تأثير إضافة الملدنات علي خلطات عجائن الاسمنت البورتلاندي العادي

Effect of super plasticizer and pozzolanic material on the ordinary Portland cement pastes properties

حسن يونس ابورويلة – قسم الكيمياء ،كلية العلوم ، جامعة مصراتة ، مصراتة ، ليبيا

اسماعيل عبدالسلام الكسكاس – قسم الكيمياء ،كلية العلوم ، جامعة مصراتة ، مصراتة ، ليبيا

الخلاصة : Abstract

في الآونة الأخيرة اهتمت الكثير من دول العالم بمسألة خفض استهلاك الطاقة في صناعة الاسمنت والتقليل من تكلفته الاقتصادية وذلك باستخدام بعض المخلفات الصناعية التي تعتبر نواتج ثانوية للصناعة. مثل تراب بقايا حرق الفحم ودخان السليكا. واستخدام بعض الإضافات الكيميائية مثل الملدنات وهى مقللات للماء لتحسين الخواص الميكانيكية والفيزوكيميائية للاسمنت الناتج من هده الإضافات والذي يطلق عليه اسم ''الاسمنت المخلوط''.

لذلك اهتمت الدراسة بإلقاء الضوء علي الخواص الميكانيكية والفيزوكيميائية وكذلك ميكانيكية التفاعل للأسمنت البورتلاندي العادي عند إضافة الملدنات بهدف تقليل نسبة ماء الخلط دون التأثير علي معدل الليونة وانسيابية العجينة الأسمنتية. في هذا السياق تم استخدام ثلاثة من أكثر أنواع الملدنات شيوعا وهى بوليمرات النفثالين فورمالدهيد المسلفن"NF "وبوليمرات الميلامين فورمالدهيد المسلفن"MF" وكذلك بوليمرات الليجنوسلفونات"LF".

أثبتت النتائج أنَّ هده الملدنات الثلاثة قيد الدراسة تعمل على تقليل كمية المياه المضافة واللازمة لعملية الخلط مما يقلل من المسامية داخل الحجر الاسمنتى مما يزيد من كثافته الكلية والذي بدوره يؤدى إلى زيادة المثانة الميكانيكية.

ومن النتائج أيضا تبين إن معدل نمو المثانة الميكانيكية يختلف اختلافا طفيفا باختلاف نوع الملدن ويرجع دلك غالبا إلى الاختلاف فى الوزن الجزيئي والخواص الفيزيائية.

بينت النتائج أيضا إن الملدنات لها تأثير ايجابي على الخواص الإسمنتية من حيث المثانة الميكانيكية وخصوصا بعد الأسبوع الأول من الهيدرة.
لذلك فان الخلطات التي تحتوى على إضافات تكون مفضلة فى الأماكن البعيدة عن موقع خلط الخرسانة.

الكلمات المفتاحية : الكلنكر ، الملدنات ، المخاليط الإسمنتية ، هيدرة الاسمنت

1- المقدمة : Introduction

الأسمنت هي المادة التي لها القدرة على ربط قطع الحجارة أو الزلط أو الطوب لتعطيها المتانة والقوة المطلوبة للأغراض المختلفة .[1،2] ، هناك العديد من أنواع الأسمنت البورتلاندي التي تصنع لتتميز بخواص مختلفة، وتصنف الأنواع المختلفة من الأسمنت على أساس اختلاف معدل الهيدرة أو اختلاف معدل درجة حرارة الهيدرة، وأيضا على أساس مقاومة نوع الأسمنت للتآكل في المحاليل الملحية، وتعتمد الخواص المختلفة لأي نوع من أنواع الأسمنت على خواص المركبات المكونة للأسمنت ونسبة الجبس الموجودة، كذلك تعتمد على درجة نعومة الأسمنت.[3] وتلعب الإضافات الكيميائية دوراً مهمًا في إنتاج خرسانة ذات متانة عالية والتي تعرف بالخرسانة عالية المتانة High Performance Concrete ويرمز لها بالرمز HPC ، كما تعمل الإضافات الكيميائية علي تطوير التكنولوجيات الحديثة للخرسانة مثل مساعدات ضخ الخرسانة وتسهيل تشكيل الخرسانة، كذلك تحسين الكثير من الخواص الخرسانية. كما يمكن زيادة التأثير الايجابي للإضافات الكيميائية وذلك باستخدامها مع بعض النفايات الصناعية مثل الخبثslag ،دخان السليكا SF و رماد الفحم FA في النظام الأسمنتي وذلك لترشيد استخدام الخامات والحفاظ على البيئة.[4]

