

## بررسی اثر درصد بالای جایگزینی مواد مکمل سیمانی بر مقاومت در برابر اسید، نفوذپذیری یون کلراید و ریز ساختار ملات‌های پایه سیمان آلومینات کلسیم

علیرضا راسخی صحنه

دانشجوی دکتری گروه مهندسی عمران، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران.

محمد علی دشتی رحمت آبادی \*

استادیار گروه مهندسی عمران، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران.

سید حسام مدنی

دانشیار گروه مهندسی عمران، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران.

هادی دهقان منشادی

استادیار گروه مهندسی عمران، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران.

### چکیده

سیمان آلومینات کلسیم به دلیل مزایای منحصر به فردی که دارد جزو سیمان‌های ویژه به حساب می‌آید و در شرایط محیطی آسیب‌رسان که معمولاً سیمان پرتلند از خود ضعف نشان می‌دهد، می‌تواند بسیار بهتر عمل کند. اما کاهش مقاومت در دراز مدت، باعث شده با وجود مزایای فراوان، این نوع سیمان آنچنان که باید نتواند در صنعت ساخت جای خود را باز کند و از طرف دیگر نیز تا به حال مطالعات کمی در زمینه حل این مشکل انجام شده است. تحقیق حاضر در صدد است تا با به‌کارگیری مواد مکمل سیمانی مانند پومیس، زئولیت و پودر سنگ آهک در درصدهای بالا، دوام و مقاومت ملات‌های ساخته شده با این نوع سیمان را بهبود ببخشد. در این تحقیق دوام مخلوط‌ها با آزمایش‌های تخلخل، میزان مهاجرت یون کلراید و مقاومت در برابر اسید مورد بررسی قرار گرفت. همچنین اثر جایگزینی این مواد بر ریزساختار، با استفاده از عکس میکروسکوپ الکترونی بررسی شد. مواد در درصدهای جایگزینی ۲۵، ۴۰ و ۶۰ به‌عنوان جایگزین سیمان آلومینات کلسیم استفاده شدند. نتایج نشان داد پومیس و زئولیت باعث بهبود چشمگیر مقاومت مکانیکی و دوام مخلوط‌ها گردید و بررسی‌های ریزساختاری یکی از مهم‌ترین دلایل کاهش مقاومت فشاری مخلوط کنترل را آشکار نمود. بر اساس نتایج این تحقیق استفاده از پومیس و زئولیت باعث کاهش پدیده تبدیل و در نتیجه، عملکرد بهتر این مخلوط‌ها در مقایسه با مخلوط کنترل شده است.

**واژه‌های کلیدی:** سیمان آلومینات کلسیم، زئولیت، پومیس، مقاومت در برابر اسید، مواد جایگزین سیمان، پدیده تبدیل.

## ۱- مقدمه

حجم داده و آب آزاد می‌کنند و در نتیجه این اتفاق تخلخل شکل می‌گیرد و همین تخلخل در بتن آلومیناتی عامل اصلی کاهش چشمگیر مقاومت و دوام است. برای آنکه بتوان این سیمان را مانند سیمان پرتلند به صورت گسترده‌تر مورد استفاده قرار داد و از مزایای منحصر به فرد آن حداکثر استفاده را نمود، لازم است برای برطرف کردن یا کاهش مشکل ذکر شده راه حلی مطرح نمود لذا در این تحقیق با به کارگیری مواد معدنی و همچنین دور ریز صنایع به عنوان جایگزین سیمان به دنبال یافتن روشی مناسب برای بهبود خواص سیمان آلومیناتی هستیم. سوابق پژوهش‌های پیشین در بتن معمولی نشان می‌دهند استفاده از مواد جایگزین سیمان یکی از اصلی‌ترین راه‌حل‌های محتمل در این گونه شرایط است. مطالعات بسیار وسیعی بر روی استفاده از مواد جایگزین سیمان در سیمان پرتلندی انجام شده است [۱۱] اما در خصوص سیمان‌های آلومیناتی کلسیم موضوع کاملاً متفاوت بوده و سیمان‌های آمیخته آلومیناتی به ندرت مورد مطالعه و بررسی دقیق پژوهشگران قرار گرفته‌اند به طوری که ضروریست بررسی دقیق‌تری در خصوص عملکرد این نوع ترکیبات انجام شود. بنابراین در این تحقیق اثر پومیس، ژئولیت، و پودر سنگ آهک با درصد بالا به عنوان ماده جایگزین سیمان، بر مشخصات مکانیکی و دوام سیمان آلومیناتی مورد مطالعه قرار گرفته است که پیش از این بررسی نشده لذا می‌تواند نوآوری تحقیق پیش رو به حساب آید. در ادامه لازمست تا به برخی مطالعات اندک که در خصوص سیمان‌های CAC آمیخته صورت گرفته است اشاره شود. سان و همکارانش نشان دادند که اضافه کردن مواد جایگزین سیمان می‌تواند باعث کاهش فازهای ناپایدار در بتن آلومینات کلسیم و در نهایت بهبود عملکرد این بتن در محیط‌های اسیدی شود. آنها به بررسی مخلوط‌های حاوی ۵ و ۲۵ درصد خاکستر بادی پرداختند و گزارش دادند که استفاده از ۲۵ درصد خاکستر بادی باعث کاهش ۳۰ درصدی درجه تبدیل شده است. در این پژوهش واکنش پذیری خاکستر بادی در سیمان CAC مورد تأیید قرار گرفت [۱۲]. چن و همکاران به بررسی جایگزینی ۵/۰ تا ۱۵/۵ درصدی نانو اکسید آلومینیوم بر فرایند هیدراسیون بتن حاوی سیمان آلومینات کلسیم پرداختند. آنها گزارش دادند که افزودن نانو ذرات آلومینیوم باعث افزایش نرخ هیدراسیون و بهبود ریزساختار این نوع بتن می‌شود [۱۳]. در تحقیق دیگری گاسلین گزارش داد که جایگزینی ۲۱ درصد سرباره کوره

