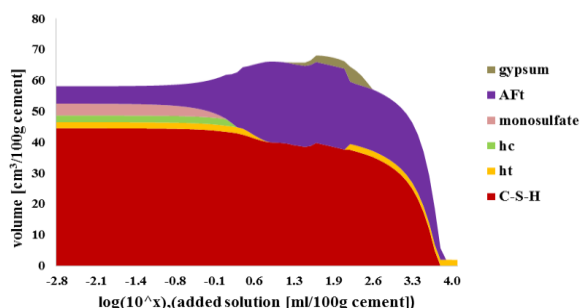
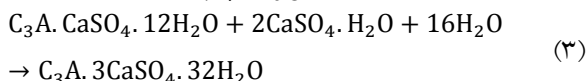
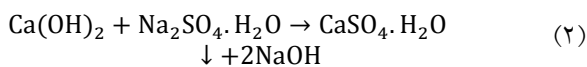


Fig. 6. Phase assemblage of the mortar samples by substituting 15% rice husk ash immersed in 44 g/l Na₂SO₄

کاهش فاز منوسولفات به دلیل شرکت در واکنش تشکیل اترینگایت است (معادله ۳) [16]. افزایش اترینگایت، بیشتر در داخل نمونه قابل مشاهده است (پیشروی به سمت هسته نمونه دارد)؛ در نزدیک سطح، جایی که اترینگایت به تثبیت رسیده به میزان بسیار کم نیز کاهش در فازهای هیدروتالسیت و همی-کربنات مشاهده می شود که علت آن می تواند تبدیل این فازها به اترینگایت باشد.

یافته های آزمایشگاهی، نتایج شبیه سازی GEMS را تأیید می کند؛ یعنی پیش بینی های بی ثباتی فاز AFm و آب آهک در نزدیکی سطح نمونه مستغرق در محلول های سولفاتی، تشکیل اترینگایت و گچ در نزدیکی سطح و شسته شدن یون کلسیم از ژل سیلیکاتی هماهنگی خوبی با نتایج تجربی دارند. لوتنباخ با استفاده از عکس های میکروسکوپ الکترونی (SEM)، ریزساختار سیمان را تحت حمله سولفات سدیم

است و با اترینگایت اولیه که در طول هیدراتاسیون سیمان پرتلند تشکیل شده، فرق دارد.



با افزایش غلظت محلول سولفاتی، یون های سولفات بیشتری برای واکنش با آب آهک در دسترس هستند و در نتیجه آن میزان گچ تولیدی افزایش می یابد و کاهش نیز در میزان فاز آب آهک شکل (۳) مشاهده می شود.

شکل ۳. مقایسه فاز آب آهک در محلول سولفات سدیم

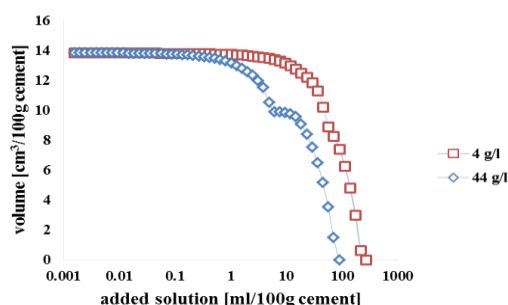


Fig. 3. Comparison of portlandite in sodium sulfate solution

این کاهش در نزدیکی سطح نمونه قابل مشاهده است. زمانی که دیگر آب آهک در دسترس نباشد ژل سیلیکاتی کلسیم را برای تشکیل گچ آزاد می کند به همین دلیل به میزان بسیار اندک کاهش در فاز ژل سیلیکاتی نیز مشاهده می شود اما قابل چشم پوشی کردن است. با افزایش غلظت محلول سولفاتی فاز اترینگایت افزایش و فاز منوسولفات کاهش می یابد (شکل های ۴ و ۵).