إن المواد الخرسانية الحديثة واستخداماتها تتطلب البحث والتطوير في نوعية الإضافات الكيميائية وذلك لتحسين وزيادة خواص كلاً من الخرسانة اللينة والمتحجرة، [5]

إن الإضافات الكيميائية التي يشار إليها كمقللات الماء تشمل أنواع كثيرة من الكيماويات العضوية التي تتداخل مع العمليات الكيميائية والفيزيوكيميائية التي تحدث في الخرسانة الطازجة (الخرسانة قبل تصلدها). [6]

هناك العديد من الدراسات التي وضحت تاثير الأنواع المختلفة من الملدنات علي هيدرة الاسمنت وتركيب مسام الاسمنت المتصلب في جميع الملدنات حيث ان حرارة الهيدرة في الأيام الأولي لاتوثر علي تفاعلات الهيدرة في المراحل الأخيرة للاسمنت المحتوي علي تلك الملدنات.[7,8,9]

2- الجزء العملي : Experimental part

2-1 تحضير المخاليط الأسمنتية : preparation of the cement mixtures

تم تحضير أربعة مخاليط مختلفة التراكيب، وكل خليط من هذه المخاليط تم تحضيره ثم وضعه في دورق دائري كبير وبداخله قطع من المطاط، وبعد ذلك تم رج هذا الدورق لمده ساعة لإتمام عملية التجانس بين محتويات الخليط، ثم حفظ كل خليط على حده في حافظة محكمة الغلق لحين إجراء عملية العجن.

جدول (1) تركيب المخاليط المختلفة المستخدمة في هذه الدراسة

المخاليط % Mix No.	اسمنت OPC%	نفتالين فورمالدهيد %NF	ميلامين فورمالدهيدMF%	اللجنوسلفونات %LS
Mix1	100	–	–	–
Mix2	100	0.75	–	–
Mix3	100	–	0.75	–
Mix4	100	–	–	0.75

2-2 تحضير العجائن الأسمنتية : preparation of the cement pastes

تضاف المياه (مياه الصنبور) لكمية من المخلوط المحضر بنسبة (C/W) 30 % ويتم الخلط والعجن على سطح أملس، وتكوم كمية المخلوط ثم يعمل بها حفرة في المنتصف ويصب فيها الماء ثم يتم العجن بعناية، وتتم عملية الخلط والمزج التام وتستغرق هذه العملية 3 دقائق.

3-2 صب وتشكيل العينات الأسمنتية Moulding and shaping cement : samples

يستخدم في هذه العملية قالب حديدى مقسم في صورة مكعبات ذات أبعاد داخلية 2×2×2 cm ثم توضع العجينة بحرص وبانتظام ويضغط عليها باليد ثم تنعم الطبقة النهائية بشكل جيد.

4-2 معالجة العينات: Curing of samples

مباشرة وبعد إتمام عملية الصب وتشكيل العينات يؤخذ القالب الحديدى الذي يحتوي علي مكعبات عجائن الأسمنت ويحفظ في إناء به نسبة رطوبة 100% عند درجة حرارة الغرفة لمدة 24 ساعة الأولى. بعد ذلك يتم تفكيك القالب الحديدي ويتم وضع المكعبات في مياه الصنبور حتي مواعيد الاختبارات وهي 1, 3 , 7, 28, 90 يوم. [10]

5-2 طرق الفحص والتحاليل Methods of Investigation and Analysis

1-5-2 قياس الكثافة الكلية : Bulk density (dp) measurements

يتم قياس الكثافة قبل تعيين المتانة الميكانيكية حيث يتم استخدام مكعبات الأسمنت قبل تكسيرها في تجربة المتانة الميكانيكية.