سیمان پرتلند معمولی از سالیان قبل به عنوان چسباننده اصلی در صنعت ساخت و ساز مورد استفاده قرار گرفته است. تولید سالانه سیمان پرتلند در حدود ۴,۵ گیگا تن گزارش شده است [۱-۲]. سیمان پرتلند به دلیل تطبیق پذیری بالا، دوام خوب و اقتصادی بودن مورد توجه جوامع مختلف قرار دارد [۳]. اما دارای معایب خاص خود نیز می‌باشد که از آن جمله می‌توان به کسب مقاومت در زمان طولانی، دوام کم در شرایط محیطی با غلظت بالای اسید سولفات و کلرید و کاهش مقاومت شدید در حرارت‌های بالا اشاره کرد [۴]. یکی از سیمان‌های ویژه که می‌تواند در شرایط خاص جایگزینی مناسبی برای سیمان پرتلند باشد، سیمان آلومینات کلسیم است. بتن حاوی این سیمان بیشتر از ۱۰۰ سال است که در صنعت ساخت و ساز مورد استفاده قرار می‌گیرد. امروزه این سیمان به عنوان ماده مقاوم در برابر اسید و مواد شیمیایی در کف‌های صنعتی و لوله‌های فاضلاب و همچنین حرارت‌های بالا به کار می‌رود [۵-۷]. با وجود تولید انبوه و مزایای بسیار منحصر به فرد سیمان آلومینات کلسیم، این سیمان نتوانسته مانند سیمان پرتلند جای خود را در صنعت ساخت و ساز باز کند. اگر بخواهیم اصلی‌ترین دلیل عدم استفاده گسترده این سیمان را بشماریم باید به پدیده تبدیل (Conversion) اشاره کرد. در بتن حاوی سیمان آلومیناتی پس از گذشت زمان، فرایند تبدیل اتفاق می‌افتد. این فرایند باعث افزایش تخلخل و در نتیجه آن کاهش مقاومت و دوام بتن می‌شود [۴]. مونو کلسیم آلومینات (CA) مهم‌ترین فاز هیدراته نشده در این سیمان است [۸]. مونو کلسیم آلومینات، هیدراته می‌شود تا ۴ فاز اصلی  $CAH_{10}$ ،  $C_2AH_8$ ،  $C_3AH_6$  و  $AH_3$  را تشکیل دهد. این محصولات هیدراته شده به دو گروه اصلی تقسیم می‌شوند. گروه غیر پایدار که شامل  $C_2AH_8$  و  $CAH_{10}$  و گروه پایدار که شامل فازهای  $AH_3$  و  $C_3AH_6$  است [۸-۱۰]. طی فرایند تبدیل فازهای ناپایدار به پایدار تبدیل می‌شوند. فرایند تبدیل از لحاظ ترمودینامیکی در سیمان آلومینات کلسیم غیر قابل اجتناب است و قطعاً اتفاق خواهد افتاد البته نرخ تبدیل فازهای ناپایدار به فازهای پایدار دست کم به دما و رطوبت، سیستم عمل‌آوری و نسبت آب به سیمان وابسته است [۸-۱۰]. پدیده تبدیل تأثیرات چشمگیری بر روی تخلخل و مقاومت بتن حاوی سیمان آلومیناتی دارد زیرا محصولات هیدراسیون در حین فرایند تبدیل کاهش

یک ماده فاقد سیلیس (پودر سنگ آهک) که صرفاً اثر فیلری آن مد نظر است در طرح مخلوطها مورد سنجش و بررسی قرار گرفتند.

## ۲- مواد و روشها

### ۱-۲- مواد و مصالح مصرفی

در ساخت مخلوطها از سیمان فوندوی آلومینات کلسیم وارداتی گرید متوسط، تولید کارخانه Kerneos فرانسه، پومیس تفتان تولیدی کارخانه سیمان خاش، زئولیت معادن سمنان و پودر سنگ شیراز استفاده شده است. ترکیب اکسیدهای سیمان و سایر مواد مورد استفاده در جدول ۱ قابل مشاهده است. ماسه طبیعی مورد استفاده نیز از معادن اطراف شهر شیراز با حداکثر اندازه اسمی ۴/۷۵ میلی‌متر، وزن مخصوص خشک با سطح اشباع (SSD) ۲۶۴۰ کیلوگرم بر مترمکعب و جذب آب ۲/۳ درصد می‌باشد که مشخصات آن در جدول ۲ آمده است. فوق روان‌ساز مصرفی از نوع پایه پلی‌کربوکسیلات اتر با غلظت جامد ۳۰٪ و وزن مخصوص ۱/۱ گرم در سانتی متر مکعب انتخاب شد.

آهن‌گذاری و ۳/۵ درصد دوده سیلیسی به جای سیمان در بتن‌های حاوی سیمان آلومینات کلسیم به علت ایجاد فضای بیشتری برای هیدراسیون مونوکلسیم آلومینات باعث کاهش مقاومت ناشی از پدیده تبدیل شد [۱۴]. سان و همکاران گزارش کردند که استفاده ۴،۲ و ۸ درصدی از کلسیم سولفات باعث جلوگیری از افت مقاومت ناشی از پدیده تبدیل در بتن‌های حاوی سیمان آلومیناتی می‌شود [۱۵]. یاما و همکاران نشان دادند که استفاده از بتن آلومینات کلسیم یکی از راه‌های مؤثر برای مقاومت در برابر محیط اسیدی فاضلاب است [۱۶]. با جمع‌بندی مقدمه و پیشینه، این فرضیه طرح می‌شود که جایگزینی درصدی از سیمان با مواد حاوی سیلیس که دارای واکنش‌پذیری خوبی هم با سیمان آلومیناتی باشند و همچنین بتوانند فازهای پایدار به‌ویژه استرتلینگایت تولید کنند، باعث کاهش اثرات منفی پدیده تبدیل خواهد شد. از اصلی‌ترین عوامل مؤثر در تولید استرتلینگایت وجود سیلیس در مواد جایگزین است بر همین اساس در تحقیق پیش‌رو از دو ماده حاوی سیلیس (زئولیت و پومیس) به قصد انجام واکنش شیمیایی با سیمان و

جدول ۱- خواص فیزیکی و ترکیب شیمیایی سیمان و سایر مواد جایگزین

سطح ویژه	وزن مخصوص	$K_2O$	$Na_2O$	$SO_3$	$MgO$	$CaO$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	مواد %
$cm^2$	g								
g	$cm^3$								
3600	3.24	0.1	0.09	0.05	0.61	40.3	43.45	4.25	CAC
4500	2.85	2	1.9	0.4	2.7	8	19	61	P
6800	2.25	1.1	1.6	0.05	3.15	7.04	9.9	58.5	Z
3300	2.85	0.02	0.03	0.04	0.4	54.9	0.38	0.19	L