شکل ۴. مقایسه فاز اترینگایت در محلول سولفات سدیم

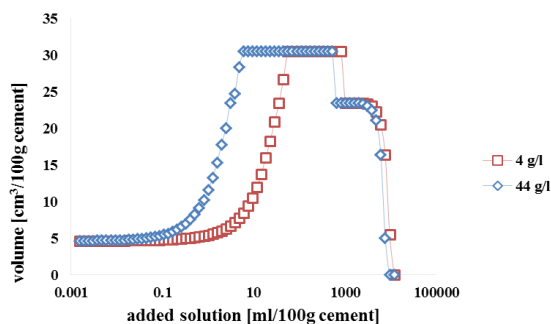


Fig. 4. Comparison of ettringite phase in sodium sulfate solution

شکل ۸. مقایسه فاز آب‌آهک با افزایش درصد جایگزینی خاکستر پوسته برنج در محلول سولفات منیزیم با غلظت ۴۴g/l

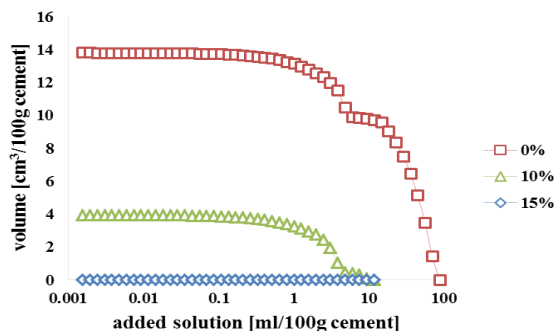


Fig. 8. Comparison of portlandite phase with increasing percentage of rice husk ash in 44 g/l Na₂SO₄

با افزایش جایگزینی خاکستر پوسته برنج آب‌آهک بیشتری مصرف و تبدیل به ژل سیلیکاتی می‌شود؛ به طوری که در ۱۵٪ جایگزینی تمام آب‌آهک تولیدی در طول هیدراتاسیون، مصرف می‌شود. با کاهش فاز آب‌آهک و منوسولفات، حجم گچ تولیدی و همچنین به‌دنبال آن اترینگایت نیز کاهش می‌یابد. پس از مصرف کامل آب‌آهک فرصت مناسبی برای واکنش یون‌های سولفات با ژل سیلیکاتی فراهم می‌شود که می‌تواند منجر به افزایش تجزیه ژل سیلیکاتی در نزدیکی سطح نمونه و افت شدید مقاومت سولفاتی شود. البته این موضوع در محلول سولفات منیزیم که با کاهش pH مواجه هستیم بیش‌تر از محلول سولفات سدیم حائز اهمیت است.

مطالعات آزمایشگاهی و نتایج SEM (بعد از ۹ ماه غوطه‌وری در محلول سولفات سدیم) ارائه شده در مراجع [20-23] نشان می‌دهند که انبساط نمونه‌های ملات OPC بسیار بیشتر از نمونه‌های ملات حاوی خاکستر پوسته برنج است که علت آن مربوط به مقدار بالای اترینگایت تشکیل شده در نزدیکی سطح نمونه (۵ میلی‌متر اول سطح نمونه) است. کریستال‌های سوزنی شکل اترینگایت با افزایش جایگزینی خاکستر پوسته برنج کوچک‌تر شده و قطر کمتری نسبت به اترینگایت تشکیلی در نمونه‌های ملات OPC دارند. همچنین با توجه به مکان تشکیل اترینگایت می‌توان نتیجه گرفت این پوزولان نفوذ یون‌های سولفات را به داخل نمونه محدود می‌کند؛ رسوب گچ در نمونه‌های ملات OPC در نزدیکی سطح نمونه به راحتی قابل

بررسی کرده است که در آن‌ها هماهنگی خوبی بین نتایج شبیه‌سازی ترمودینامیکی با نتایج آزمایشگاهی یافت شده است [17,18]. اندازه‌گیری‌های SEM از نمونه‌های ملات در معرض محلول سولفات سدیم بعد از ۹۱ روز، حضور آب‌آهک، 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 [9].

۴-۲- بررسی اثر خاکستر پوسته برنج

پوزولان‌های طبیعی یا مصنوعی در ریزساختار و سینتیک هیدراتاسیون مواد سیمانی تأثیرگذارند و همچنین مقاومت در برابر حمله سولفاتی را افزایش می‌دهند [19]. خاصیت پوزولانی خاکستر پوسته برنج نیز به دلیل سیلیس فراوان در آن است. آب‌آهک 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 خاکستر پوسته برنج سبب مصرف آب‌آهک، تولید ژل سیلیکاتی و کاهش حجم فازهای مضر می‌شود. از این رو می‌تواند بهبود مقاومت، دوام و عملکرد مواد سیمانی را به دنبال داشته باشد. همان‌گونه که در شکل (۶) مشاهده می‌شود با اضافه کردن خاکستر پوسته برنج به سیمان، محصولات پیش‌بینی شده در شبیه‌سازی ترمودینامیکی، مشابه قبل است اما حجم این محصولات تغییر می‌یابد.