في هذه التجربة يتم وزن العينة المراد قياس كثافتها وهي معلقة في الماء، أيضا يتم وزنها بعد انتشالها من الماء دون تجفيفها من الماء للحفاظ على العينة بما فيها من مسام مشبعة بالماء، ويتم إجراء الأوزان على 3 مكعبات متماثلة بنفس الطريقة السابقة، ويتم تطبيق المعادلة الآتية لحساب الكثافة. [10]

$$\text{الكثافة} = \frac{\text{وزن العينة مشبعة بالماء} \times \text{كثافة الماء } g/cm^3}{\text{وزن العينة مشبعة بالماء} - \text{وزن العينة وهي معلقة في الماء}}$$

2-5-2 قياس قوة الانضغاط Compressive strength measurements

:

يتم هذا الاختبار علي ثلاث مكعبات من الأسمنت المراد اختباره علي الأقل على أن يؤخذ متوسط القيم الثلاث.

في هذا الاختبار يتم استخدام مكبس هيدروليكي مخصص لهذا الغرض ويتم قياس قوة الانضغاط لعدد 3 مكعبات كل على حدة عند كل زمن من أزمنة الهيدرة وهى 1، 3 ، 7 ، 28، 90 يوم.

تم استخدام جهاز من نوع (**ELE** compressive strength) بلد المنشأ ألمانيا لقياس قوة الانضغاط.

2-5-3 المسامية الكلية: (ε) Total porosity

بعد تعيين الكثافة والمحتوى المائي (Wt, Wn, We) للعينات يتم تعيين المسامية الكلية لعينات الأسمنت المتصلبة. [11]

3- النتائج والمناقشة : Results and Discussion

تم دراسة الخواص الرئيسية لهيدرة الأسمنت البورتلاندي العادي، كذلك تم توضيح تأثير إضافة أنواع الملدنات الثلاثة عليه عند أزمنة هيدرة محددة وهى بعد 1، 3، 7، 28، 90 يوم. في هذا السياق تم تحضير أربع مخاليط باستخدام مياه الصنبور بنسبة W/S 30% بالنسبة للمخلوط الأول وبنسبة 25% لباقي المخاليط المحتوية على الملدنات حيث أن وجود الملدنات يعمل على خفض نسبة المياه المضافة مع احتفاظ العجينة بنفس مستوى الليونة.

جدول (2): مكونات المخاليط الأربعة المحضرة

رقم المخلوط	الاسمنت OPC%	نفتالين فورمالدهيد %NF	ميلامين فورمالدهيد %MF	اللجنوسلفونات %LS	الماء %
Mix 1	100	–	–	–	30
Mix 2	100	0.75	–	–	25
Mix 3	100	–	0.75	–	25
Mix 4	100	–	–	0.75	25

تم تشكيل العينات كما سبق شرحها في الجزء العملي. كما تم دراسة ميكانيكية هيدرة هذه العينات وذلك عن طريق قياس المتانة الميكانيكية (mechanical strength) عند الأزمنة المختلفة حتى 90 يوم، كذلك تم قياس

نسبة المسامية (porosity) والكثافة الكلية (bulk density).

3-1- المتانة الميكانيكية Compressive strength

نتائج المتانة الميكانيكية للمخاليط المختلفة المتصلبة مبينة في (**الجدول 3**) وهذه النتائج تم تمثيلها بيانياً في (**الشكل 1**) مع زمن الهيدرة.