P: پومیس، Z: زئولیت، L: پودر سنگ آهک

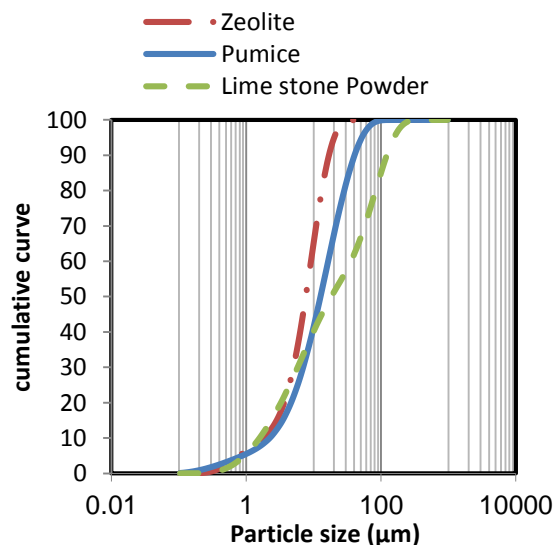
جدول ۲- مشخصات ماسه مصرفی

شماره الک	درصد عبوری
4	71.5
8	44.4
16	29.8
30	14.2
50	6.1
100	1.5
200	1.28

## ۲-۲- برنامه آزمایشگاهی

### ۱-۲-۲- طرح مخلوط

در این پژوهش به‌جز مخلوط کنترل ۹ طرح مخلوط دیگر با مواد مکمل



شکل ۱- نمودار دانه‌بندی زئولیت، پومیس و پودر سنگ آهک

سیمانی و سطح جایگزینی ۲۵٪، ۴۰٪ و ۶۰٪ مطابق جدول ۳ ساخته شد. شدند. جهت بررسی میزان روانی مخلوط‌ها، از میز سیلان استفاده مقاومت فشاری، مقاومت در برابر نفوذ کلر، تخلخل، مقاومت در برابر اسید و ریزساختار (SEM) نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. برای تمرکز بهتر بر روی تأثیر مواد جایگزین بر سیمان CAC، از ملات استفاده گردید. نمونه‌ها در ابعاد مورد نیاز با ۵۵۰ کیلوگرم بر مترمکعب سیمان و نسبت ثابت آب به مواد سیمانی ۰/۴ ( $\frac{w}{cm} = 0.4$ ) ساخته شدند. جهت بررسی مقاومت در برابر اسید استفاده گردید. جهت آزمایش مقاومت در برابر اسید استفاده گردید.

جدول ۳- طرح مخلوط نمونه‌ها

سیلان (cm)	فوق روان‌ساز ( $kg.m^{-3}$ )	آب ( $kg.m^{-3}$ )	ماده جایگزین ( $kg.m^{-3}$ )	ماسه ( $kg.m^{-3}$ )	سیمان ( $kg.m^{-3}$ )	طرح مخلوط
18-20	0	220	-	1523	550	C
19.5	2.7	220	137.5	1486	412.5	P25
20	3.6	220	220	1477.2	330	P40
19.5	5	220	330	1465.5	220	P60
18.7	4.68	220	137.5	1453.5	412.5	Z25
18.3	8.53	220	220	1425.3	330	Z40
19.1	17.95	220	330	1387.6	220	Z60
19.4	0.24	220	137.5	1486	412.5	L25
18.9	0.39	220	220	1477.2	330	L40
19	1.08	220	330	1465.5	220	L60

C: طرح مخلوط کنترل

نمونه مکعبی با ابعاد ۱۰ سانتیمتر پس از ۲۸ روز عمل‌آوری در آب، به مدت ۶۲ روز درون محلول اسید سولفوریک قرار گرفتند. بعد از این مدت نمونه‌ها از درون ظرف خارج و با آب شسته شده و آزمایش مقاومت فشاری روی آن‌ها انجام گرفت. شایان ذکر است جهت بررسی مقاومت در برابر خوردگی از اسید با غلظت ۱۰ درصد استفاده شد.

#### ۲-۲-۴- آزمایش مقاومت فشاری

آزمایش مقاومت فشاری بر روی نمونه‌های عمل‌آوری شده در آب معمولی و همچنین نمونه‌های نگهداری شده در اسید مطابق استاندارد BS EN 12390-3 انجام شد [۱۷].

#### ۲-۲-۵- آزمایش حجم منافذ قابل نفوذ

این آزمایش مطابق استاندارد ASTM C642 [۱۸] با هدف تشخیص حجم حفرات قابل نفوذ، بررسی چگالی خشک و میزان جذب آب توسط ملات‌های سخت شده انجام شد. برای این منظور، پس از ۲۸ روز عمل‌آوری، ابتدا نمونه‌ها در دمای ۱۰۵ درجه

#### ۲-۲-۲- ساخت و عمل‌آوری

روش تهیه مخلوط و عمل‌آوری به شرح زیر بود:

- مخلوط کردن مواد خشک در مخلوط‌کن به مدت ۱/۵ دقیقه.
- اضافه کردن آب به مواد خشک
- اضافه کردن سیمان و مخلوط کردن آن به مدت ۲ دقیقه.
- اضافه کردن فوق روان‌ساز.
- ۴ دقیقه دیگر مخلوط کردن.

کلیه نمونه‌ها پس از قالب‌گیری به مدت ۲۴ ساعت با یک پوشش پلاستیکی پوشانده و سپس در دمای  $1 \pm 22$  درجه سانتی‌گراد تا زمان انجام آزمایش در حوضچه آب نگهداری شدند.

#### ۲-۲-۳- آزمایش تعیین مقاومت در برابر اسید سولفوریک

هدف از انجام این آزمایش، بررسی عملکرد بتن در شرایط اسیدی و بسیار خورنده به‌عنوان یکی از معیارهای قرارگیری در شرایط آسیب‌رسان محیطی بود. لذا در این تحقیق، اثر استفاده از پومیس، زئولیت و پودر سنگ‌آهک بر مقاومت در برابر اسید سولفوریک مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور از هر طرح مخلوط، ۳

رابطه ۵ قرار داده شد.

$$D_{nssm} = \frac{0.0239(273+T) \times L}{(U-2) \times t} \times \left( X_d - \left( 0.0238 \times \sqrt{\frac{(273+T) \times L \times X_d}{U-2}} \right) \right) \quad (5)$$

$D_{nssm}$  - ضریب مهاجرت یون کلراید  $10^{-12} m^2/s$   
 U - مقدار ولتاژ اعمالی

T - میانگین دمای اولیه و ثانویه در محلول آب نمک

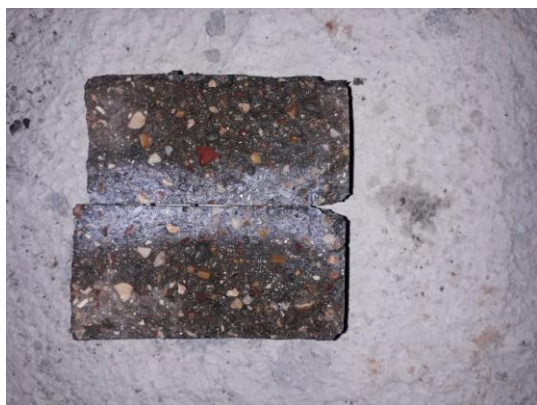
L - ضخامت نمونه بر حسب میلی متر

$X_d$  - میانگین مقادیر عمق نفوذ

t - مدت زمان آزمایش بر حسب ساعت.



