




## Thermodynamic and kinetic study of LC3 cement during sulfate attack

Sama Karkhaneh<sup>1</sup>, Amir Tarighat<sup>2</sup>, Saeed Ghaffarpour Jahromi\*<sup>2</sup> 

<sup>1</sup> Department of Civil Engineering, Shahid Rajaei Teacher Training University, Tehran, Iran.

<sup>2</sup> Department of Civil Engineering, Shahid Rajaei Teacher Training University, Tehran, Iran.

**ABSTRACT:** Concrete is the most common materials for the construction. One of the most important issues about the concrete construction design is the service life of structure. The concrete sulfate attack as the well-known concrete deterioration problem reduces the service life of concrete structures. In this study, LC3 cement (limestone calcined clay cement) as an eco-friendly cement due to the reduction of clinker demand, and also as an effective solution for the increasing the cement durability in sulfate-rich environments has been studied. A thermodynamic simulation has been conducted to evaluate the performance of LC3 cement (limestone calcined clay cement) against the sulfate attack, with the consideration of the time parameter, using a thermodynamic software. The simulation results are compared with experimental and modeling results to the confirmation of present model accuracy. The comparison of result shows the suitable conformity. In this study, different kinetics level for ettringite and gypsum (as the main products of sulfate attack) formation has been introduced. Analyzing kinetics diagrams show that high Calcined Clay/ Calcined Clay + Limestone ratio leads to reduction of ettringite and gypsum formation amount and formation rate during the sulfate attack, however Calcined Clay/ Calcined Clay + Limestone ratio of 0.6 could be consider as the optimal ratio because of better kinetics performance.

### Review History:

Received: Jan. 11, 2023

Revised: Mar. 09, 2024

Accepted: May, 15, 2024

Available Online: Jun. 17, 2024

### Keywords:

LC3 Cement

Sulfate Attack

Thermodynamics

Ettringite

Gypsum

### 1- Introduction

One of the most important issues in the design and construction of concrete structures is their service life. Durable concrete structures increase the useful life of the construction, and also, decrease the irreparable damage to the environment. Sulfate attack can be mentioned as one of the most well-known deteriorations of concrete structures. The difference in the concentration of chemical phases between the internal and external environments of the concrete sample in saturated conditions, or the flow of sulfate-rich solution into the concrete sample in unsaturated conditions, causes the penetration and diffusion of sulfate ions into the concrete cement system. Penetration and diffusion of sulfate ions into the concrete cement system disturbs the equilibrium conditions of the system [1]. According to the second law of thermodynamics, the cement system returns to equilibrium due to the occurrence of chemical reactions between different phases. Finally, in order to return to the equilibrium state of the system, expanded phases such as gypsum, ettringite and under certain conditions, thaumasite are formed as a result of chemical reactions. Different theories with different approaches have emphasized the main role of the formation of expanding phases such as ettringite in the deterioration of

concrete during sulfate attack. Therefore, one of the effective solutions for increasing sulfate resistance of concrete is to reduce the production of expanding phases in concrete during sulfate attack. The reduction of aluminum and calcium ions available in the cement system causes a reduction in the production of expanding phases. Due to its high pozzolanic property, calcined clay causes more portlandite to be consumed during the cement hydration process, and in this way, it significantly reduces the calcium in the cement system. The reduction of available calcium ions in the cement system, despite the presence of high amounts of aluminum ions, causes a decrease in the production of expanding phases such as ettringite during sulfate attack. Recently, a new type of ternary cement called LC3 has been presented, which is produced by replacing a part of cement clinker with calcined clay and stone-lime. LC3 cement, as an environmentally friendly cement, preserves natural resources and reduces carbon dioxide production [2]. LC3 cement is expected to perform well in sulfate environments due to the presence of calcined clay.

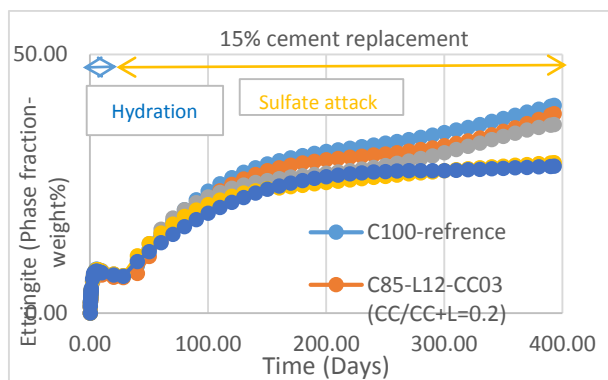
Despite extensive studies about the cement hydration or sulfate attack, the kinetic-chemical investigation of the cements, especially LC3 cement, as an eco-friendly

\*Corresponding author's email: saeed\_ghf@sru.ac.ir



**Table 1. Characteristics of cementitious mixture samples**

Cement replacement amount	CC/(CC+L)	Mixture ID
0	-	C100
15%	0.2	C85-L12-CC03
	0.4	C85-L09-CC06
	0.6	C85-L06-CC09
	0.8	C85-L03-CC12
30%	0.2	C70-L24-CC06
	0.4	C70-L18-CC12
	0.6	C70-L12-CC18
	0.8	C70-L06-CC24
45%	0.2	C55-L36-CC06
	0.4	C55-L27-CC18
	0.6	C55-L18-CC27
	0.8	C55-L09-CC36

**Fig. 1. The process of kinetic changes of ettringite phase for 15% replacement of cement exposed to 30 g/l sodium-sulfate solution ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) during 28 days of hydration and 365 days of sulfate attack**

cement, has received less attention during the attack. Sulfate. Therefore, in this study, the behavior of LC3 cement, kinetic changes of ettringite and gypsum as the main products of sulfate attack has been studied, using thermodynamic science and considering the time parameter.

## 2- Methodology

In this study, the thermodynamic and kinetic simulation has been used to study the kinetic changes of ettringite and gypsum, as the main products of cement sulfate attack. The behavior of LC3 cement samples with different ratios of CC/CC+L (the ratio of calcined clay to the total amount of calcined clay and limestone) and different percentages of substituted cement have been investigated. Thermodynamic calculations have been done using PHREEQC geochemical code [3]. In addition to the equilibrium reactions, the kinetic reactions of the material during hydration and sulfate attack

**Table 2. Physical characteristics and chemical composition (XRF) of portland cement, limestone and calcined clay and simulation conditions as input parameters of the model [4]**

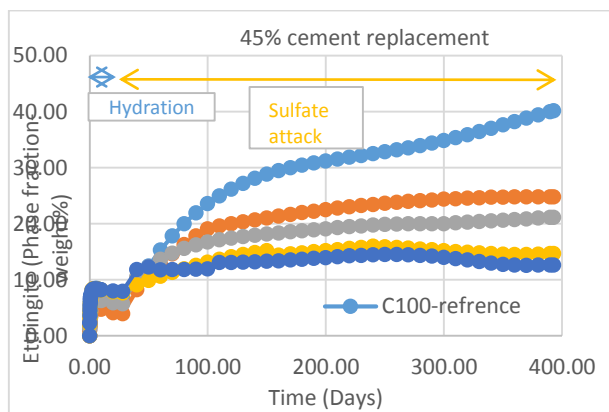
wt.%	Cement	Limestone	Calcined clay
$\text{SiO}_2$	19.51	0.11	52.00
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4.42	0.00	43.80
$\text{Fe}_{203}$	3.12	0.04	0.33
CaO	63.85	54.96	0.03
MgO	2.10	0.15	0.01
$\text{SO}_3$	3.25	0.03	0.10
$\text{Na}_2\text{O}$	0.19	0.06	0.14
$\text{K}_2\text{O}$	0.83	0.00	0.29
$\text{TiO}_2$	0.31	0.00	1.53
$\text{P}_{205}$	0.33	0.00	0.16
MnO	0.05	0.00	0.01
<b>Physical composition</b>			
Loss on Ignition (LOI)	1.54	42.25	1.47
Specific Surface Area (A) ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	1.41	3.60	13.56
<b>Mixing conditions</b>			
w/b			0.4
T ( $^{\circ}\text{C}$ )			20
RH (%)			1

have also been modeled. The materials used in this research, as input parameters, include ordinary Portland cement, calcined clay containing 95% metakaolin and limestone. In this study, Portland cement sample (C100) is considered as a reference model. The characteristics of the studied cement samples are presented in Table 2. The physical characteristics and chemical composition of the materials and simulation conditions are given in Table 3.

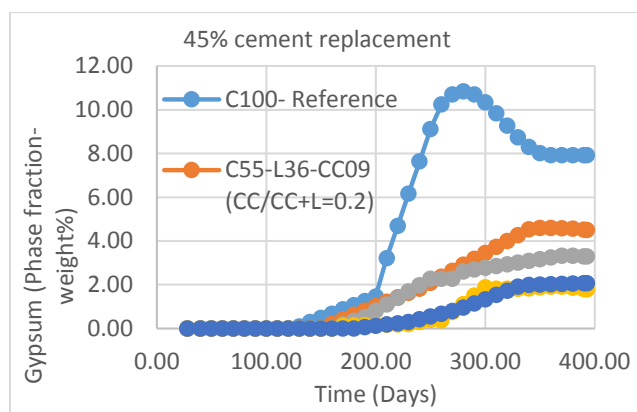
Cemdata18 software has been used as the thermodynamic database to define the thermodynamic properties of cement phases. The C-S-H phase is modeled using the CSHQ ideal model [5]. The alkaline members of the CSHQ model, has been used as a solution for simulating the absorption of alkalis. In addition to the absorption of sodium and potassium ions on the C-S-H surface, the absorption of other ions is also considered using DDL (diffuse-double layer) surfaces in PHREEQC. In this study, cement samples were exposed to a 30g/l sodium sulfate solution for 365 days, after 28 days of hydration. The results of cement hydration have been compared with the experimental [6], and numerical studies [7]. The validation results show that the present model is able to predict the composition of pore solution and precipitated phases very well.