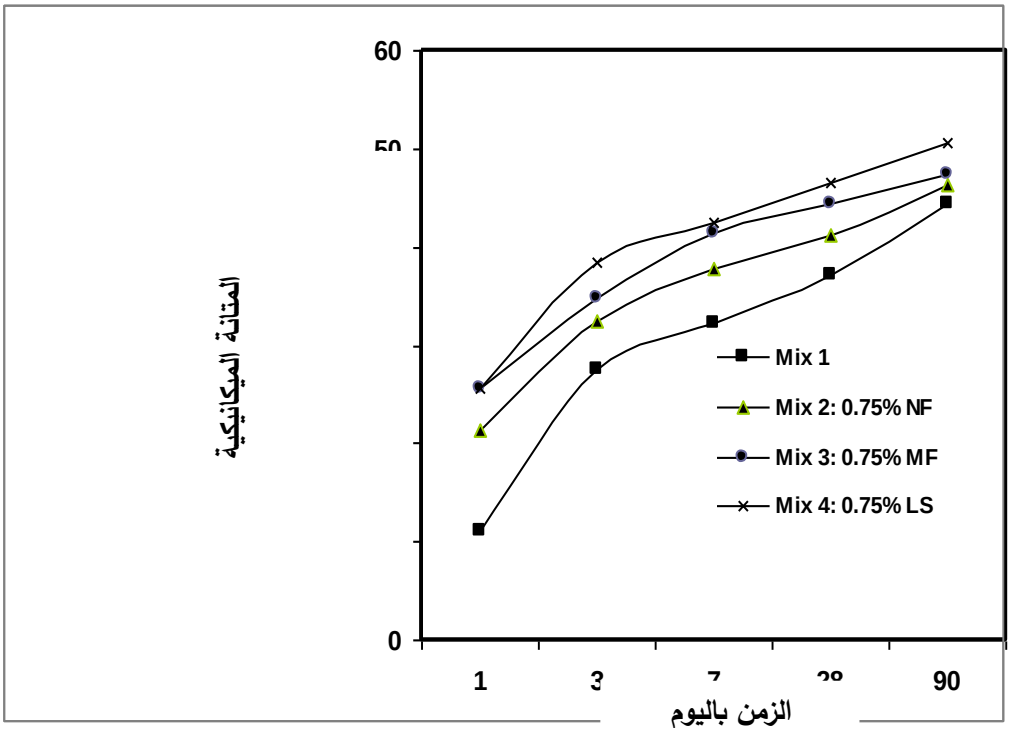
جدول (3): المتانة الميكانيكية للمخاليط الأربعة حتى 90 يوم من الهيدرة.

زمن الهيدرة باليوم / رقم المخلوط	المثانة الميكانيكية kg/cm^2				
	1	3	7	28	90
Mix 1	11	27.5	32.2	37.2	44.35
Mix 2	21.3	32.4	37.75	41.25	46.4
Mix 3	25.6	34.9	41.5	44.5	47.5
Mix 4	25.6	38.35	42.5	46.6	50.6

نتائج المتانة الميكانيكية المبينة في شكل (1) تشير الى زيادة قيم المتانة الميكانيكية تدريجيا مع زيادة زمن الهيدرة، وذلك لجميع المخاليط، ويرجع هذا لزيادة وتجمع منتجات هيدرة الأسمنت داخل النظام المسامي للعجائن المتصلبة للمخاليط مع مرور وقت الهيدرة حتى 90 يوم.[100]

شكل (1) يبين ان معدل نمو المتانة الميكانيكية للمخاليط المحتوية على الملدنات اكبر نسبيا من المخلوط الذي لا يحتوي عليها، مما يدل على أن وجود الملدنات في المخاليط يعمل علي زيادة معدل الهيدرة.

من الشكل أيضا يتبين ان نمو المتانة الميكانيكية يختلف اختلافا طفيفا باختلاف نوع الملدن المضاف ويرجع ذلك غالبا إلى اختلاف الوزن الجزيئي والخواص الفيزيائية لكل ملدن، ولكن بصفة عامة فكل الملدنات التي أضيفت إلى المخاليط المختلفة أدت إلى زيادة المتانة الميكانيكية عند كل أوقات الهيدرة حتى 90 يوم.