شکل ۲- نمایی از آزمایش مهاجرت تسریع شده یون کلراید



شکل ۳- پاشش نیترات نقره و تغییر رنگ ناحیه نفوذ کرده

### ۲-۲-۷- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

به منظور شناخت خواص ریزساختار نمونه‌ها، ۴ سری نمونه شامل یک سری نمونه بدون افزودنی (نمونه‌ی کنترل) و نمونه‌های با ۴۰ درصد جایگزینی پومیس، زئولیت و پودر سنگ آهک در سن ۲۸ و ۹۰ روز، تحت آزمایش SEM قرار گرفتند. در واقع به کمک انجام این آزمایش می‌توان به ساختار درونی ملات حاوی مواد

سانتی گراد خشک گردید و سپس در ظرف محتوی آب به نحوی غوطه‌ور شدند که سطح آب  $5 \pm 25$  میلی‌متر بالاتر از سطح آزمون‌ها قرار گرفت. سپس نمونه‌ها در زمان‌های تعیین شده از آب خارج و توسط پارچه‌ای تمیز، آب سطح آنها خشک و بعد توزین گردید. بدین ترتیب با داشتن وزن آزمون در حالت خشک و غوطه‌ور، درصد جذب آب برحسب وزن آزمون خشک از رابطه ۱ به دست آمد.

$$(\%) \text{ جذب آب} = [(B-A)/A] \times 100 \quad (1)$$

A- وزن نمونه‌ی خشک شده در آون برحسب گرم.

B- وزن نمونه‌ی غوطه‌ور شده در آب با سطح خشک برحسب گرم.

برای آزمایش چگالی بتن سخت شده و حجم حفرات بعد از یادداشت نمودن وزن اشباع، نمونه درون توری و در آب قرار گرفته و وزن آن به عنوان وزن ظاهری قرائت می‌شود. سپس چگالی و حجم حفرات بتن سخت شده از طریق روابط ۲ الی ۴ قابل محاسبه است.

$$\rho = g_1 [B/(C-D)] \text{ چگالی خشک} \quad (2)$$

$$\rho = g_2 [A/(A-D)] \text{ چگالی ظاهری} \quad (3)$$

$$\% \text{ حجم حفرات} = (g_2 - g_1) / g_2 \times 100 \quad (4)$$

C- وزن نمونه‌ی غوطه‌ور و جوشیده با سطح خشک برحسب گرم

D- وزن ظاهری نمونه پس از غوطه‌وری و جوشیدن برحسب گرم

$g_1$  - چگالی خشک برحسب گرم برسانتی مترمکعب ( $g/cm^3$ )

$g_2$  - چگالی ظاهری برحسب گرم برسانتی مترمکعب ( $g/cm^3$ )

$\rho$  - چگالی آب برحسب گرم برسانتی مترمکعب ( $g/cm^3$ )

### ۲-۲-۶- آزمایش مهاجرت تسریع شده یون کلراید (RCMT)

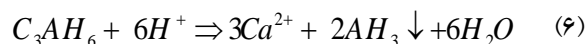
این آزمایش بر اساس استاندارد [۱۹] NT-BUILD492 با هدف تعیین ضریب مهاجرت یون‌های کلرید و بررسی عملکرد مواد جایگزین بر دوام ملات‌های ساخته شده، انجام گرفت (شکل ۲). در این آزمایش پس از اجرای مراحل و شرایط آزمایش مطابق با استاندارد مذکور، عمق نفوذ یون‌های کلرید به درون ملات، با پاشش محلول ۰/۱ مولار نیترات نقره (شکل ۳) و اندازه‌گیری به وسیله کولیس انجام شد. پس از اندازه‌گیری عمق نفوذ، مقادیر به دست آمده جهت محاسبه ضریب مهاجرت یون‌های کلرید در

افزودنی به کار رفته پی برده و اثر هر یک را بر روی بافت و ساختار ملات مشاهده نمود.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مقاومت در برابر اسید

سیمان آلومینات کلسیم در مقایسه با سیمان پرتلند دارای مقاومت بیشتری در مقابل حملات اسیدی است. در سیمان پرتلند فاز هیدروکسید کلسیم به سرعت در حضور محیط اسیدی حل می شود که در نتیجه آن تخلخل افزایش می یابد. این افزایش تخلخل باعث نفوذ بیشتر مواد خورنده در محیط سیمانی شده و منجر به خرابی بیشتر بتن پرتلندی می شود [۲۰]. اما در سیمان آلومیناتی مکانیزم نسبت به سیمان پرتلندی به طور کلی متفاوت است. یکی از فازهای اصلی در هیدراسیون سیمان CAC، گیبسیت ( $AH_3$ ) است که در محیط های اسیدی تا PH حدود ۳ مقاوم می باشد. از طرفی مطابق رابطه ی ۶ حل شدن دیگر فازهای سیمان آلومیناتی نیز باعث تشکیل گیبسیت که فازی متراکم و پایدار است، می شود. در نهایت بر این دو موضوع عاملی برای کاهش خوردگی ناشی از محیط اسیدی در سیمان آلومینات کلسیم خواهد بود [۲۱].



در این تحقیق، یک طرح مخلوط کنترل (فاقد مواد جایگزین) و ۹ مخلوط با مقدار جایگزینی ۲۵، ۴۰ و ۶۰ درصدی پومیس، زئولیت و پودر سنگ آهک ساخته شد. این مخلوط ها پس از ۲۸ روز عمل -

جدول ۴- مقاومت فشاری مخلوط ها قبل (۲۸ روزه) و بعد از قرارگیری در اسیدسولفوریک (۹۰ روزه) بر حسب مگاپاسکال

مخلوط ها	مقاومت فشاری (مگاپاسکال)	
	بعد از ۲۸ روز	بعد از ۹۰ روزه
C	32.3	27.5
P25	41	33
P40	43	36.2
P60	20.6	11.4
Z25	43.8	34.5
Z40	48	38.9
Z60	23.6	12.1
L25	24.1	16.3
L40	22.8	13.6
L60	9.6	5.9

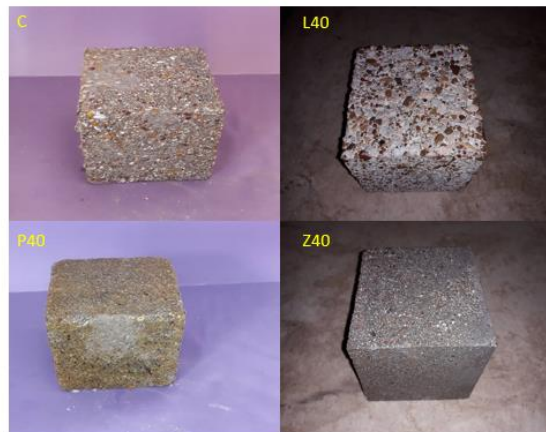
آوری در حوضچه آب، به مدت ۶۲ روز در محلول اسید سولفوریک قرار داده شدند. نتایج مقاومت فشاری در جدول ۴ نشان داده شده است. لازم به ذکر است برای اطمینان از وقوع پدیده تبدیل، مخلوط ها بعد از ۲۸ روز عمل آوری در آب به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد عمل آوری شدند [۹]. همان طور که از اشکال مشخص است در سن ۲۸ روز مخلوط Z40 با مقاومت ۴۸ مگاپاسکال دارای بالاترین مقاومت و مخلوط L60 با مقاومتی حدود ۱۰ مگاپاسکال دارای کمترین مقاومت می باشند.