## 3- Discussion and results

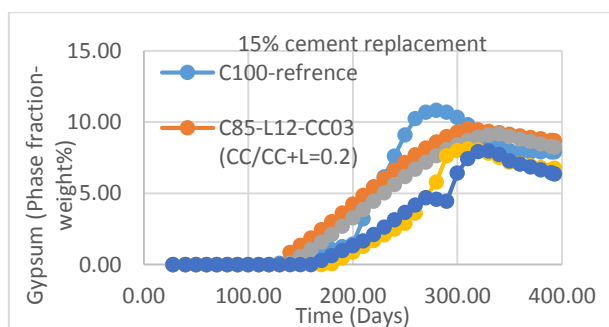
Figures (1) and (2) show the process of kinetic changes of ettringite phase during the hydration p and sulfate attack. The production rate of ettringite increases at the beginning of the hydration process and sulfate attack, and after that, the kinetics of ettringite production gradually decreases. During



**Fig. 2.** The process of kinetic changes of ettringite phase for 45% replacement of cement exposed to 30 g/l sodium-sulfate solution ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) during 28 days of hydration and 365 days of sulfate attack



**Fig. 4.** The process of kinetic changes of gypsum phase for 45% replacement of cement exposed to 30 g/l sodium sulfate solution ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) during 365 days of sulfate attack



**Fig. 3.** The process of kinetic changes of gypsum phase for 15% replacement of cement exposed to 30 g/l sodium sulfate solution ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) during 365 days of sulfate attack

the sulfate attack, due to the entry of a large amount of sulfate ions into the cement system, the monosulfate phase enters into a chemical reaction. This chemical reaction begins with the influx of a large number of sulfate ions. It leads to the monosulfate conversion into the secondary ettringite. Sulfate, calcium and aluminum ions are the main components required to produce ettringite phase. The production of ettringite is gradually limited by the consumption of the main components required for the production of ettringite phase. Therefore, the production kinetics of ettringite gradually decreases after an initial peak. The replacement of cement clinker with calcined clay and limestone leads to a decrease in the production of ettringite phase compared to the reference sample. LC3 cement has more effect on the production of the secondary ettringite rather than primary ettringite. The Control of the first stage of secondary ettringite production leads to reduction of sudden stress due to the sudden formation of large amounts of ettringite with a high production. The uniformity of the

ettringite formation rate is disturbed in samples with CC/CC+L ratio, higher than 0.6. Therefore, CC/CC+L ratio equal to 0.6, can be considered as the optimal value.

Figures (3) and (4) show the process of kinetic changes of the gypsum phase. The amount of gypsum production decreases with the increase of two parameters, the percentage of cement replacement and CC/CC+L ratio, during sulfate attack. At first, the diagrams of kinetic changes of the gypsum phase indicate a period of the quiescent stage. In this stage, no amount of the gypsum phase is consumed or produced during the sulfate attack (the first stage of the kinetic changes of the gypsum phase). Obviously, the expanding and destructive gypsum is produced later when the path of the first stage of gypsum production is longer. Therefore, the longer path of the first stage of gypsum changes (quiescent stage) leads to a delay in gypsum production and a delay in the development of stress caused by the production of the expanding phase of gypsum in the cementitious system. Then, in the next stage, the gypsum phase starts to be produced during the sulfate attack (second stage). Gypsum phase is produced to the maximum amount in the second stage. In this stage, gypsum phase is formed with two different production rates, low and high rates. The second stage of kinetic changes of the gypsum phase is the stage of starting production of gypsum up to the maximum value. At this stage, the gypsum phase starts to be produced and the production rate of the gypsum phase accelerates to the final amount of gypsum phase production. The increase of two parameters, cement replacement percentage and CC/CC+L ratio, decreases the amount of gypsum production rate kinetically, in addition to the final amount of gypsum phase production. Finally, the gypsum phase moves towards a stable value (third stage). In the third stage of the kinetic changes of gypsum, the amount of gypsum remains constant or decreases slightly. It finally tends to a constant value and reaches equilibrium during sulfate attack. The conversion of the gypsum phase to ettringite phase is the reason of gypsum reduction in the third stage.

#### 4- Conclusions

The results of this study show that three different kinetic stages can be considered for the formation of secondary ettringite and gypsum during sulfate attack. In general, the increase of two parameters, the percentage of cement replacement and the ratio of calcined clay to the total of calcined clay and limestone leads to a decrease in the amount and production rate of destructive phases of ettringite and gypsum in LC3 cement, during sulfate attack. The first stage of ettringite formation has a high rate. By increasing the ratio of calcined clay to total calcined clay and limestone, the production of secondary ettringite is kinetically controlled in the first stage of ettringite formation. Therefore, the initial sudden stress due to the rapid formation of the expanding phase of ettringite no longer occurs during the sulfate attack. In LC3 cement, the production of the gypsum is delayed during sulfate attack due to the increase in the duration of the first stage of the kinetic change of the gypsum. Therefore, the sudden stress resulting from the production of the expanding phase of gypsum is also delayed and controlled kinetically. Due to the production of the secondary ettringite phase in a lower amount and with a more uniform production rate, the parameter of the ratio of calcined clay to the total of calcined clay and limestone equals 0.6 (not the higher ratio, equal to 0.8) can be introduced as the optimal value in LC3 cement.

#### References

- [1] S. Siegesmund and R. Snethlage, *Stone in architecture: properties, durability*, Springer Science & Business Media, (2011).
- [2] S. Joseph, S. Bishnoi and S. Maity, An economic analysis of the production of limestone calcined clay cement in India. *Indian Concrete Journal*, 90(11) (2016) 22-27.
- [3] W. Kunther, B. Lothenbach and K. Scrivener, On the relevance of volume increase for the length changes of mortar bars in sulfate solutions. *Cement and Concrete Research*, 46 (2013) 23-29.
- [4] D. Kulik, Improving the structural consistency of CSH solid solution thermodynamic models. *Cement and Concrete Research*, 41(5) (2011) 477-495.
- [5] B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci and K. Scrivener, Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research*, 38(6) (2008) 848-860.
- [6] I. Baur, P. Keller, D. Mavrocordatos, B. Wehrli and C.A. Johnson, Dissolution-precipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate. *Cement and concrete research*, 34(2) (2004) 341-348.



## مطالعه‌ی ترمودینامیکی و سینتیکی عملکرد سیمان LC3 طی حمله‌ی سولفاتی

سما کارخانه<sup>۱</sup>، امیر طریقت<sup>۲</sup>، سعید غفاریور جهرمی<sup>۱\*</sup>

۱- گروه سازه و زلزله، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران  
۲- گروه ژئوتکنیک و آب، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران.

### تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۲۱  
بازنگری: ۱۴۰۲/۱۲/۱۹  
پذیرش: ۱۴۰۳/۰۲/۲۶  
ارائه آنلاین: ۱۴۰۳/۰۳/۲۸

### کلمات کلیدی:

سیمان LC3  
حمله سولفاتی  
ترمودینامیک کلاسیک  
اترینگایت  
گچ

**خلاصه:** بتن از پرکاربردترین و مهمترین مصالح در بحث ساخت و ساز است. یکی از موضوعات پر اهمیت در طراحی و ساخت سازه‌های بتنی، عمر سرویس دهی آنها است. حمله‌ی سولفاتی در بتن، از شناخته شده ترین خرابی‌های بتن است که باعث کاهش عمر سرویس دهی سازه‌های بتنی می‌شود. در این مطالعه، سیمان LC3 (جایگزینی بخشی از کلینکر با رس کلسینه شده و سنگ آهک)، به عنوان راه حل موثری برای افزایش پایداری سیمان در محیط‌های غنی از سولفات و همچنین، کمک به مسائل زیست محیطی حاصل از کاهش نیاز به کلینکر مصرفی، مورد توجه قرار گرفته است. مطالعه‌ی ترمودینامیکی در باب ارزیابی عملکرد سیمان LC3 در برابر حمله‌ی سولفاتی، با در نظر گرفتن پارامتر زمان، با استفاده از نرم افزار ترمودینامیکی، انجام شده است. مقایسه‌ی نتایج حاصل از شبیه سازی ترمودینامیکی با سایر مطالعات حاکی از دقت و صحت شبیه سازی‌های انجام شده است. در این مطالعه، بررسی نتایج منجر به معرفی مراحل مختلف سینتیکی تغییرات فازهای اترینگایت و گچ به عنوان محصولات اصلی حمله‌ی سولفاتی شد. بررسی نمودارهای تغییرات سینتیکی فازهای اترینگایت و گچ حاکی از آن است که افزایش دو پارامتر درصد جایگزینی سیمان و نسبت مقدار رس کلسینه شده به مجموع رس کلسینه شده و سنگ آهک، سبب کاهش میزان و نرخ تولید دو فاز مخرب اترینگایت و گچ در طی حمله‌ی سولفاتی می‌شود. همچنین، مقدار پارامتر نسبت مقدار رس کلسینه شده به مجموع رس کلسینه شده و سنگ آهک، برابر با ۰/۶، به عنوان نسبت بهینه‌ی جایگزینی رس کلسینه شده و سنگ آهک در سیمان LC3، معرفی شد.