شکل ۷. مقایسه فاز ژل سیلیکاتی با افزایش درصد جایگزینی خاکستر پوسته برنج در محلول سولفات منیزیم با غلظت ۴۴g/l

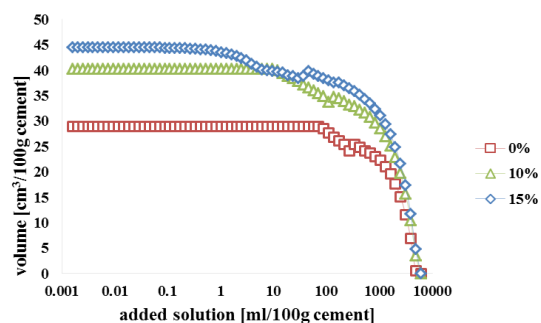


Fig. 7. Comparison of C-S-H gel phase with increasing percentage of rice husk ash in 44 g/l Na₂SO₄

۴-۳- بررسی غلظت یونها در محلول منفذی

ترکیب فاز آبی سیمان هیدراته شده می تواند بینش خوبی نسبت به فرآیندهای شیمیایی و فعل و انفعالات بین فاز جامد و مایع بدهد. ترکیب فاز مایع تعیین می کند که کدام فازهای هیدراته شده می تواند پایدار بماند و یا رسوب کند. تعیین ترکیب محلول منفذی و تغییر آن در طول حمله سولفاتی می تواند در بسیاری از موارد به عنوان شرط لازم برای یک مدل ترمودینامیکی خوب در نظر گرفته شود [24].

این بررسی برای نمونه ملات سیمانی در محلول سولفات سدیم با غلظت ۴۴ g/l انجام شده است (شکل ۱۱). به طور هم زمان در کنار محاسبه مجموعه فازهای هیدراته شده، امکان تشخیص ترکیب فاز مایع در داخل ملات وجود دارد. محاسبه ترکیب محلول منفذی در بخشی از نمونه که تحت تأثیر قرار نگرفته است (هسته نمونه) غلظت بالایی از سدیم و پتاسیم هیدروکسید را نشان می دهد. علاوه بر این غلظت کمتری برای سولفات و کلسیم، محاسبه شده است. غلظت های سدیم و سولفات در محلول منفذی با پیشروی به سمت سطح نمونه افزایش می یابد. سدیم موجود در محلول بیشتر از سولفات به داخل نمونه ملات نفوذ می کند. بخش عمده ای از سولفات نفوذی به عنوان گچ و اترینگایت رسوب می نماید. در هسته نمونه ملات، غلظت هیدروکسید توسط قلیایی های موجود در سیمان تعیین می شود. با پیشروی از هسته به سمت سطح نمونه جامد، کاهش غلظت هیدروکسید به صورت تدریجی و مداوم محاسبه شده است.

در محلول هایی که در تعادل با آب آهک می باشند، افزایش مقدار pH باعث کاهش غلظت Ca و بالعکس می شود. محاسبات ترمودینامیکی نشان می دهد که غلظت ها در محلول سولفات سدیم، نه تنها سولفات و سدیم، بلکه غلظت سایر عناصر موجود در محلول منفذی را نیز تحت تأثیر قرار می دهد.

۵- نتیجه گیری

مدل سازی ترمودینامیکی یک ابزار ارزشمند برای پیش بینی تغییرات مرتبط با واکنش های سولفاتی است. نرم افزار GEM

مشاهده است در حالی که در درصد های بالای جایگزینی پوزولان، رسوب این فاز ناچیز است.