نتایج نشان داد که افزودن پومیس و زئولیت تا جایگزینی ۴۰ درصد، باعث بهبودی مقاومت فشاری مخلوط ها شده است. برای مثال جایگزینی ۲۵ و ۴۰ درصدی پومیس به ترتیب باعث افزایش ۲۶ و ۳۳ درصدی و جایگزینی ۲۵ و ۴۰ درصدی زئولیت باعث افزایش ۳۵

نتایج نشان می‌دهد جایگزینی پودر سنگ آهک باعث افزایش بیشتر تخلخل در مقایسه با زئولیت و پومیس می‌شود. جایگزینی ۴۰،۲۵ و ۶۰ درصدی پودر سنگ آهک، تخلخل را به ترتیب ۳۳،۲۳ و ۸۰ درصد، نسبت به مخلوط کنترل افزایش داده است. از جدول ۵ مشخص است که در سن ۲۸ روز مخلوط کنترل دارای کمترین تخلخل در مقایسه با سایر مخلوط‌ها می‌باشد که علت آن می‌تواند ریزساختار متراکم‌تر این مخلوط باشد. با افزایش سن مخلوط‌ها از ۲۸ به ۹۰ روز، مخلوط کنترل یک روند افزایشی (۲۸ درصد) در تخلخل را نشان داده که موید وقوع پدیده تبدیل است. در فرایند تبدیل فازهای ناپایدار با چگالی کمتر به فازهای پایدار با چگالی بیشتر تبدیل می‌شوند [۲۲] و در نتیجه آن حجم مواد جامد، کاهش می‌یابد و تخلخل اضافه می‌شود. بر خلاف مخلوط کنترل، مخلوط‌های حاوی پومیس یک روند کاهشی در تخلخل را نشان می‌دهند. برای مثال جایگزینی ۴۰،۲۵ و ۶۰ درصدی پومیس باعث کاهش ۳۰،۲۸ و ۲۵ درصدی تخلخل در سن ۹۰ روز شده است. همچنین جایگزینی ۴۰،۲۵ و ۶۰ درصدی زئولیت، تخلخل را به ترتیب ۳۴،۳۲ و ۲۸ درصد کاهش داده است. این کاهش تخلخل در مخلوط‌های حاوی پومیس و زئولیت می‌تواند به دلیل تشکیل فاز استراتلینگایت باشد که عامل مهمی برای کنترل پدیده تبدیل است. مشابه این مورد در تحقیقات برخی محققین دیگر نیز گزارش شده است. به عنوان مثال هیکل و همکارانش [۲۱] گزارش دادند که استفاده از سرباره کوره آهن‌گدازی در مخلوط‌های پایه سیمان آلومیناتی باعث تشکیل فاز استراتلینگایت شده که در نتیجه آن تخلخل کاهش و مقاومت فشاری افزایش یافته است. بر خلاف پومیس و زئولیت، پودر سنگ آهک در هیچ‌یک از درصدهای جایگزینی نتوانسته تأثیر معنی‌داری بر بهبود تخلخل مخلوط‌ها از خود نشان دهد.

### ۳-۳- مهاجرت تسریع شده یون کلراید

در بحث دوام، یکی از مهم‌ترین مشکلات، خوردگی بتن در محیط‌های کلرایدی است. لذا باید نفوذپذیری بتن را در این محیط مورد بررسی قرار داد. در مطالعه پیش‌رو از روش مهاجرت تسریع شده یون کلراید (RCMT) استفاده شده است. اساساً مواد جایگزین سیمان از دو طریق بر ماتریکس خمیر سیمان تأثیر گذارند. اول از طریق خاصیت پرکنندگی و دوم اصلاح ریزساختار



شکل ۴- تصویر ظاهری مخلوط کنترل و مخلوط‌های حاوی ۴۰ درصد مواد جایگزین سیمان پس از نگهداری در اسید

### ۳-۲- حجم منافذ قابل نفوذ

واضح است که تخلخل تأثیر چشمگیری بر مشخصات مکانیکی و دوام مواد پایه سیمانی دارد. همچنین قابل ذکر است که تخلخل به مقدار زیادی وابسته به نوع محصولات هیدراسیون می‌باشد [۲۲]. متوسط نتایج مربوط به آزمایش حجم منافذ قابل نفوذ (تخلخل) در جدول ۵ ارائه شده است. همان‌طور که مشخص است در سن ۲۸ روز، جایگزینی پومیس، زئولیت و پودر سنگ آهک باعث افزایش تخلخل نمونه‌ها در مقایسه با مخلوط کنترل شده است. برای مثال جایگزینی ۴۰،۲۵ و ۶۰ درصدی پومیس باعث افزایش به ترتیب ۱۷، ۵ و ۲۶ درصدی تخلخل نسبت به مخلوط کنترل شده است. روندی مشابه برای مخلوط‌های حاوی زئولیت نیز مشاهده می‌شود.

جدول ۵- حجم منافذ قابل نفوذ مخلوط‌ها (%)

مخلوط ها	روزه ۲۸	روزه ۹۰
C	8.2	10.5
Z25	9.4	7.1
P25	9.5	7.6
L25	10.1	9.2
Z40	8.4	6.9
P40	8.6	7.3
L40	10.9	9.9
Z60	9.8	7.6
P60	10.3	7.9
L60	14.8	9.3

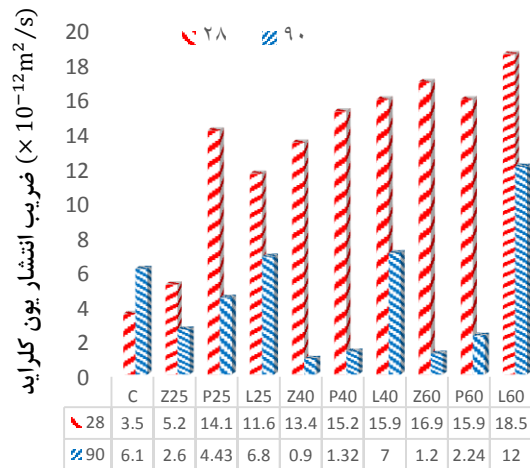
جایگزینی ۴۰،۲۵ و ۶۰ درصدی زئولیت باعث افزایش به ترتیب ۲،۱۵ و ۲۰ درصدی تخلخل نسبت به مخلوط کنترل شده است.