### ۱- مقدمه

حمله‌ی سولفاتی خارجی شناخته می‌شود [1]. مکانیسم حمله‌ی سولفاتی خارجی در بتن، با دو مفهوم نفوذ یون‌های سولفات و وقوع واکنش‌های شیمیایی در بتن توضیح داده می‌شود. اختلاف غلظت فازهای شیمیایی بین محیط داخلی و خارجی نمونه بتن در شرایط اشباع، و یا جریان محلول غنی از سولفات به داخل نمونه بتن در شرایط غیر اشباع، سبب نفوذ و انتشار یون‌های سولفاتی به داخل سیستم سیمانی بتن می‌شود. نفوذ و انتشار یون‌های سولفات به داخل سیستم سیمانی بتن، شرایط تعادل سیستم را بر هم می‌زند [2]. طبق قانون دوم ترمودینامیک، سیستم سیمانی در اثر وقوع واکنش‌های شیمیایی بین فازهای مختلف، دوباره به حالت تعادل برمی‌گردد. در نهایت، در اثر وقوع واکنش‌های شیمیایی در بتن، جهت بازگشت به حالت تعادل سیستم، فازهای منبسط شونده‌ای مانند گچ (Gypsum  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ )، اترینگایت ( $Ca_3(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ) و تحت شرایط خاص تاماسایت ( $Ca_3(Si_2O_7)(SO_4)_2 \cdot 24H_2O$ ) تشکیل فازهای منبسط شونده و مخرب در بتن، به عنوان

افزایش روز افزون جمعیت و نیاز به فضاهای مسکونی، اداری، ورزشی، آموزشی و ... امری عادی و اجتناب ناپذیر است. بتن از پرکاربردترین و مهم ترین مصالح در بحث ساخت و ساز است. یکی از موضوعات پر اهمیت در طراحی و ساخت سازه‌های بتنی، عمر سرویس دهی آنها است. بتن‌های بادوام و پایایی زیاد، علاوه بر افزایش عمر مفید سازه، موجب کاهش خسارت‌های جبران ناپذیر به محیط زیست می‌گردند. از شناخته شده ترین خرابی‌های بتن، خرابی سولفاتی را می‌توان نام برد. جایگزینی قسمتی از سیمان با مواد مناسب، نه تنها از حیث افزایش مقاومت سولفاتی بتن مورد توجه است؛ بلکه اخیراً از منظر بهبود مسائل زیست محیطی و مصرف انرژی نیز مد نظر قرار گرفته است. وقوع واکنش‌های شیمیایی بین یون‌های سولفات نفوذ کرده در فاز سیمانی، با محصولات حاصل از هیدراتاسیون سیمان، و متعاقباً، تشکیل فازهای منبسط شونده و مخرب در بتن، به عنوان

\* نویسنده عهده دار مکاتبات: saeed\_ghf@sr.u.ac.ir





جدول ۱. خلاصه‌ی مطالعات عددی انجام شده در باب حمله‌ی سولفاتی و مقایسه‌ی آنها با مطالعه‌ی حاضر

Table 1. Summary of numerical studies about the cement sulfate attack

مراجع	سال	نوع سیمان		شبیه سازی			
		سیمان پرتلند	سیمان LC3	حمله‌ی سولفاتی		فرآیند هیدراتاسیون	
				بررسی سینتیک	بررسی شیمیایی	بررسی سینتیک	بررسی شیمیایی
[۱۰]	۲۰۰۹	*			*		
[۱۱]	۲۰۱۰	*			*		
[۱۲]	۲۰۱۱	*			*		
[۱۳ و ۱۴]	۲۰۱۳	*			*		
[۱۵]	۲۰۱۵		*			*	*
[۱۶، ۱۷ و ۱۸]	۲۰۲۳ -۲۰۱۸	*			*		*
مطالعه‌ی حاضر		*	*	*	*	*	*

داشته‌باشد. از دیگر سو، بررسی پایایی سیمان LC3، در محیط غنی از سولفات، به دلیل تمرکز بر بحث مقاومت فشاری، کمتر مورد توجه قرار گرفته‌است [۶-۸]. در سال‌های اخیر، شبیه‌سازی‌های ترمودینامیکی به عنوان راه‌حلی مناسب جهت بررسی عملکرد طولانی مدت سیستم‌های سیمانی، بدون محدودیت زمانی و خطاهای اندازه‌گیری تجربی، مورد توجه قرار گرفته‌است. شبیه‌سازی حمله‌ی سولفاتی با در نظر گرفتن سینتیک واکنش‌های شیمیایی، به جای رویکرد مدل‌سازی تعادلی با فرض رخداد کامل واکنش‌های شیمیایی، نتایج واقعی‌تری در پی خواهد داشت و این مهم، تفاوت‌های قابل توجهی را در نتایج پیش‌بینی شده برای سیمان‌های چندجزئی (به خصوص سیمان‌های سه جزئی) در پی دارد [۹]. مطالعات عددی در باب بررسی سینتیکی- شیمیایی و یا منحصراً بررسی واکنش‌های شیمیایی مربوط به هیدراتاسیون یا حمله‌ی سولفاتی سیمان، در جدول (۱)، ارائه شده‌است. با توجه به جدول (۱)، علی‌رغم مطالعات گسترده در این زمینه، بررسی سینتیکی- شیمیایی رفتار سیمان‌ها، به خصوص، سیمان LC3، به عنوان یک سیمان دوست‌دار محیط‌زیست، در طول حمله‌ی سولفاتی کمتر مورد توجه قرار گرفته‌است. از این رو، در این مطالعه، رفتار سیمان LC3، به طور خاص روند تغییرات سینتیکی دو فاز اترینگایت و گچ به عنوان محصولات اصلی حمله‌ی سولفاتی، با استفاده از علم ترمودینامیک و در نظر گرفتن پارامتر زمان، در طی حمله‌ی سولفاتی مورد مطالعه قرار گرفته‌است.

تشکیل می‌شوند. تئوری‌های متفاوت با رویکردهای متفاوت، بر نقش اصلی تشکیل فازهای منبسط‌شونده مانند اترینگایت در اضمحلال بتن در طی حمله‌ی سولفاتی تاکید کرده‌اند [۳ و ۴]. بنابراین، یکی از راه‌حل‌های موثر برای افزایش مقاومت سولفاتی بتن‌ها، کاهش تولید فازهای منبسط‌شونده در بتن در طی حمله‌ی سولفاتی است. کاهش یون‌های آلومینیوم و کلسیم در دسترس در سیستم سیمانی، سبب کاهش تولید فازهای منبسط‌شونده می‌شود. خاک رس کلسینه‌شده به دلیل خاصیت بالای پوزولانی، سبب مصرف بیشتر پرتلندایت در طی فرآیند هیدراتاسیون سیمان می‌شود و به این ترتیب، کلسیم موجود در سیستم سیمانی را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهد. کاهش یون کلسیم در دسترس در سیستم سیمانی، علی‌رغم وجود مقادیر بالای یون آلومینیوم، سبب کاهش تولید فازهای منبسط‌شونده مانند اترینگایت در طی حمله‌ی سولفاتی می‌شود. اخیراً نوع جدیدی از سیمان سه‌جزئی به نام LC3، ارائه شده‌است که با جایگزینی بخشی از کلینکر سیمان با خاک رس کلسینه شده و سنگ‌آهک تولید می‌شود. سیمان LC3، به عنوان یک سیمان دوست‌دار محیط‌زیست، سبب حفظ منابع طبیعی و کاهش تولید دی‌اکسید کربن، مصرف سوخت و انرژی می‌شود و در نتیجه، باعث کاهش هزینه‌های تولید سیمان می‌شود. تولید سیمان LC3، نیاز به هیچ‌گونه فناوری جدیدی ندارد [۵]. انتظار می‌رود، سیمان LC3، به دلیل وجود خاک رس کلسینه‌شده عملکرد خوبی در محیط‌های سولفاتی

## ۲- روشی حل مساله

### ۲-۱- شبیه‌سازی ترمودینامیک کلاسیک

فازهای رسوب شده، علاوه بر واکنش‌های تعادل (Equilibrium Reac-) واکنش‌های سینتیک ماده (Kinetics Reactions) نیز در طی زمان هیدراتاسیون و حمله‌ی سولفاتی، مدل شده‌است. مواد مورد استفاده در این تحقیق، به عنوان پارامترهای ورودی شامل سیمان پرتلند معمولی (OPC)، خاک رس کلسینه‌شده حاوی ۹۵ درصد متاکائولین (MK) و سنگ آهک (Lime Stone) است. مشخصات نمونه سیمان‌های مورد مطالعه در جدول ۲، ارائه شده‌است. همچنین مشخصات فیزیکی و ترکیب شیمیایی مواد مورد استفاده در این مطالعه، شامل سیمان پرتلند، سنگ آهک و خاک رس کلسینه‌شده و همچنین شرایط شبیه‌سازی در جدول ۳، آورده شده‌است. با هدف در نظر گرفتن پارامتر مقاومت فشاری بتن، مشخصات نمونه‌های سیمانی بر اساس نتایج تجربی در باب مقاومت فشاری سیمان LC3، انتخاب شده‌است [۲۰ و ۲۱]. در این مطالعه، نمونه سیمان پرتلند (C100) به عنوان مدل مرجع در نظر گرفته شده‌است.

در این مطالعه از شبیه‌سازی ترمودینامیکی و سینتیکی برای استخراج نمودارهای سینتیکی فاز اترینگایت (Ettringite) و گچ (gypsum)، به عنوان محصولات اصلی حمله سولفاتی سیمان، به منظور پیش‌بینی رفتار سینتیکی سیمان LC3، در طی حمله‌ی سولفاتی سیمان استفاده شده‌است. رفتار سیمان LC3، با نسبت‌های متفاوت CC/CC+L (نسبت میزان رس کلسینه شده به مجموع میزان رس کلسینه‌شده و سنگ آهک) و درصدهای متفاوت سیمان جایگزین شده، مورد بررسی قرار گرفته‌است. محاسبات ترمودینامیکی با استفاده از کد ژئوشیمیایی PHREEQC انجام شده‌است [۱۹]. PHREEQC، یک برنامه‌ی کامپیوتری مبتنی بر شیمی تعادل است که برای انجام انواع محاسبات ژئوشیمیایی استفاده می‌شود. در این مطالعه، با هدف بررسی روند تغییرات ترکیب محلول منفذی سیمان و

جدول ۲. مشخصات نمونه های سیمانی مورد مطالعه

Table 2. Characteristics of cementitious mixture samples

ترکیب وزنی (%)			درصد جایگزینی سیمان (Cement Replacement amount)	CC/(CC+L)	نام نمونه (Mixture ID)
سیمان + گچ (Cement + Gypsum)	سنگ آهک (Limestone)	خاک رس کلسینه شده (Calcined clay)			
100	0	0	0	-	C100
85	12	3	15%	0.2	C85-L12-CC03
	9	6		0.4	C85-L09-CC06
	6	9		0.6	C85-L06-CC09
	3	12		0.8	C85-L03-CC12
70	24	6	30%	0.2	C70-L24-CC06
	18	12		0.4	C70-L18-CC12
	12	18		0.6	C70-L12-CC18
	6	24		0.8	C70-L06-CC24
55	36	6	45%	0.2	C55-L36-CC06
	27	18		0.4	C55-L27-CC18
	18	27		0.6	C55-L18-CC27
	9	36		0.8	C55-L09-CC36