شكل (1): المتانة الكلية لمخاليط الأسمنت بدون وفي وجود الملدنات المختلفة

عند أزمنة الهيدرة المختلفة حتى 90 يوم.

3-2- الكثافة الكلية Bulk Density

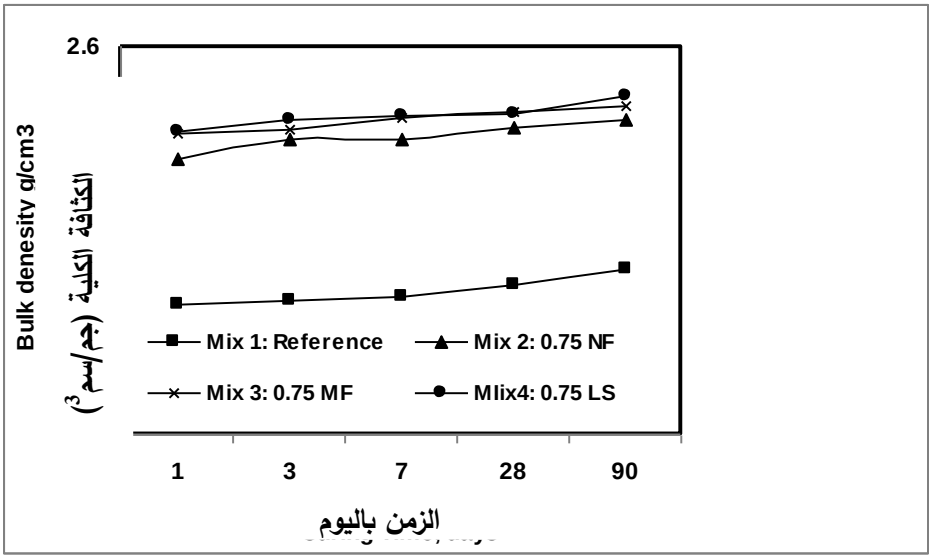
نتائج الكثافة للعجائن المتصلبة للمخاليط الأربعة مبينة في (**الجدول 3**)، هذه القيم تم تمثيلها بيانيا في (**الشكل 2**) بالنسبة لزمن الهيدرة.

جدول (3): الكثافة الكلية لمخاليط الأسمنت بدون وفي وجود الملدنات عند أزمان الهيدرة المختلفة حتى 90 يوم

زمن الهيدرة باليوم / رقم المخلوط	الكتافة الكلية % ,				
	1	3	7	28	90
Mix 1	2.1362	2.142	2.1486	2.1687	2.1976
Mix 2	2.396	2.4322	2.4333	2.4542	2.4676
Mix 3	2.4452	2.4501	2.4722	2.4832	2.4922
Mix 4	2.4476	2.4701	2.475	2.4778	2.51

أن زيادة عملية الهيدرة تؤدى الى زيادة نواتج الهيدرة التي تملأ المسام الموجودة داخل الحجر الأسمنتى والذي بدوره يزيد من كثافة عينات الأسمنت المتصلبة للمخاليط الأربعة،

بالنظر الى شكل (2) نجد أن معدل ازدياد الكثافة أكبر في المخاليط أرقام 2،3،4 والتي تحتوي على الملدنات ربما يكون راجع إلى أن إضافة الملدنات تعمل على زيادة تباعد الحبيبات الإسمنتية عن بعضها جراء التنافر الكهروستاتيكي الذي تسببه الملدنات، مما يؤدى إلى زيادة أحجام المسام بين حبيبات الاسمنت مؤديًا إلى استيعاب أكبر قدر من نواتج الهيدرة.