ماده مذکور بعد از واکنش با فاز ناپایدار  $C_2AH_8$  تشکیل فاز استراتلینگایت می‌دهند و این فاز، فازی پایدار و متراکم است، لذا باعث کاهش تخلخل شده است. بر خلاف مخلوط‌های حاوی پومیس و زئولیت، جایگزینی پودر سنگ آهک باعث افزایش نفوذپذیری شده است که به روشنی نشان از واکنش پذیری کم این ماده در سیمان آلومینات کلسیم می‌باشد به طور مثال با جایگزینی ۴۰،۲۵ و ۶۰ درصدی پودر سنگ آهک شاهد افزایش ضریب مهاجرت کلراید به میزان ۱۵،۱۱ و ۹۷ درصد هستیم.

### ۳-۴- آنالیز ریزساختاری

برای بررسی اثر مواد جایگزین بر ریزساختار ملات‌های پایه سیمان آلومیناتی از عکس میکروسکوپ الکترونی استفاده شد. اشکال ۷ و ۸ عکس میکروسکوپی مخلوط کنترل و مخلوط‌های حاوی ۴۰ درصد جایگزینی پومیس، زئولیت و پودر سنگ آهک را نشان می‌دهد. در شکل ۶ که ریزساختار مخلوط‌ها در سن ۲۸ روز را نشان می‌دهد، می‌توان شاهد ریزساختاری متراکم و همگن بود که تأیید می‌نماید پدیده تبدیل در این سن هنوز اتفاق نیافتاده و یا قابل توجه نیست و همین تراکم و انسجام ساختاری می‌تواند دلیل اصلی مقاومت بالاتر نمونه‌ها در سن ۲۸ روز باشد. شکل ۷ به ریزساختار مخلوط‌ها در سن ۹۰ اشاره دارد. همان‌طور که در شکل قابل مشاهده است در مخلوط کنترل و مخلوط حاوی ۴۰ درصد پودر سنگ آهک ریزترک و ریزحفره‌های زیادی دیده می‌شوند که مویید وقوع پدیده تبدیل است. تبدیل باعث ایجاد تخلخل و افزایش تخلخل موجب کاهش مقاومت فشاری و دوام این مخلوط‌ها شده است. به صورت کلی مقاومت مکانیکی با افزایش تخلخل کاهش می‌یابد، زیرا این قسمت جامد ماده است که بار خارجی وارده را تحمل می‌کند به همین دلیل، پدیده تبدیل می‌تواند توضیح دهنده مقاومت فشاری پایین و نفوذپذیری بیشتر این دو مخلوط باشد. قسمت دیگر شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی مخلوط‌های حاوی ۴۰ درصد پومیس و زئولیت را نشان می‌دهد. از این شکل به وضوح مشخص است که مخلوط‌های P40 و Z40 دارای ریز ساختاری همگن و متراکم هستند و جایگزینی پومیس و زئولیت باعث بهبود ریز ساختار آنها شده است. تراکم نسبی بالای نمونه‌ها، می‌تواند مقاومت فشاری و دوام قابل توجه این مخلوط‌ها را در مقایسه با مخلوط کنترل، توجیه

و محصولات هیدراسیون [۲۳]. از آنجایی که مواد پایه سیمانی موادی کامپوزیت و ناهمگنی هستند، مشخصات نفوذپذیری آنها در درجه اول به ساختار تخلخل (اندازه منافذ و مقدار تخلخل) بستگی دارد بنابراین بررسی نفوذپذیری به عاملی بسیار مهم و اساسی در مطالعات پژوهشگران این حوزه تبدیل شده است [۲۴]. نتایج ضریب مهاجرت تسریع شده یون کلراید در شکل ۵ آورده شده است. همانطور که قابل مشاهده است در سن ۲۸ روز، مخلوط‌های حاوی پومیس، زئولیت و پودر سنگ آهک دارای ضریب مهاجرت یون کلراید بالاتری در مقایسه با مخلوط کنترل هستند، که علت می‌تواند واکنش پذیری کم این مواد در سن پایین و همچنین عدم وقوع پدیده تبدیل در نمونه کنترل باشد.



شکل ۵- مقایسه ضریب مهاجرت یون کلراید مخلوط‌ها

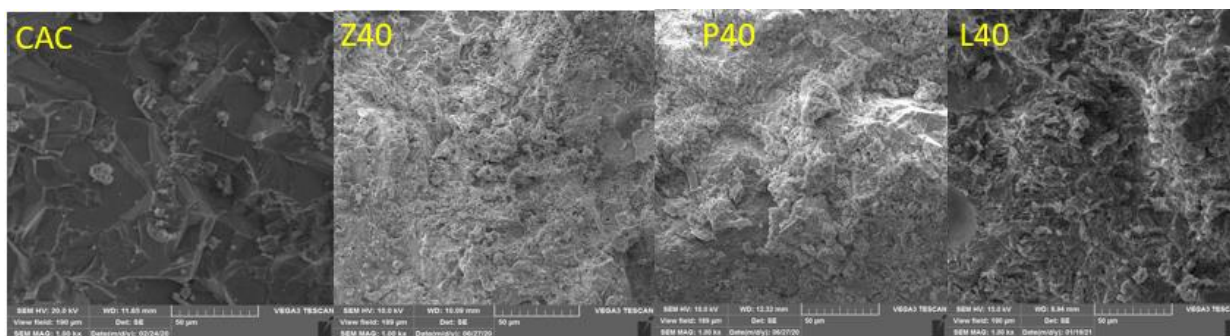
با افزایش سن به ۹۰ روز می‌توان شاهد تأثیر این مواد بر میزان نفوذپذیری نمونه‌ها بود. در سن ۹۰ روز این ضریب برای مخلوط کنترل ۷۴ درصد افزایش یافته که به روشنی نشان می‌دهد پدیده تبدیل به وقوع پیوسته است. اما جایگزینی پومیس و زئولیت باعث کاهش قابل توجه پدیده تبدیل و در نتیجه آن بهبود ضریب مهاجرت یون کلراید در سن ۹۰ روز شده است. جایگزینی ۴۰،۲۵ و ۶۰ درصدی پومیس کاهش به ترتیب ۹۱،۶۹ و ۸۶ درصدی ضریب را در مقایسه با سن ۲۸ روز در پی داشته است. اثر افزودن زئولیت بر کاهش ضریب مهاجرت یون کلراید نیز مشابه پومیس می‌باشد. با جایگزینی ۴۰،۲۵ و ۶۰ درصدی زئولیت، ضریب مهاجرت کلراید به ترتیب به میزان ۹۳،۵۰ و ۸۲ درصد کاهش یافت. نتایج تحقیق حاضر نشان داد که استفاده از پومیس و زئولیت تخلخل را نیز کاهش می‌دهد که علت آن می‌تواند این باشد که دو