جدول ۳. مشخصات فیزیکی و ترکیب شیمیایی (XRF) سیمان پرتلند، سنگ آهک و خاک رس کلسینه شده و شرایط شبیه سازی به عنوان پارامترهای ورودی مدل [۲۲]

**Table 3. Physical characteristics and chemical composition (XRF) of portland cement, limestone and calcined clay and simulation conditions as input parameters of the model**

مواد و مصالح			
ترکیب شیمیایی (wt.%)	سیمان پرتلند (Cement)	سنگ آهک (Limestone)	خاک رس کلسینه شده (Calcined clay)
SiO <sub>2</sub>	19.51	0.11	52.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.42	0.00	43.80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.12	0.04	0.33
CaO	63.85	54.96	0.03
MgO	2.10	0.15	0.01
SO <sub>3</sub>	3.25	0.03	0.10
Na <sub>2</sub> O	0.19	0.06	0.14
K <sub>2</sub> O	0.83	0.00	0.29
TiO <sub>2</sub>	0.31	0.00	1.53
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.33	0.00	0.16
MnO	0.05	0.00	0.01
<b>Bogue formula and Normative phase composition (g/100 g)</b>			
C <sub>3</sub> S (Alite)	66.5	-	-
C <sub>2</sub> S (Belite)	4.0	-	-
C <sub>3</sub> A (Aluminate)	4.9	-	-
C <sub>4</sub> AF (Ferrite)	9.6	-	-
CaSO <sub>4</sub> . 2H <sub>2</sub> O (Gypsum)	6.3	-	-
<b>Physical composition</b>			
Loss on Ignition (LOI)	1.54	42.25	1.47
Specific Surface Area (A) (m <sup>2</sup> /g)	1.41	3.60	13.56
شرایط اختلاط			
<b>(Mixing conditions)</b>			
w/b		0.4	
T (°C)		20	
RH (%)		1	



جدول ۴. پارامتر ثابت سرعت واکنش ( $k$ ) و سطح ویژه ( $A$ ) مورد نیاز برای معادله نرخ واکنش شیمیایی

Table 4. Constant parameter of reaction rate ( $k$ ) and specific surface area ( $A$ ) required for chemical reaction rate equation

فاز (Phases)	$A$ (m <sup>2</sup> /g)	$k$ (mol/m <sup>2</sup> .s)
C-S-H	41.00 [26]	2.75E-12 [26]
Portlandite	16.50 [27]	2.24E-08 [27]
Ettringite	9.80 [26]	7.08E-13 [26]
Hydrotalcite	9.80 [28]	1.00E-09 [28]
Gypsum	9.80 [29]	1.60E-03 [29]
Monosulfoaluminate	5.70 [26]	6.76E-12 [26]
Monocarboaluminate	5.10 [30]	1.00E-11 [31, 32]
Hemicarboaluminate	2.70 [30]	1.00E-11

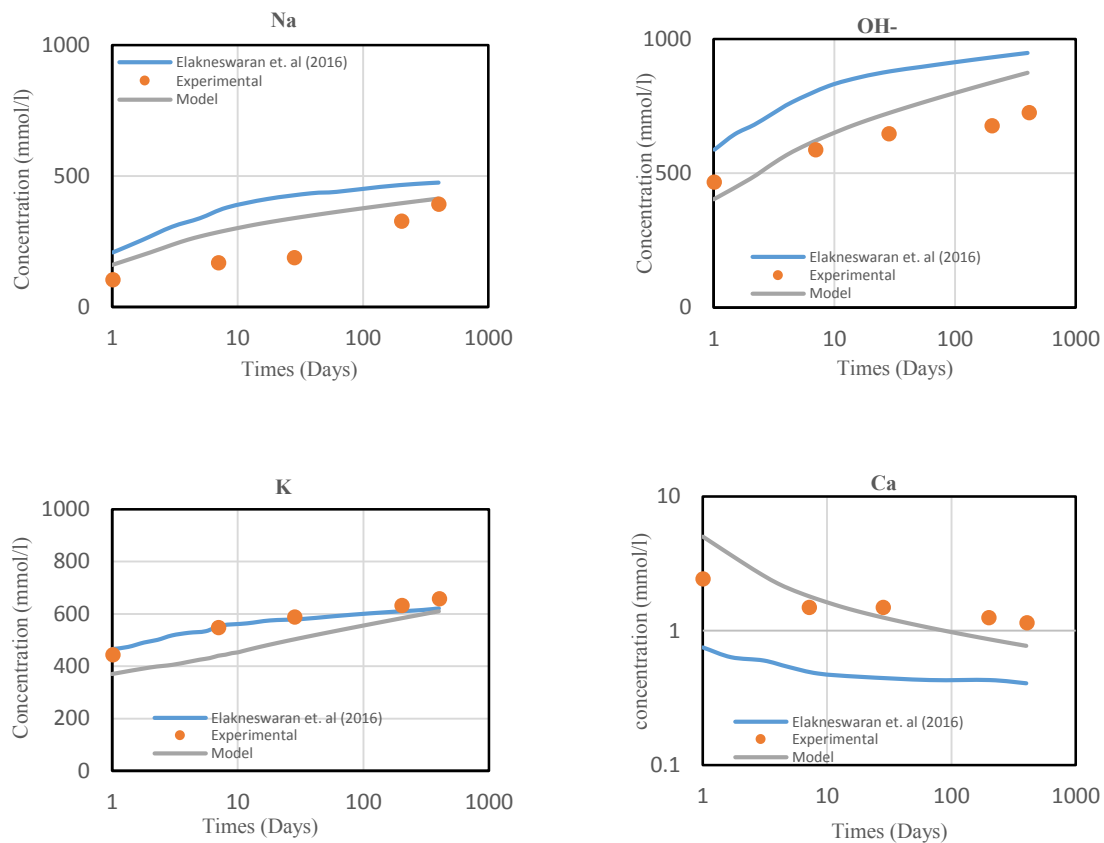
$$Rate = \pm A \cdot k \cdot |1 - \Omega^\theta|^{\eta} \quad (1)$$

در معادله فوق،  $k$ ، ثابت سرعت واکنش است. در جدول (۴)، مقادیر ثابت سرعت واکنش ( $k$ ) و سطح ویژه ( $A$ )، با استفاده از اطلاعات آزمایشگاهی مطالعات پیشین، ارائه شده است. پارامترهای  $\Omega$ ، معرف نسبت اشباع فاز (Saturation ratio) است. پارامترهای  $\theta$  و  $\eta$ ، پارامترهای آزمایشی هستند که مقادیر آن‌ها برابر با مقدار عددی یک فرض شده است.

#### ۲-۲- اعتبارسنجی، صحت‌سنجی و دقت‌سنجی مدل

نتایج شبیه‌سازی هیدراتاسیون سیمان، با داده‌های آزمایشگاهی گزارش شده توسط لوتنباخ و همکاران [۳۲]، و داده‌های حاصل از مطالعات عددی ارائه شده توسط الاکسواران و همکاران [۲۶]، مقایسه شده است. داده‌های ورودی مدل بر طبق مطالعات مرجع اتخاذ شده است [۳۲ و ۳۳]. نسبت آب به سیمان برابر ۰/۴ (W/C=0.4)، دما برابر (20 °C = T) و 20 °C و رطوبت نسبی برابر ۱ درصد (RH=1%) است. لوتنباخ و همکاران در سال 2008 [۳۲]، هیدراتاسیون سیمان را در طی زمان هیدراتاسیون به صورت آزمایشگاهی مطالعه کردند. مقادیر فازها با استفاده از آنالیز XRD و آنالیز حرارتی (Thermal analysis)، به صورت تابعی از زمان هیدراتاسیون

از پایگاه داده ترمودینامیکی Cemdata18، برای تعریف خواص ترمودینامیکی فازهای سیمانی استفاده شده است. فاز C-S-H با استفاده از مدل ایده‌آل CSHQ، مدل‌سازی شده است [۲۳]. در این مطالعه، از اعضای قلیایی Na<sub>2</sub>O و [(+NaOH)<sub>2.5</sub> SiO<sub>2</sub> H<sub>2</sub> O]<sub>0.2</sub> و KOH<sub>2.5</sub> SiO<sub>2</sub> و K<sub>2</sub>O [(+H<sub>2</sub> O)<sub>0.2</sub>] در مدل CSHQ، به عنوان راه‌حلی برای شبیه‌سازی جذب قلیایی‌ها استفاده شده است. علاوه بر جذب یون‌های سدیم (+Na) و پتاسیم (+K) در سطح C-S-H، جذب سایر یون‌ها نیز با استفاده از سطوح DDL (Diffuse-double layer) در نرم‌افزار PHREEQC، در نظر گرفته شده است. از مدل ارائه شده توسط پروت و کیلو [۲۴]، به دلیل عدم محدودیت در انحلال اولیه، برای شبیه‌سازی سینتیکی هیدراتاسیون سیمان استفاده شده است. شبیه‌سازی حمله سولفاتی به نحوی انجام شده است که خمیر سیمان پس از ۲۸ روز عمل‌آوری، به مدت ۳۶۵ روز در معرض محلول ۳۰ گرم در لیتر سدیم سولفات (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)، تحت حمله سولفاتی قرار گرفته است. در این مطالعه، از معادله کلی نرخ (معادله (۱))، برای شبیه‌سازی سینتیکی رسوب و انحلال فازها در طی حمله سولفاتی استفاده شده است. معادله کلی نرخ واکنش‌های شیمیایی توسط لاساگا و همکارانش پیشنهاد شده است [۲۵]. مقادیر مثبت و منفی در عبارت نرخ واکنش‌های شیمیایی، به ترتیب، نشان‌دهنده انحلال و رسوب فاز مورد نظر است.