شکل ۹. مقایسه فاز گچ با افزایش درصد جایگزینی خاکستر پوسته برنج در محلول سولفات منیزیم با غلظت ۴۴ g/l

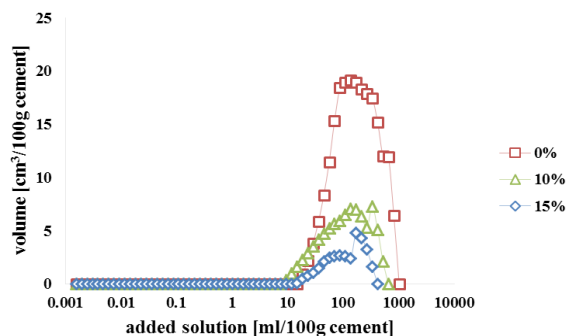


Fig. 9. Comparison of gypsum phase with increasing percentage of rice husk ash in 44 g/l Na₂SO₄

شکل ۱۰. مقایسه فاز اترینگایت با افزایش درصد جایگزینی خاکستر پوسته برنج در محلول سولفات منیزیم با غلظت ۴۴ g/l

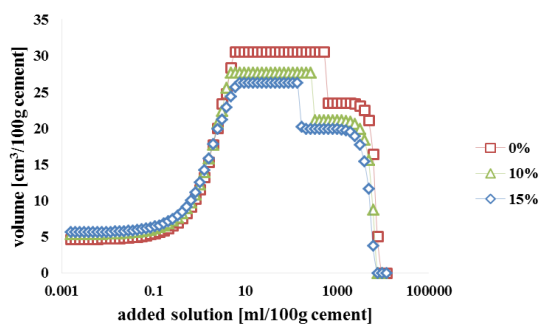


Fig. 10. Comparison of ettringite phase with increasing percentage of rice husk ash in 44 g/l Na₂SO₄

شکل ۱۱. غلظت یونها در نمونه مستغرق در محلول سولفات سدیم با غلظت ۴۴ g/l

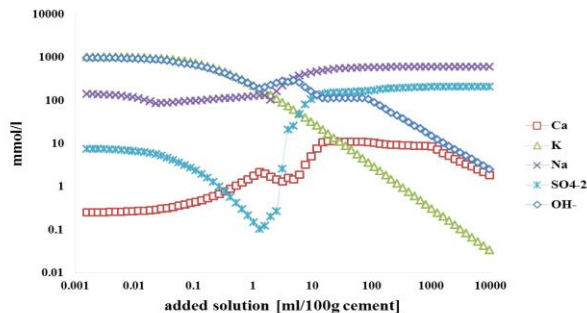


Fig. 11. Concentration of ions in the mortar samples immersed in 44 g/l Na₂SO

موضوع در مورد حمله‌های سولفاتی که با کاهش pH همراه هستند بسیار مهم است. اما در محلول سولفات سدیم افزایش pH منجر به پایداری ژل سیلیکاتی می‌شود که این امر جایگزینی خاکستر پوسته برنج را در درصدهای بالا که دیگر آب‌آهک حضور ندارد (در محلول‌هایی مانند سولفات سدیم و پتاسیم)، ممکن می‌سازد.

References

۶- مراجع

- [1] Collepari, Mario. 2003 A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete. *Cement and Concrete Composites* 25.4 : 401-407.
- [2] H'mida Hamidane, Ayman Ababneh. 2014 Modeling Of Chloride Penetration In Concrete Structures In Cold Regions. *Journal of Advanced Sciences & Applied Engineering*. 27.9: 76-82.
- [3] Shazali, Mohammed A., Mohammed H. Baluch, and Ali H. Al-Gadhib. 2006 Predicting residual strength in unsaturated concrete exposed to sulfate attack. *Journal of Materials in Civil Engineering* 18.3: 343-354.
- [4] Lothenbach, B., W. Kunther, and A. E. Idiart. 2012 Thermodynamic modeling of sulfate interaction. *Newsletter*.
- [5] Ping, Xie, and James J. Beaudoin. 1992 Mechanism of sulphate expansion I. Thermodynamic principle of crystallization pressure. *Cement and concrete research* 22.4 : 631-640.
- [6] Steiger, Michael. 2005 Crystal growth in porous materials—II: Influence of crystal size on the crystallization pressure. *Journal of crystal growth* 282.3 : 470-481.
- [7] Lothenbach. B., and Frank Winnefeld. 2006 Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*. 36:209 – 226.
- [8] Ramezani pour, A., Pourbeyk, P. and Modi, F. 2012 'the durability of rice husk ash concrete against sulfate attack'. *Amirkabir Journal of Civil and Environmental Engineering*. (In Persian)
- [9] Lothenbach, Barbara, et al. 2010 Sulfate ingress in Portland cement. *Cement and Concrete Research* 40.8: 1211-1225.
- [10] Kulik, D., U. Berner, and E. Curti. 2003 Modelling chemical equilibrium partitioning with the GEMS-PSI code. *PSI Scientific Report* 4 :109-122.
- [11] Lothenbach, B., et al. 2010 Thermodynamic modelling: state of knowledge and challenges. *Advances in cement research* 22.4 : 211-223.
- [12] Thoenen, Tres, et al. 2014 The PSI/Nagra Chemical Thermodynamic Database 12/07."
- [13] Lothenbach, Barbara. 2010 Thermodynamic equilibrium calculations in cementitious systems. *Materials and Structures* 43.10 : 1413-1433.
- [14] Damidot, D., et al. 2011 Thermodynamics and cement science. *Cement and Concrete Research* 41.7 :