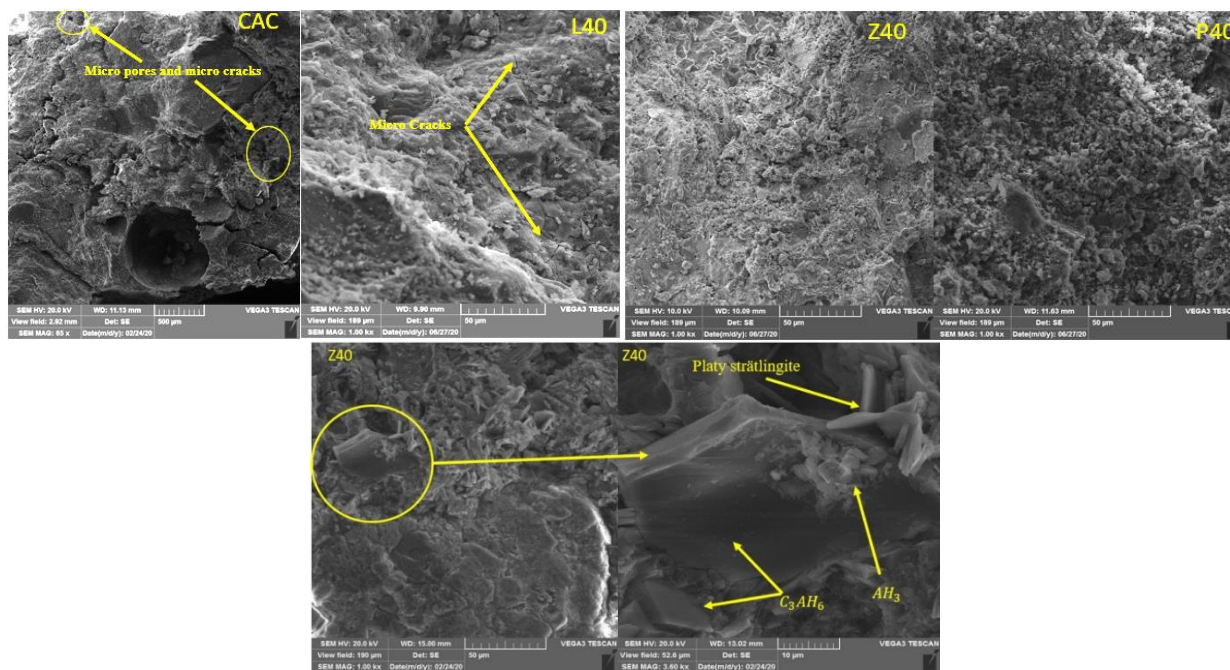
بررسی اثر درصد بالای جایگزینی مواد مکمل ...

مواد مکمل سیمانی با درصد بالای سیلیس، می‌توانند با فازهای ناپایدار سیمان آلومیناتی واکنش داده و استراتلینگایت را که فازی پایدار است، تولید کنند. واکنش مذکور قادر است باعث جلوگیری و یا کاهش پدیده تبدیل شود. قابل ذکر است که بررسی‌های ریزساختاری هر دو نمونه با نتایج دوام به دست آمده در مباحث قبلی کاملاً مطابقت دارد.

می‌کند. در نمای دیگری از شکل ۷ فازهای پایدار مشخص شده‌اند.  $C_3AH_6$  دارای ساختار مکعبی،  $AH_3$  دارای ساختار کریستالی و استراتلینگایت دارای ساختار صفحه‌ای می‌باشند [۲۵] که در شکل به وضوح قابل شناسایی هستند. این فازها عامل مقاومت دراز مدت در مخلوط‌های سیمان آلومیناتی هستند. مطابق آنچه در مقدمه به‌عنوان فرضیه مطرح گردید نتایج نشان داد که



شکل ۶- عکس میکروسکوپ الکترونی مخلوط کنترل و مخلوط‌های حاوی ۴۰ درصد پومیس، زئولیت و پودر سنگ آهک در سن ۲۸ روز



شکل ۷- عکس میکروسکوپ الکترونی مخلوط کنترل و مخلوط‌های حاوی ۴۰ درصد پومیس، زئولیت و پودر سنگ آهک در سن ۹۰ روز

با مقاومت ۴۸ مگاپاسکال دارای بالاترین مقاومت فشاری و مخلوط L60 با مقاومت ۱۰ مگاپاسکال دارای کمترین مقاومت است. نتایج نشان داد که افزودن پومیس و زئولیت تا جایگزینی ۴۰ درصد باعث بهبود مقاومت فشاری مخلوط‌ها در حدود ۳۹ درصد نسبت به مخلوط کنترل شده است. این افزایش مقاومت به دلیل واکنش سیلیس موجود در مواد جایگزین با فاز ناپایدار  $C_2AH_8$  است. اما

#### ۴- نتیجه گیری

بر اساس نتایج، قرار گرفتن مخلوط‌ها در اسید سولفوریک باعث کاهش مقاومت فشاری شده است. با این وجود مخلوط‌های حاوی پومیس و زئولیت دارای مقاومتی بیشتر از مخلوط کنترل بوده‌اند که نشان از تأثیر مثبت جایگزینی این مواد، بر مقاومت سیمان آلومینات کلسیم در برابر اسید است. در سن ۲۸ روز مخلوط Z40

Alumina cement." Calcium Aluminate Cements. CRC Press, 1990. 246-256.

[6] Goyns, A. "Calcium aluminate cement linings for cost-effective sewers." CAC: calcium aluminate cements 2001 (Edinburgh, 16-19 July 2001). 2001.

[7] Goyns, A. M., and M. Alexander. "Performance of various concretes in the Virginia experimental sewer over 20 years." Calcium Aluminates, Balkema (2014): 573-584.

[8] Pöllmann, Herbert. "Calcium aluminate cements—raw materials, differences, hydration and properties." Reviews in Mineralogy and Geochemistry 74.1 (2012): 1-82.

[9] Scrivener, Karen, and A. Capmas. "Calcium aluminate cements." Advanced concrete technology 3 (2003): 1-31.

[10] Qi C, Spagnoli D, Fourie A. Structural, electronic, and mechanical properties of calcium aluminate cements: Insight from first-principles theory. Construction and Building Materials. 2020 Dec 20;264:120259.

[11] Paris JM, Roessler JG, Ferraro CC, DeFord HD, Townsend TG, A Review of Waste Products Utilized as Supplements to Portland Cement in Concrete, Journal of Cleaner Production (2016)

[12] Son, H. M., et al. "Effect of nano-silica on hydration and conversion of calcium aluminate cement." Construction and Building Materials 169 (2018): 819-825.

[13] Chen, Junhong, et al. "The effect of nano- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive on early hydration of calcium aluminate cement." Construction and Building Materials 158 (2018): 755-760.

[14] Gosselin, Christophe. Microstructural development of calcium aluminate cement based systems with and without supplementary cementitious materials. No. THESIS. EPFL, 2009.