شكل (2): الكثافة الكلية لمخاليط الأسمنت بدون وفي وجود الملدنات المختلفة

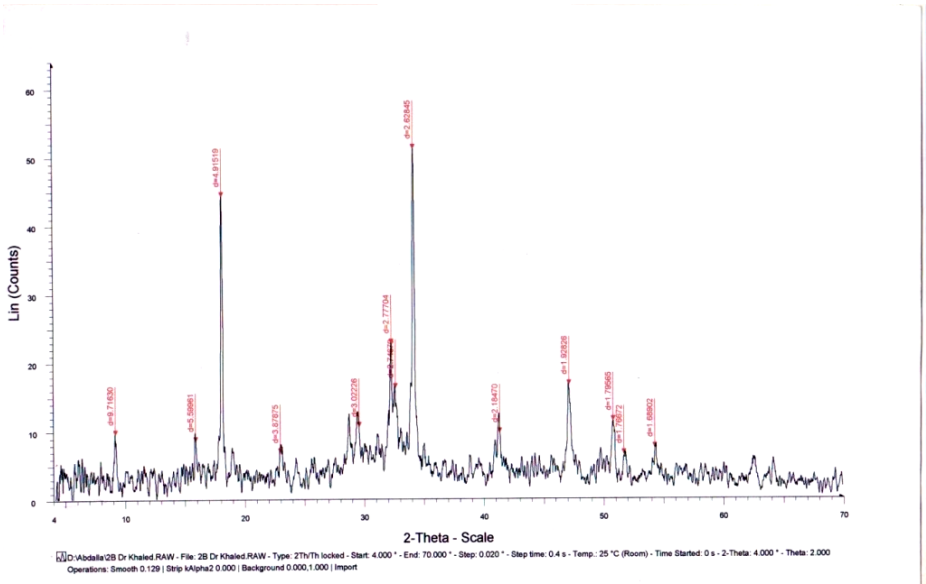
عند أزمنة الهيدرة المختلفة حتى 90 يوم.

3-3 التركيب المعدني Phase composition

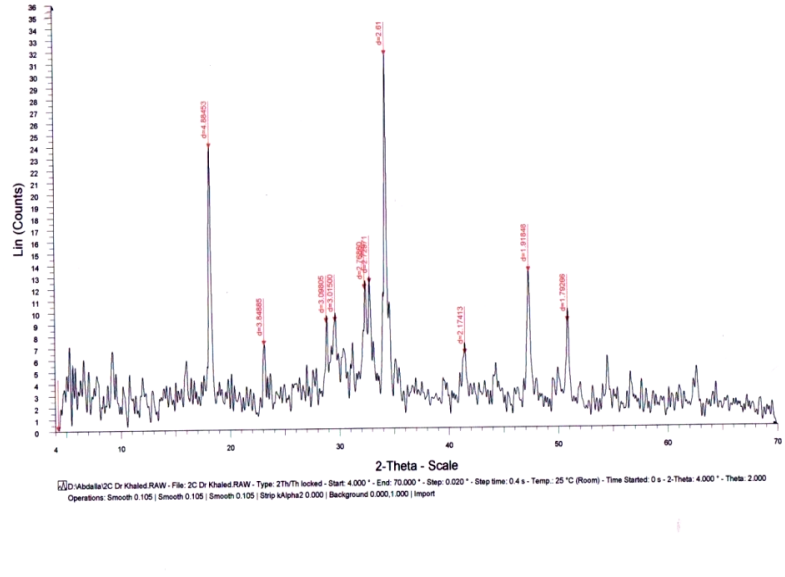
التركيب المعدني لمنتجات هيدرة الأسمنت البورتلاندي عند الأزمنة المختلفة حتى 90 يوم تم تحديده والتعرف عليه باستخدام حيود الأشعة السينية X-ray diffraction (XRD) .