امکان بررسی ریزساختار سیمان، حجم و نوع فازهای تشکیل شده در محلول‌های سولفاتی، تحت شرایط مختلف را فراهم می‌کند. با استفاده از این نرم‌افزار می‌توان یک آزمایشگاه مجازی مواد ایجاد نمود که با صرف زمان و هزینه کمتر بتوان فرآیندهای طبیعی مانند حمله سولفاتی و عوامل تأثیرگذار در آن را شبیه‌سازی کرد. در این کار اثر خاکستر پوسته برنج و غلظت‌های مختلف محلول سولفات سدیم در عملکرد مواد سیمانی مورد مطالعه قرار گرفت.

از محصولات اصلی طی حمله سولفات سدیم می‌توان به تشکیل اترینگایت و گچ در نزدیکی سطح نمونه اشاره کرد. در غلظت پایین محلول سولفاتی ($\leq 1g/l$) گچ رسوب نمی‌کند و تنها اترینگایت قابل مشاهده است. اترینگایت در حضور گچ در محلول با غلظت بالا پایدار باقی می‌ماند؛ از طرفی افزایش غلظت، نفوذ یون‌ها را تسریع می‌کند و در غلظت یون‌های حل شده نیز تأثیر می‌گذارد.

مقدار افزایش حجم به علت تشکیل اترینگایت و گچ در طول تعامل با محلول‌های سولفاتی ارتباط مستقیمی با مقدار انبساط مشاهده شده ندارد. تشکیل جامدات حاوی سولفات یک شرط لازم برای انبساط است اما فوق اشباع بودن محلول، نیروی اعمال شده به علت تشکیل مواد معدنی و همچنین محل تشکیل جامدات نیز تعیین کننده است.

خاکستر پوسته برنج بر روی میزان محصولات تشکیل شده تأثیر دارد و در کل باعث بهبود عملکرد مواد سیمانی می‌شود. این پوزولان با مصرف آب‌آهک باعث افزایش ژل سیلیکاتی می‌گردد؛ با افزایش درصد جایگزینی حجم فازهای مضر مانند گچ، اترینگایت و منوسولفات نیز کاهش می‌یابد. با جایگزینی ۱۵٪ خاکستر پوسته برنج، آب‌آهک به‌طور کامل مصرف می‌شود. با توجه به مصرف آب‌آهک و تشکیل ژل سیلیکاتی می‌توان درصد بهینه‌ای برای جایگزینی این پوزولان یافت. بهتر است جایگزینی مواد غنی از سیلیس به نحوی باشد که به مقدار کم، آب‌آهک در بین فازها باقی بماند؛ زیرا مصرف کامل آب‌آهک فرصت مناسبی برای واکنش مستقیم یون‌های سولفات با ژل سیلیکاتی فراهم می‌کند که تشدید تجزیه ژل سیلیکاتی را به دنبال خواهد داشت؛ این

305-316.

[20] Chindapasirt, P., et al. 2007 Sulfate resistance of blended cements containing fly ash and rice husk ash. *Construction and Building Materials* 21.6 : 1356-1361.

[21] Bentz, D. P., et al. 1994 X-ray microtomography of an ASTM C109 mortar exposed to sulfate attack. *MRS Online Proceedings Library Archive* 370.

[22] Yang, Shen, Xu Zhongzi, and Tang Mingshu. 1996 The process of sulfate attack on cement mortars. *Advanced Cement Based Materials* 4.1: 1-5.