[15] Son, H. M., et al. "Effect of CaSO<sub>4</sub> on hydration and phase conversion of calcium aluminate cement." Construction and Building Materials 224 (2019): 40-47.

[16] Kırca, Önder, İ. Özgür Yaman, and Mustafa Tokyay. "Compressive strength development of calcium aluminate cement-GGBFS blends." Cement and concrete composites 35.1 (2013): 163-170.

[17] Standard, British. "Testing hardened concrete." Compressive Strength of Test Specimens, BS EN (2009): 12390-3.

[18] ASTM C642-13. "Standard test method for density, absorption, and voids in hardened concrete." West Conshohocken, PA: ASTM International (2013).

[19] Build, NT. "492. Concrete, mortar and cement-based repair materials: Chloride migration

افزودن پودر سنگ آهک باعث کاهش مقاومت فشاری مخلوط‌ها شده که علت آن می‌تواند واکنش پذیری کم این ماده با سیمان آلومیناتی و همچنین کاهش مقدار سیمان و در نتیجه کاهش محصولات هیدراسیون باشد.

- در سن ۲۸ روز مخلوط کنترل دارای کمترین تخلخل در مقایسه با سایر مخلوط‌ها است که علت آن ریزساختار متراکم‌تر این مخلوط می‌باشد. با افزایش سن از ۲۸ به ۹۰ روز، مخلوط کنترل یک روند افزایشی (۲۸ درصد) در تخلخل را نشان داده که مویید وقوع پدیده تبدیل است اما برخلاف مخلوط کنترل، تخلخل مخلوط‌های حاوی پومیس و زئولیت با افزایش سن، روندی کاهش را نشان دادند. این کاهش تخلخل در مخلوط‌های حاوی پومیس و زئولیت به دلیل تشکیل فاز پایدار استراتلینگایت است که باعث کنترل پدیده تبدیل در این مخلوط‌ها شده است.

- جایگزینی پومیس و زئولیت باعث کاهش پدیده تبدیل شد. در نمونه‌ی Z40 می‌توان شاهد بهبود قابل توجه در کاهش ضریب مهاجرت یون کلراید (۹۳ درصد) در مقایسه با مخلوط کنترل در سن ۹۰ روز بود. این نمونه به‌عنوان بهترین عملکرد، با داشتن ضریب مهاجرتی بسیار ناچیز در محدوده‌ی بتن‌های نفوذ ناپذیر قرار می‌گیرد.

- تصویر میکروسکوپ الکترونی مخلوط‌های حاوی ۴۰ درصد پومیس و زئولیت نشان داد که این مواد باعث بهبود ریزساختار مخلوط‌ها شده‌اند. تصاویر تأیید می‌کنند که نمونه‌های مذکور دارای ریزساختار همگن و متراکم هستند که می‌تواند مقاومت فشاری و دوام بالای آنها را در مقایسه با مخلوط کنترل، توجیه کند.

## ۵- مراجع

[1] Van Oss, H. G. "Mineral commodity summaries: Cement." US Geological Survey Mineral Commodity Summaries (2006).

[2] Miller, Sabbie A., et al. "Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050." Cement and Concrete Research 114 (2018): 115-124.

[3] Alcorn, Andrew. Embodied energy and CO coefficients for NZ building materials. The Centre, 2003.

[4] Juenger, M. C. G., et al. "Advances in alternative cementitious binders." Cement and concrete research 41.12 (2011): 1232-1243..

[5] Mangabhai, R. J. "Acidic corrosion of High

coefficient from non-steady-state migration experiments." Nordtest method 492.10 (1999).

[20] Dyer T. Influence of cement type on resistance to attack from two carboxylic acids. *Cement and Concrete Composites*. 2017 Oct 1;83:20-35.

[21] Heikal M, Radwan MM, Al-Duaij OK. Physico-mechanical characteristics and durability of calcium aluminate blended cement subject to different aggressive media. *Construction and building materials*. 2015 Mar 1;78:379-85.

[22] Scrivener KL. High-performance concretes from calcium aluminate cements', in 'Advanced Concrete Technology', 1215-1223.

[23] Shirani S, Cuesta A, De la Torre AG, Diaz A, Trtik P, Holler M, Aranda MA. Calcium aluminate cement conversion analysed by ptychographic nanotomography. *Cement and Concrete Research*. 2020 Nov 1;137:106201.

[24] He R, Ye H, Ma H, Fu C, Jin X, Li Z. Correlating the chloride diffusion coefficient and pore structure of cement-based materials using modified noncontact electrical resistivity measurement. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2019 Mar 1;31(3):04019006.

[25] Pöllmann H. Calcium aluminate cements—raw materials, differences, hydration and properties. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2012 Jan 1;74(1):1-82.

## **Investigation on the effect of high level of usage of supplementary cementitious materials on the acid resistance, chloride ion permeability and microstructure of calcium aluminate cement-based mortars**

**A.R. Rasekhisahneh**

**Ph.D Candidate of Civil Engineering, Yazd Branch, Islamic Azad University, Yazd, Iran.**

**M.A. Dashti Rahmatabadi \***

**Assistant Professor ,Department of Civil Engineering, Yazd Branch, Islamic Azad University, Yazd, Iran.**

**H. Madani**

**Associate Professor of Department of Civil Engineering, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran.**

**H. Dehghan Manshadi**

**Assistant Professor, Department of Civil Engineering, Yazd Branch, Islamic Azad University, Yazd, Iran.**

### **Abstract**

Calcium aluminate cement (CAC) is considered as a specific cement due to its special properties and maybe have improved performances compared to the Portland cement under some severe conditions. Although alumina cement has many advantages, it is not widely used in the construction industry because it obtains reduced strength in the long term and has not been adequately investigated. In this study, an attempt is made to improve the durability and mechanical properties of mortars with this type of cement using supplementary cementitious materials (SCMs) such as pumice, zeolite and limestone powder in high cement replacement levels. In this study, porosity, rapid chloride migration and acid resistance tests were employed to investigate the durability properties. In addition, the microstructure of the mixtures was investigated using scanning electron microscopy (SEM). The SCMs were used as cement substitution in proportions of 25, 40, and 60 % and a total of 10 mortar mixes were investigated. The results indicated that the pumice and zeolite significantly improved the mechanical strength and durability properties of the mixes. The microstructural studies revealed one of the most important reasons for the reduction of the compressive strength of the plain mixture. The results of this study show that the use of pumice and zeolite mitigates the conversion process, resulting in better performance of the mixes compared to the plain mixture.

**Keywords:** Calcium Aluminate Cement, Zeolite, Pumice, Acid Resistance, Supplementary Cementitious Materials, Conversion.

---

\* Corresponding Author: [dashti@iauyazd.ac.ir](mailto:dashti@iauyazd.ac.ir)