شکل ۱. مقایسه ی نتایج ترکیب محلول منفذی سیمان در مقابل زمان هیدراتاسیون با نتایج مطالعات آزمایشگاهی [۳۲] و مطالعات عددی [۳۳].

**Fig. 1. Comparison of the results of this study with the experimental [32] and numerical studies [33], concentration of pore solution composition versus hydration time**

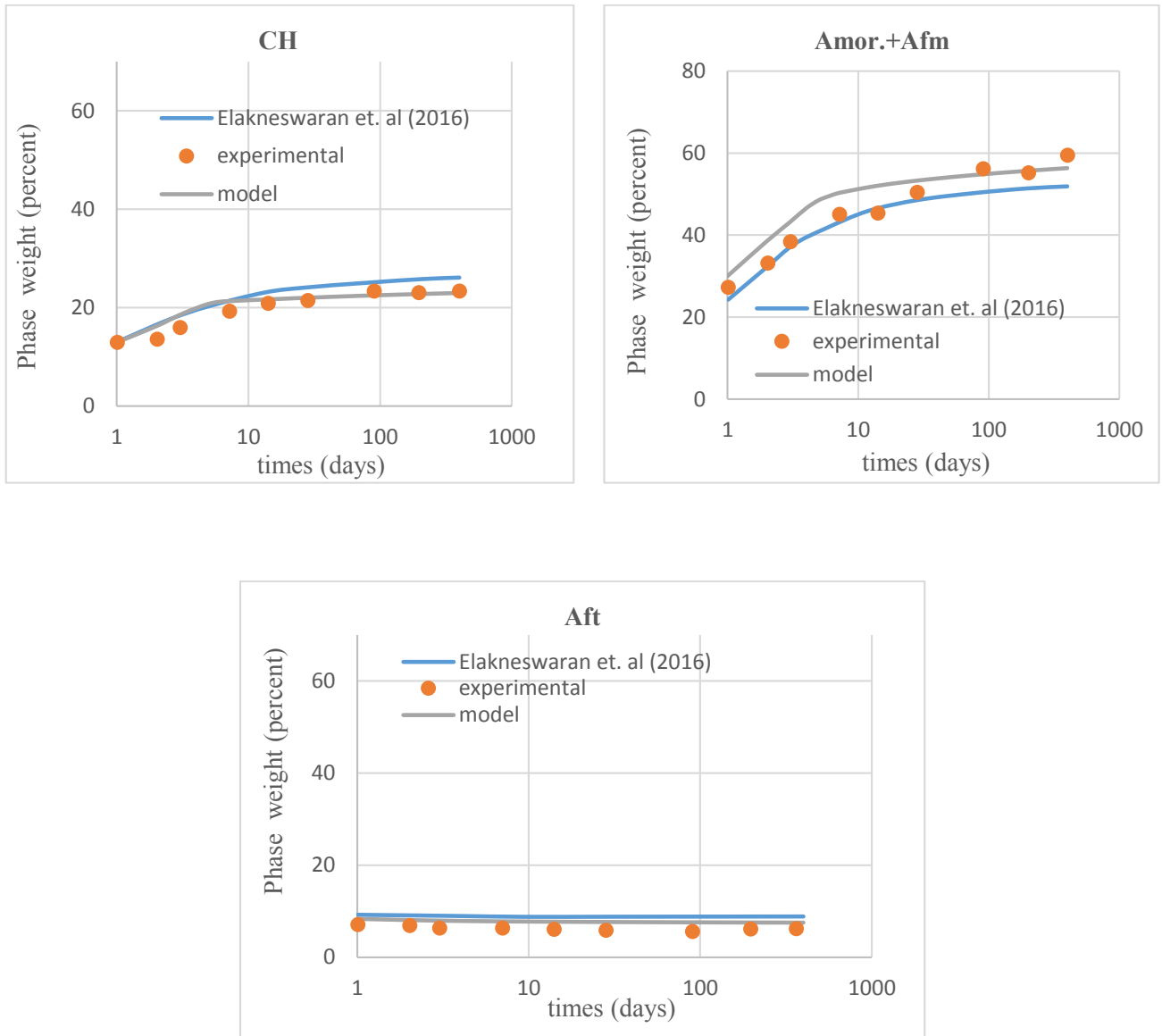
قادر به پیش‌بینی نزدیک به واقعیت در مورد ترکیب محلول منفذی و فازهای رسوب شده در طی زمان هیدراتاسیون است.

### ۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی روند تغییرات سینتیکی فاز اترینگایت در سیمان پرتلند و نمونه سیمان‌های LC3

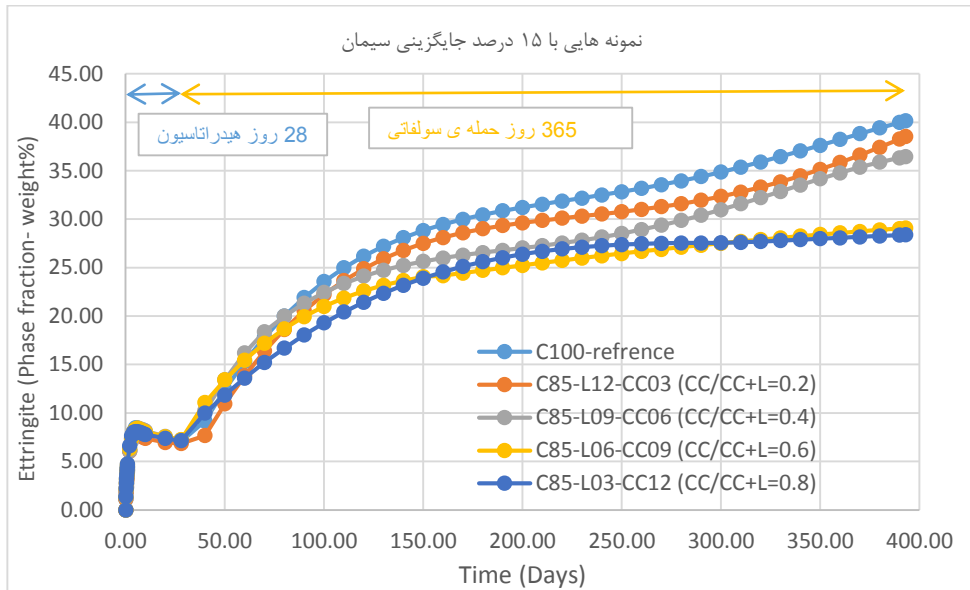
در این مطالعه، با هدف بررسی رفتار سیمان LC3 در طی حمله‌ی سولفاتی، تغییرات سینتیکی فاز اترینگایت در طی زمان با استفاده شبیه‌سازی ترمودینامیک، مورد بررسی قرار گرفته‌است. شکل‌های (۳) تا (۵)، روند تغییرات سینتیکی فاز اترینگایت را در طی فرآیند هیدراتاسیون و حمله‌ی سولفاتی سیمان، نشان می‌دهند. فاز اترینگایت تولید شده در طی فرآیند

ارائه شدند. الاکسواران و همکاران در سال ۲۰۱۶ [۳۳]، هیدراتاسیون سیمان را در طول زمان هیدراتاسیون، با استفاده از کد ژئوشیمیایی PHRE-EQC، مورد مطالعه عددی قرار دادند. آن‌ها ترکیب فازهای هیدراته‌شده و محلول منفذی سیمان را به صورت تابعی از زمان هیدراتاسیون سیمان پیش‌بینی کردند. نتایج محاسبات ترمودینامیکی بدست آمده توسط الاکسواران و همکاران [۳۳]، با داده‌های آزمایشگاهی گزارش شده توسط لوتنباخ و همکاران [۳۲]، راستی آزمایی شد. بنابراین، این مطالعات عددی و آزمایشگاهی به عنوان مطالعات مرجع جهت صحت‌سنجی مطالعه‌ی حاضر انتخاب شده‌است. شکل‌های ۱ و ۲، به ترتیب، نتایج ترکیب محلول منفذی و فاز رسوب شده در طی زمان هیدراتاسیون را، در مطالعه‌ی حاضر با مطالعات مرجع، مقایسه می‌کند. همان‌طور که مشاهده می‌شود؛ مدل حاضر به خوبی



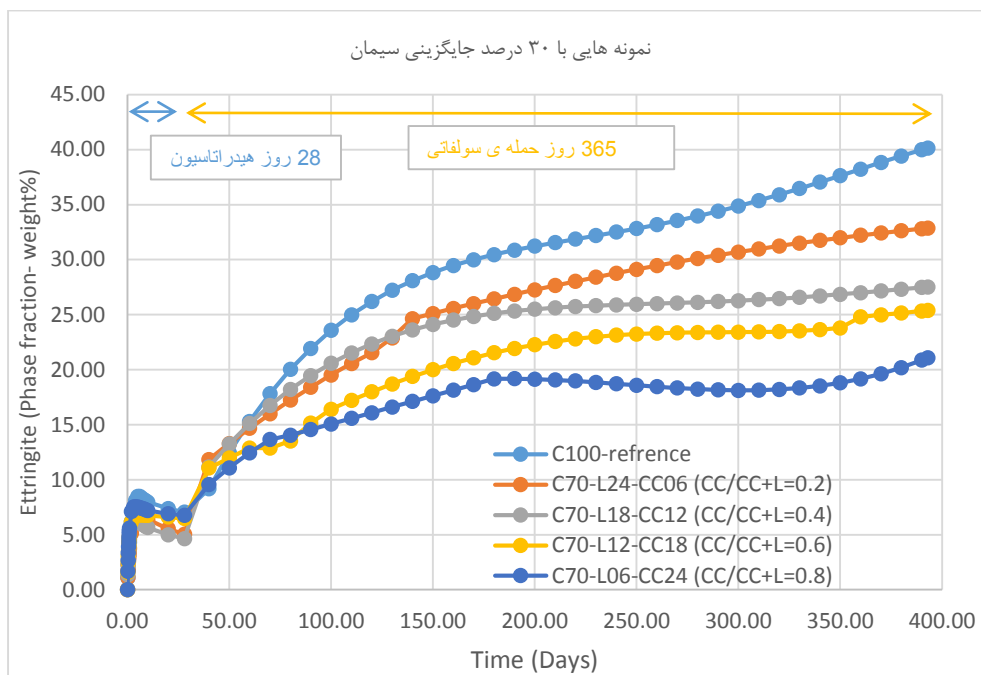
شکل ۲. مقایسه ی فازهای ته نشین شده در مقابل زمان هیدراتاسیون با نتایج مطالعات آزمایشگاهی [۳۲] و مطالعات عددی [۳۳]