نتائج XRD لعجائن الأسمنت المحتوية على الأسمنت والملدن عند أزمنة الهيدرة المختلفة كما في شكل (3) تبين القمم المميزة لوجود Q (d=3.3368) وبداية ظهور القمم العريضة المميزة لهيدروكسيد الكالسيوم (d=4.9119, 2.6254, 1.9259, 1.7954) بالاضافة لوجود قمم على هيئة بلورات ضعيفة من سليكات الكالسيوم المتهيدرة crystalline calcium silicate hydrate

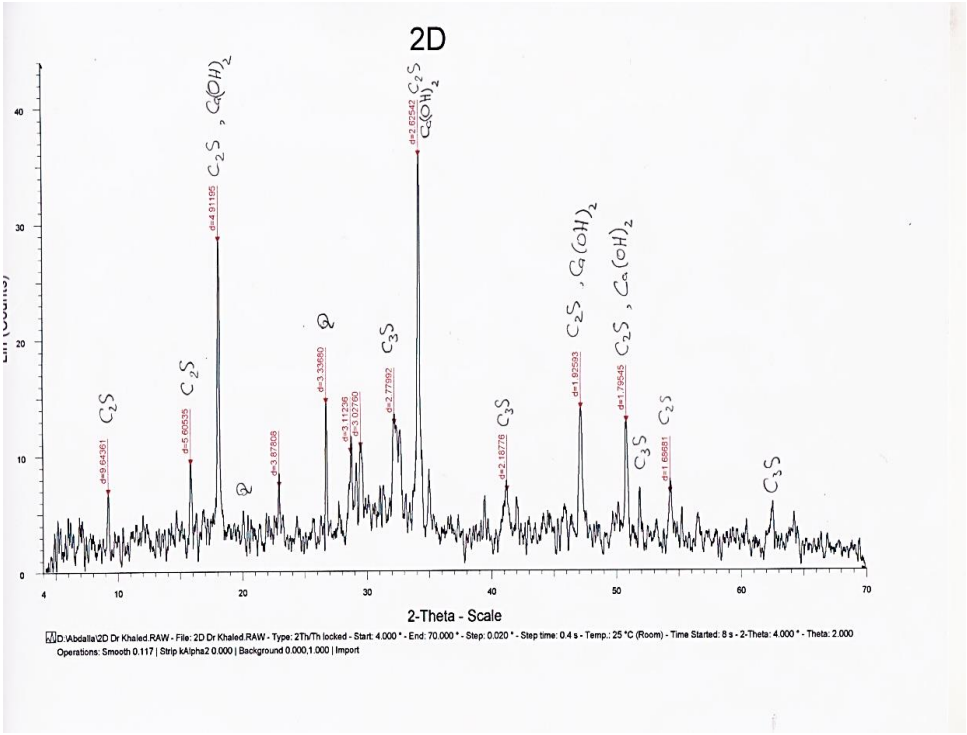
(d=5.6053, 4.9119, 2.7799, 2.1877, 1.9259) وذلك كله بعد 3 أيام من الهيدرة. مع زيادة زمن الهيدرة فان القمم المميزة للكوارتز "Q" تقل مع زيادة كثافة أو ارتفاع القمم الأخرى المميزة لوجود CH و CSH ويزداد نسبة وجود هذين الطورين بزيادة زمن الهيدرة طرديا حتى 90 يوم.



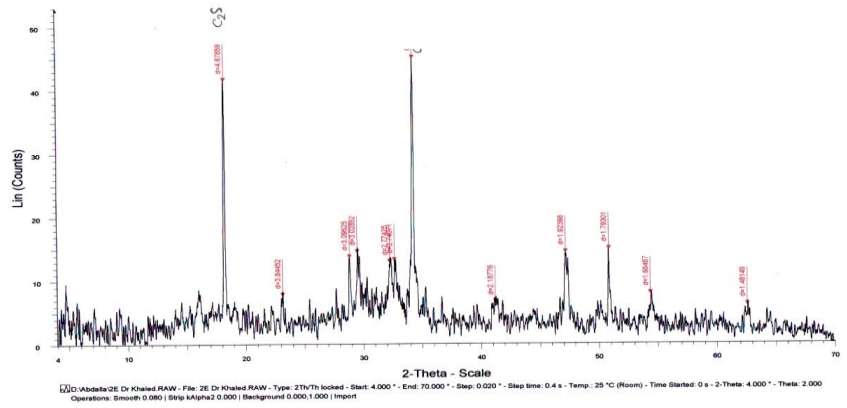
شكل (A–3): للمخلوط المتكون من الأسمنت البورتلاندي العادى والملدن والمتهدرت عند 3 أيام