[23] Chatveera, Burachat, and Pusit Lertwattanaruk. 2009 Evaluation of sulfate resistance of cement mortars containing black rice husk ash. *Journal of environmental management* 90.3 : 1435-1441.

[24] Kunther, Wolfgang. 2012 Investigation of sulfate attack by experimental and thermodynamic means.

679-695.

[15] Whittaker, Mark, and Leon Black. 2015 Current knowledge of external sulfate attack. *Advances in Cement Research* 27.9 : 532-545.

[16] Piasta, Wojciech, J. U. L. I. A. Marczewska, and M. O. N. I. K. A. Jaworska. 2014 Some aspects and mechanisms of sulphate attack. *Structure and Environment* 6.3 : 19-24..

[17] Kunther, Wolfgang, Barbara Lothenbach, and Karen L. Scrivener. 2013 On the relevance of volume increase for the length changes of mortar bars in sulfate solutions. *Cement and Concrete Research* 46 : 23-29.

[18] Małolepszy, J., and R. Mróz. 2004. Conditions of thaumasite formation. *Cement Wapno Beton*.

[19] Al-Amoudi, Omar S. Baghabra. 2002 Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environments. *Cement and Concrete Composites* 24.3 :

Thermodynamic simulation of sulfate attack in cement mortars

A. Tarighat^{1*}, Y. Modarres², M. Mohammadi³

1- Associate professor, Faculty of Civil Engineering, Shahid Rajaei Teacher Training University, Tehran, Iran.

2- M.Sc. Student, Faculty of Civil Engineering, Shahid Rajaei Teacher Training University, Tehran, Iran.

3- M.Sc. Student, Faculty of Civil Engineering, Shahid Rajaei Teacher Training University, Tehran, Iran.

*tarighat@srttu.edu

Abstract:

Sulfate attack is a series of physico-chemical reactions between hardened cement paste and sulfate ions. Sulfate ion penetration into the 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 the sulfate attack and the amount of expansion. Concrete deterioration due to sulfate attack depends on multiple elements, however, in experimental studies, the implementation of the elements and obtaining the results in a short time are very difficult. Therefore, the significance of theoretical and software modelling along with in experimental studies, reducing the time and cost, increases so much as to achieve reliable results. Thermodynamic simulations, in this research, are employed according to the method of minimizing Gibbs free energy in order to better understand the external sulfate attack and the behaviour of mortar samples made of ordinary Portland cement and blended cements. GEM software which is able to calculate the stable phase as a function of reactants, temperature and pressure is employed. In this software chemical interactions involving solids, solid solutions, metals, gas/fluid mixture, aqueous electrolyte, (non-) electrostatic surface complexation, and ion exchange can be considered simultaneously in the chemical elemental stoichiometry (+ electrical charge) of the system, i.e. without any mass balance constraints for ligands or surface sites. GEMS simulates various mass-transfer processes and reaction paths, such as mixing; But this software cannot replace our knowledge of physical chemistry. It does not apply any restrictions on the calculated hydrate types. This method is based on the theory that states the core samples are never or hardly ever affected by sulfate while the outer layer is in contact with a large amount of sulfate solution. The advantage of this model is that the calculations are very fast but the calculated data are not time dependent. Modelling the sulfate attack is done by increasing the amount of sulfate in cement.

Type and volume of phases formed during the sulfate attack and factors affecting that such as cement chemistry, rice husk ash and sulfate solution with different concentrations were studied with the help of this method. Simulation of mortar samples was performed in sodium sulfate with concentrations of 4 and 44 g per liter and 10 and 15 percent rice husk ash substitution. Mortar samples at 20 ° C and water-cement ratio of 0.5 is assumed. Rice husk ash substitution has an effective role in microstructures improvement, reduced impermeability, and volume of forming products. Sodium sulfate is more dangerous and destructive compared to other sulfates like calcium sulfate or potassium sulfate and forms phases with higher volumes. The results clearly indicate that rice husk ash, consumed portlandite completely and produced maximum volume of calcium silicate hydrate(C-S-H) by 15 percent replacement and also there is not a simple relationship between the increase of formed phases by the penetration of sulfate ions and the observed expansion. Generally, the results correspond to the studies and in experimental results which have examined micro structure.

Keywords: Sulfate attack, Simulation, Thermodynamic, Portland cement, Rice husk ash.