Fig. 2. Comparison of the results of this study with the experimental [32] and numerical studies [33], phase weight of precipitated phases versus hydration time



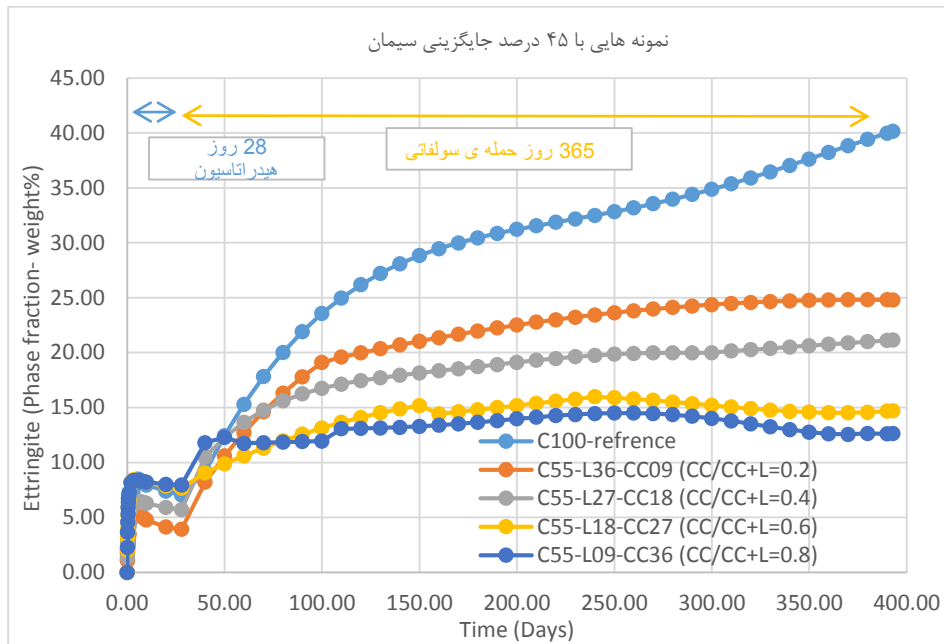
شکل ۳. روند تغییرات سینتیکی فاز اترینگایت برای ۱۵ درصد جایگزینی سیمان در معرض ۳۰ گرم در لیتر محلول سدیم سولفات ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) طی ۲۸ روز هیدراتاسیون و ۳۶۵ روز حمله ی سولفاتی

Fig. 3. The process of kinetic changes of ettringite phase for 15% replacement of cement exposed to 30 g/l sodium-sulfate solution ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) during 28 days of hydration and 365 days of sulfate attack.



شکل ۴. روند تغییرات سینتیکی فاز اترینگایت برای ۳۰ درصد جایگزینی سیمان در معرض ۳۰ گرم در لیتر محلول سدیم سولفات ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) طی ۲۸ روز هیدراتاسیون و ۳۶۵ روز حمله ی سولفاتی

Fig. 4. The process of kinetic changes of ettringite phase for 30% replacement of cement exposed to 30 g/l sodium-sulfate solution ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) during 28 days of hydration and 365 days of sulfate attack.



شکل ۵. روند تغییرات سینتیکی فاز اترینگایت برای ۴۵ درصد جایگزینی سیمان در معرض ۳۰ گرم در لیتر محلول سدیم سولفات ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) طی ۲۸ روز هیدراتاسیون و ۳۶۵ روز حمله ی سولفاتی

Fig. 5. The process of kinetic changes of ettringite phase for 45% replacement of cement exposed to 30 g/l sodium-sulfate solution ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) during 28 days of hydration and 365 days of sulfate attack.

این واکنش شیمیایی با هجوم تعداد زیادی یون‌های مهاجم سولفات آغاز می‌شود؛ منجر به تبدیل فاز مونوسولفات به فاز اترینگایت ثانویه می‌شود. بنابراین، حمله‌ی سولفاتی، با یک پیک ناگهانی و سریع تولید فاز اترینگایت، آغاز می‌شود. یون‌های سولفات ( $\text{SO}_4^{2-}$ )، کلسیم ( $\text{Ca}^{2+}$ ) و آلومینیوم ( $\text{Al}^{3+}$ )، اجزای اصلی مورد نیاز برای تولید فاز اترینگایت هستند. پس از مدتی از شروع پدیده‌ی حمله‌ی سولفاتی، به تدریج با مصرف اجزای اصلی مورد نیاز برای تولید فاز اترینگایت، تولید این فاز محدود می‌شود. بنابراین، همان‌طور که از نتایج شبیه‌سازی ترمودینامیکی در شکل‌های (۳) تا (۵)، مشاهده می‌شود؛ سینتیک تولید فاز اترینگایت، پس از یک پیک اولیه، به تدریج دچار کاهش می‌شود. در این مطالعه، نمونه سیمان پرتلند، به عنوان نمونه‌ی مرجع در نظر گرفته شده‌است. با توجه به شکل (۳)، نمونه سیمان LC3، با میزان ۱۵ درصد جایگزینی سیمان، تفاوت قابل ملاحظه‌ای را نسبت به نمونه مرجع، از نظر روند تغییرات سینتیکی فاز اترینگایت نشان نمی‌دهد. البته، این موضوع برای نمونه‌های با نسبت  $\text{CC}/\text{CC}+\text{L}$ ، برابر با ۰/۶ و ۰/۸، با میزان ۱۵ درصد جایگزینی سیمان، صادق نیست. با بررسی

هیدراتاسیون، به عنوان اترینگایت اولیه (Primary ettringite)؛ و فاز اترینگایت تولید شده در طی فرآیند حمله‌ی سولفاتی، به عنوان اترینگایت ثانویه (Secondary ettringite) شناخته می‌شود. اترینگایت اولیه، سبب کاهش تخلل و افزایش مقاومت فشاری سیمان می‌شود و به عنوان یک فاز مفید برای بتن تلقی می‌شود. در حالی که، اترینگایت ثانویه، سبب اضمحلال و ایجاد تنش داخلی در سیستم سیمانی می‌شود و به عنوان یک فاز مضر برای بتن تلقی می‌شود. همان‌طور که در شکل‌های (۳) تا (۵)، مشاهده می‌شود؛ تقریباً برای همه‌ی نمونه‌ها، سرعت تولید فاز اترینگایت در آغاز فرآیند هیدراتاسیون و آغاز حمله‌ی سولفاتی، افزایش می‌یابد و پس از مدتی سینتیک تولید فاز اترینگایت در فرآیند هیدراتاسیون و حمله‌ی سولفاتی به تدریج، کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر، همان‌طور که انتظار می‌رود؛ سینتیک تولید فاز اترینگایت، دارای یک روند افزایشی در ابتدای فرآیند هیدراتاسیون و حمله‌ی سولفاتی است و بعد از آن، یک روند کاهشی را تجربه می‌کند. در هنگام حمله‌ی سولفاتی، به دلیل ورود مقدار زیادی یون سولفات به سیستم سیمانی، فاز مونوسولفات وارد واکنش شیمیایی می‌شود.