شكل (B–3): للمخلوط المتكون من الأسمنت البورتلاندي العادى والملدن والمتهدرت عند 7 ايام



شكل (C–3): للمخلوط رقم المتكون من الأسمنت البورتلاندي العادى والملدن المتهدرت عند 28 يوم



شكل (D–3): للمخلوط المتكون من الأسمنت البورتلاندي العادى والملدن المتهدرت عند 90 يوم

الاستنتاجاتConclusions

اتبثت النتائج أن الملدنات تعمل على تقليل كمية الماء المضافة اللازمة لعملية الخلط مما يقلل من وجودا لمسامية داخل الحجر الأسمنتى مما يزيد من كثافة الحجر الأسمنتي الذي بدوره يزيد من المتانة الميكانيكية للحجر الأسمنتي في وجود أي من الملدنات الثلاثة محل الدراسة. تبين أيضا ان نمو المتانة الميكانيكية يختلف اختلافا طفيفا باختلاف نوع الملدن المضاف ويرجع ذلك غالبا إلى اختلاف الوزن الجزيئي والخواص الفيزيائية لكل ملدن، ولكن بصفة عامة فكل الملدنات التي أضيفت إلى المخاليط المختلفة أدت إلى زيادة المتانة الميكانيكية عند كل أوقات الهيدرة حتى 90 يوم.

تشير النتائج إلي أن وجود أحد أنواع الملدنات الثلاثة المستخدمة في هذه الدراسة يعمل على تهدئة الشك الابتدائي والنهائي للعجينة الأسمنتية نتيجة تهدئة تحول الاترنجيت ettringite إلى المونوسلفات monosulfate.

المراجع REFERENCES

1- Taylor. H, ‘‘The Chemistry of Cement’’, I, Academic Press, Inc., London (1994).

2- Lea. F, ‘‘The Chemistry of Cement and Concrete’’, 3rd Edn. Edward Arnold Ltd. (1970).

3- Neville. A, ‘‘Properties of Concrete’’, 3rd. Edn., ELBS & Longman, London (1981).

4- Shaheen. A, ‘‘The Use of Rice Husk Ash as a Partial Replacement Material for Cement in Concrete Mixes’’, Ph.D. Thesis, Faculty of Science, Zagazig University, Egypt, (2000).

5- Maria. S, Gdoutos. K, and Shah. P, ‘‘Hydration and Properties of Novel Blended Cements Based on Cement Kiln

Dust and Blast – furnace Slag", Cement and Concrete Research, Volume 33, 1269 (2003).

6- Burgos-Montes. O, Palacios. M, Rivilla. P, Puertas. F, "Compatibility between superplasticizer admixtures and cements with mineral additions", Construction and Building Materials, Volume 31, 300 (2012).

7- Stark. J, "Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis", Cement and Concrete Research, Volume 41(7), 666 (2011).

8- Kovler. K, Roussel, N, "Properties of fresh and hardened concrete", Cement and Concrete Research, Volume 41 (7), 775 (2011).

9- Stark. J, "Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis", Cement and Concrete Research, Volume 41(7), 666 (2011).

10- Kumar. P, "High performance super plasticized silica fume mortars for Ferro cement works", Architecture and civil engineering, Volume 8, lusse 2, 2010, pages 129-134.

11- El-Didamony. H, Haggag. M, and Abo-El-Enein. S, "Studies on Expansive Cement, II-Hydration Kinetics; Surface Properties and Microstructure", Cement and Concrete Research, Volume 8, 351 (1978).