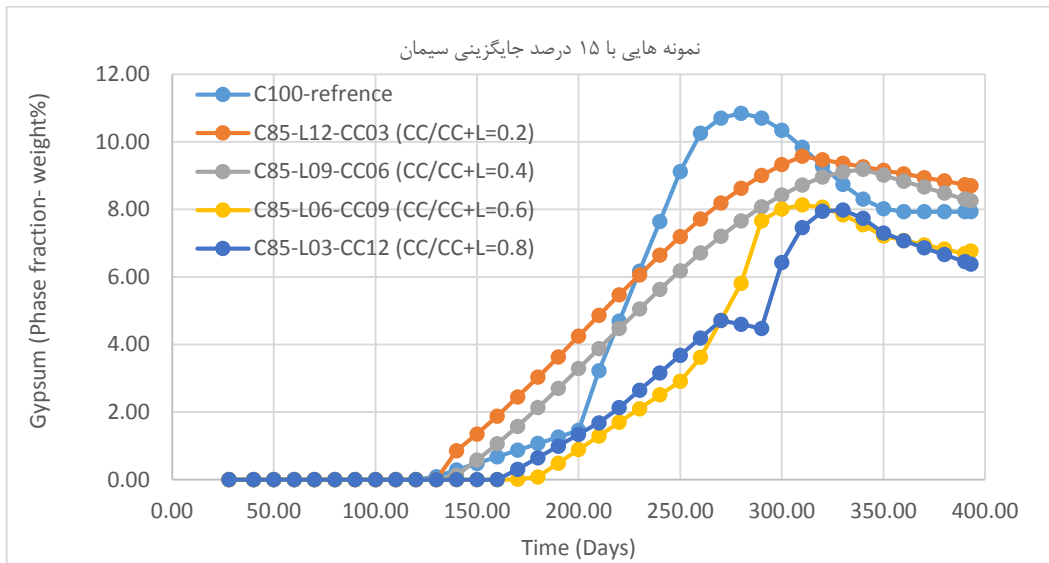
شکل‌های (۳) تا (۵)، ملاحظه می‌شود که تغییرات نتایج مربوط به نمونه سیمان‌های LC3، نسبت به نمونه‌ی مرجع (سیمان پرتلند)، در پایان فرآیند هیدراتاسیون (به مدت ۲۸ روز)، در مقایسه با تغییرات نتایج در پایان حمله‌ی سولفاتی سیمان، بسیار ناچیز است. به این معنا که، جایگزینی کلینکر سیمان با رس کلسینه شده و سنگ‌آهک (سیمان‌های LC3)، بیشتر سبب تغییر تولید فاز اترینگایت در طی حمله‌ی سولفاتی می‌شود و تولید فاز اترینگایت در طی فرآیند هیدراتاسیون را کمتر تحت تاثیر قرار می‌دهد. برای نمونه‌های سیمان LC3، با میزان ۱۵ درصد جایگزینی سیمان، حداکثر درصد اختلاف تولید اترینگایت نسبت به نمونه‌ی مرجع، مربوط به فرآیند هیدراتاسیون و حمله‌ی سولفاتی، به ترتیب برابر با ۲٪ و ۲۹٪ است؛ که به نمونه‌هایی با نسبت CC/CC+L، برابر با ۰/۶ و ۰/۸، تعلق دارند. بنابراین، می‌توان بیان کرد که سطوح پایین جایگزینی سیمان (۱۵ درصد) می‌تواند تاثیر بیشتری بر تشکیل فاز اترینگایت در طول حمله‌ی سولفاتی نسبت به فرآیند هیدراتاسیون داشته باشد. با توجه به شکل‌های (۳) تا (۵)، مشاهده می‌شود که جایگزینی کلینکر سیمان با رس کلسینه شده و سنگ‌آهک (سیمان‌های LC3)، منجر به کاهش تولید فاز اترینگایت نسبت به نمونه‌ی مرجع می‌شود. از دیگر سو، همان‌طور که پیشتر مطرح شد؛ جایگزینی کلینکر سیمان با رس کلسینه شده و سنگ‌آهک، بیشتر تولید فاز اترینگایت ثانویه در طی حمله‌ی سولفاتی را تحت تاثیر قرار می‌دهد و تولید فاز اترینگایت اولیه در طی فرآیند هیدراتاسیون را کمتر تحت تاثیر قرار می‌دهد. این امر خود به عنوان یک ویژگی مثبت در رابطه با سیمان‌های LC3، تلقی می‌شود. استفاده از سیمان سه جزئی LC3، یا به عبارت دیگر، جایگزینی کلینکر سیمان با رس کلسینه شده و سنگ‌آهک، منجر به کاهش فاز مخرب اترینگایت ثانویه می‌شود و فاز مفید اترینگایت اولیه در طی هیدراتاسیون را چندان تحت تاثیر قرار نمی‌دهد. به طور کلی، افزایش دو پارامتر درصد جایگزینی سیمان و نسبت CC/CC+L، منجر به کاهش مقدار و سینتیک تولید فاز مخرب اترینگایت در سیمان LC3، در هنگام حمله‌ی سولفاتی می‌شود. اما، رفتار سینتیکی فاز اترینگایت در نمونه‌های سیمانی با درصد جایگزینی کم (۱۵ درصد)، نسبت به مقدار بالاتر جایگزینی سیمان، در طی حمله‌ی سولفاتی، تغییر بسیار ناچیزی دارد. همان‌طور که در شکل‌های (۳) تا (۵)، مشاهده می‌شود، تولید اترینگایت ثانویه در طی حمله‌ی سولفاتی از لحاظ سینتیکی، ابتدا یک نرخ تولید سریع (مرحله‌ی اول) و سپس یک نرخ تولید آهسته‌تر (مرحله‌ی دوم) را تجربه می‌کند. در طی حمله‌ی سولفاتی، مرحله‌ی اول تولید اترینگایت ثانویه، با افزایش نسبت CC/CC+L، مسیر کوتاه‌تری را طی می‌کند. این موضوع،

به ویژه برای نمونه‌هایی با میزان ۳۰ و ۴۵ درصد جایگزینی سیمان، واضح‌تر است. کنترل مرحله‌ی اول تولید اترینگایت ثانویه، در نمونه‌هایی با نسبت CC/CC+L، بالاتر، به ویژه با میزان ۳۰ و ۴۵ درصد جایگزینی سیمان، از ایجاد تنش ناگهانی به دلیل تشکیل ناگهانی مقادیر زیادی از اترینگایت با نرخ تولید بالا، جلوگیری می‌کند. در تولید مجدد فاز اترینگایت ثانویه در مرحله‌ی دوم، اگرچه افزایش نسبت CC/CC+L، در نمونه‌هایی با مقدار یکسان درصد جایگزینی سیمان، منجر به توسعه‌ی مسیر تشکیل اترینگایت با نرخ تولید پایین‌تر می‌شود؛ اما، یکنواختی سرعت تشکیل بر هم می‌خورد و سبب ایجاد آشفستگی در مسیر تولید اترینگایت ثانویه در مرحله‌ی دوم می‌شود. این مساله، در نمونه‌هایی با مقادیر بالای درصد جایگزینی سیمان (۳۰ و ۴۰ درصد جایگزینی)، مخصوص‌تر است. افزایش دو پارامتر، درصد جایگزینی سیمان و نسبت CC/CC+L، سبب کاهش تولید اترینگایت ثانویه در مرحله‌ی دوم تولید اترینگایت می‌شود. این در حالی است که، مقایسه‌ی نتایج در شکل‌های (۳) تا (۵)، نشان می‌دهد؛ اگرچه افزایش مقدار جایگزینی سیمان و نسبت CC/CC+L، منجر به کاهش تولید اترینگایت ثانویه می‌شود؛ افزایش نسبت CC/CC+L، بیشتر از مقدار ۰/۶، تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر کاهش تولید اترینگایت ثانویه ندارد. بنابراین، نسبت CC/CC+L، برابر با مقدار عددی ۰/۶ را می‌توان به عنوان مقدار بهینه‌ی نسبت CC/CC+L، برای سطح دوم تولید اترینگایت ثانویه در نظر گرفت.

### ۳-۲- بررسی روند تغییرات سینتیکی فاز گچ در سیمان پرتلند و نمونه سیمان‌های LC3

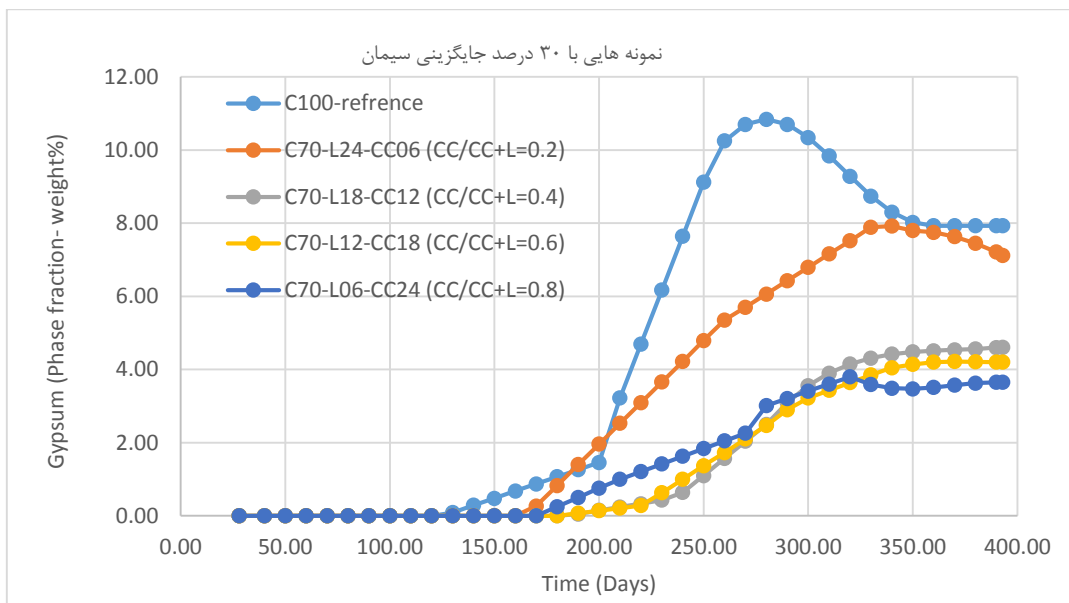
تغییرات سینتیکی فاز گچ (یکی دیگر از محصولات اصلی حمله‌ی سولفاتی)، برای نمونه‌هایی با درصد جایگزینی‌های متفاوت سیمان (۱۵، ۳۰ و ۴۵ درصد) و نسبت‌های متفاوت CC/CC+L، مورد بررسی قرار گرفته‌است. شکل‌های (۶) تا (۸)، روند تغییرات سینتیکی فاز گچ را برای نمونه‌های سیمانی مورد مطالعه در جدول ۳، در طول ۳۶۵ روز حمله‌ی سولفاتی نشان می‌دهد. به دلیل مصرف فاز گچ در طی فرآیند هیدراتاسیون، روند تغییرات سینتیکی فاز گچ در هنگام حمله سولفاتی، مورد بررسی قرار گرفته‌است. بررسی نتایج (شکل‌های (۶) تا (۸)) نشان می‌دهد؛ مقدار فاز گچ تولید شده در طی حمله‌ی سولفاتی، با افزایش دو پارامتر، مقدار درصد جایگزینی سیمان و نسبت CC/CC+L، کاهش می‌یابد. در ابتدا نمودارهای تغییرات سینتیکی فاز گچ، نشان‌دهنده‌ی یک دوره‌ی سکون است. به این معنا که، در این مرحله از تغییرات سینتیکی فاز گچ، هیچ مقداری از فاز گچ، در طی حمله‌ی سولفاتی، مصرف و یا تولید نمی‌شود (مرحله‌ی اول تغییرات سینتیکی فاز گچ). بدیهی





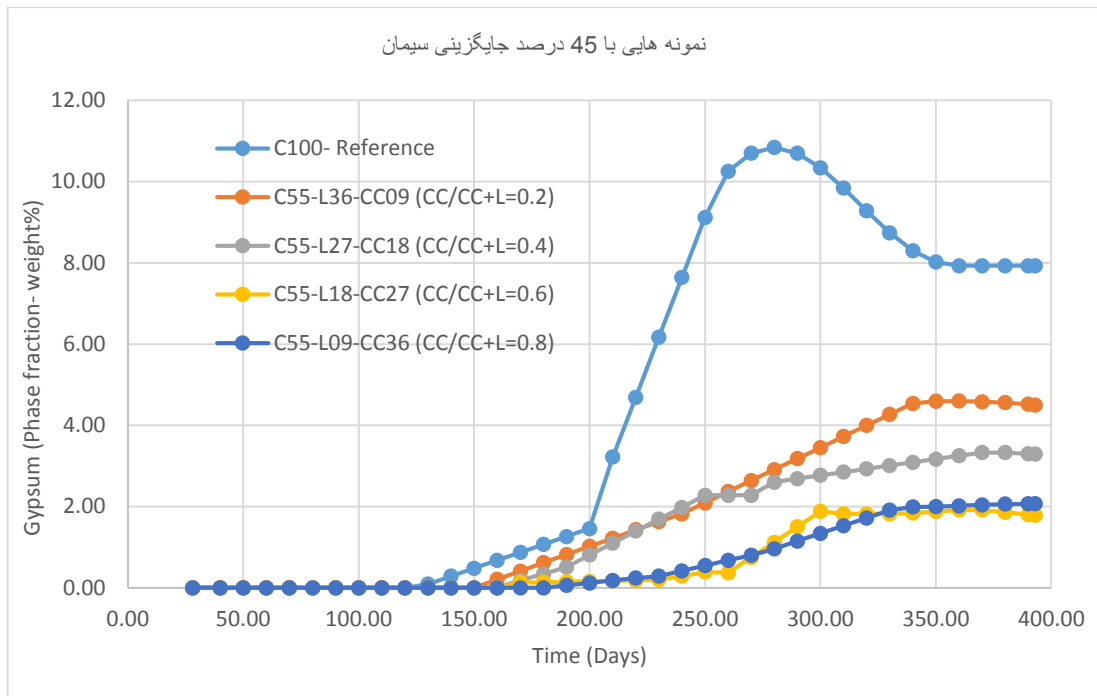
شکل ۶. روند تغییرات سینتیکی فاز گچ برای ۱۵ درصد جایگزینی سیمان در معرض ۳۰ گرم در لیتر محلول سدیم سولفات ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) طی ۳۶۵ روز حمله ی سولفاتی

Fig. 6. The process of kinetic changes of gypsum phase for 15% replacement of cement exposed to 30 g/l sodium sulfate solution ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) during 365 days of sulfate attack.



شکل ۷. روند تغییرات سینتیکی فاز گچ برای ۳۰ درصد جایگزینی سیمان در معرض ۳۰ گرم در لیتر محلول سدیم سولفات ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) طی ۳۶۵ روز حمله ی سولفاتی

Fig. 7. The process of kinetic changes of gypsum phase for 30% replacement of cement exposed to 30 g/l sodium sulfate solution ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) during 365 days of sulfate attack.



شکل ۸. روند تغییرات سینتیکی فاز گچ برای ۴۵ درصد جایگزینی سیمان در معرض ۳۰ گرم در لیتر محلول سدیم سولفات ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) طی ۳۶۵ روز حمله ی سولفاتی

Fig. 8. The process of kinetic changes of gypsum phase for 45% replacement of cement exposed to 30 g/l sodium sulfate solution ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) during 365 days of sulfate attack.

حداکثر، در مرحله ی دوم تولید می شود. تولید گچ در مرحله ی دوم تغییرات سینتیکی فاز گچ، با دو نرخ متفاوت صورت می گیرد. در این مرحله، فاز گچ با دو نرخ تولید، کم و زیاد، تشکیل می شود. مرحله ی دوم تغییرات سینتیکی فاز گچ، مرحله ی شروع تولید فاز گچ تا مقدار حداکثر است. در این مرحله، فاز گچ شروع به تولید شدن می کند و نرخ تولید فاز گچ تا مقدار نهایی تولید فاز گچ، شتاب می گیرد. مطابق شکل های (۶) تا (۸)، هم افزایش نسبت  $\text{CC}/\text{CC}+\text{L}$ ، و هم افزایش درصد جایگزینی سیمان، مقدار حداکثر فاز گچ تولید شده در مرحله ی دوم تغییرات سینتیکی فاز گچ، در طی حمله ی سولفاتی را کاهش می دهد. نکته ی حائز اهمیت این است که افزایش دو پارامتر درصد جایگزینی سیمان و نسبت  $\text{CC}/\text{CC}+\text{L}$ ، سبب می شود؛ علاوه بر مقدار نهایی تولید فاز گچ، میزان نرخ تولید گچ نیز از نظر سینتیکی در طی حمله ی سولفاتی کاهش یابد. بنابراین، نمونه سیمان در معرض حمله ی سولفاتی،

است که، هر چه مسیر مرحله ی اول تغییر سینتیکی فاز گچ، طولانی تر باشد؛ فاز منبسط شونده و مخرب گچ در سیستم سیمانی دیرتر تولید می شود. بنابراین، طولانی بودن مرحله ی اول تغییر سینتیکی فاز گچ (دوره ی سکون)، منجر به تاخیر در تولید فاز گچ می شود و به این ترتیب، تاخیر در اعمال تنش ناشی از تولید فاز منبسط شونده ی گچ در سیستم سیمانی، می شود. همان طور که شکل های (۶) تا (۸)، مشاهده می شود؛ دوره ی سکون تولید فاز گچ، با افزایش نسبت  $\text{CC}/\text{CC}+\text{L}$ ، طولانی تر می شود. به عبارت دیگر، در یک سطح ثابت از جایگزینی سیمان، هرچه درصد رس کلسینه شده نسبت به سنگ آهک بیشتر باشد (نسبت  $\text{CC}/\text{CC}+\text{L}$ ، بیشتر باشد)؛ مدت زمان بیشتری طول می کشد تا فاز گچ در اثر حمله ی سولفاتی در سیمان، تولید شود. سپس در مرحله ی بعدی، فاز گچ شروع به تولید شدن در طی حمله ی سولفاتی می کند (مرحله ی دوم تغییرات سینتیکی فاز گچ). فاز گچ تا مقدار

اترینگایت و گچ، به عنوان محصولات اصلی حمله‌ی سولفاتی، برای نمونه سیمان‌های LC3 (سیمان سه جزئی حاوی سنگ‌آهک و رس کلسینه‌شده)، با درصد جایگزینی‌های متفاوت سیمان (۱۵، ۳۰ و ۴۵ درصد) و نسبت‌های متفاوت رس کلسینه‌شده به مجموع رس کلسینه‌شده و سنگ‌آهک، با استفاده از نرم‌افزار مبتنی بر کدنویسی ژئوشیمیایی PHREEQC، مورد بررسی قرار گرفت. از شبیه‌سازی ترمودینامیکی کلاسیک، با در نظر گرفتن سینتیک واکنش‌های شیمیایی، جهت استخراج نمودارهای تغییرات سینتیکی فازهای اترینگایت و گچ در طول حمله‌ی سولفاتی استفاده شده‌است. نمودارهای تغییرات سینتیکی، با هدف مطالعه‌ی رفتار دو فاز اترینگایت و گچ در طول زمان حمله‌ی سولفاتی، یافتن سطح بهینه‌ی جایگزینی سیمان پرتلند با خاک رس کلسینه‌شده و سنگ‌آهک، و معرفی مراحل تغییرات سینتیکی دو فاز اترینگایت و گچ، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته‌است. تطابق مناسب نتایج حاصل از شبیه‌سازی ترمودینامیکی، با سایر مطالعات عددی و آزمایشگاهی، نشان‌دهنده‌ی صحت ودقت شبیه‌سازی‌های انجام شده‌است. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد، با توجه به روند کلی نمودارهای تغییرات سینتیکی فاز اترینگایت و گچ، می‌توان سه مرحله‌ی سینتیکی متفاوت برای تشکیل فاز اترینگایت ثانویه و گچ در طول حمله‌ی سولفاتی در نظر گرفت. به طور کلی، افزایش دو پارامتر درصد جایگزینی سیمان و نسبت رس کلسینه‌شده به مجموع رس کلسینه‌شده و سنگ‌آهک، منجر به کاهش مقدار و نرخ تولید فازهای مخرب اترینگایت و گچ در سیمان LC3، در هنگام حمله‌ی سولفاتی می‌شود. مرحله‌ی اول سینتیکی تشکیل فاز اترینگایت در طول حمله‌ی سولفاتی، نرخ بالایی دارد. با افزایش پارامتر نسبت رس کلسینه‌شده به مجموع رس کلسینه‌شده و سنگ‌آهک، تولید فاز اترینگایت ثانویه در مرحله‌ی اول سینتیکی تشکیل فاز اترینگایت، به خصوص برای نمونه‌هایی با درصد جایگزینی بالاتر سیمان (۳۰٪ و ۴۵٪ جایگزینی سیمان)، از لحاظ سینتیکی کنترل می‌شود. محدودیت تولید فاز مونوسولفات در طی فرآیند هیدراتاسیون سیمان، میزان تولید فاز اترینگایت ثانویه را در طول حمله‌ی سولفاتی، در مرحله‌ی اول سینتیکی تشکیل فاز اترینگایت، کنترل می‌کند. علاوه بر کاهش میزان تولید فاز اترینگایت ثانویه، نرخ تولید فاز اترینگایت ثانویه نیز، در طی در مرحله‌ی اول کاهش می‌یابد. بنابراین، اعمال استرس ناگهانی اولیه در اثر تشکیل سریع فاز منبسط‌شونده‌ی اترینگایت، در طی حمله‌ی سولفاتی، دیگر اتفاق نمی‌افتد. از دیگر سو، در سیمان LC3، به دلیل افزایش مدت زمان مرحله‌ی اول تغییرات سینتیکی فاز گچ، تولید فاز گچ در طی حمله‌ی سولفاتی، به تاخیر می‌افتد؛ بنابراین، تنش ناگهانی حاصل از تولید فاز

تنش ناگهانی در اثر تولید حجم زیادی از فاز منبسط‌شونده‌ی گچ با نرخ تولید بالا را تجربه نمی‌کند. به عبارت دیگر، جایگزین کردن بخشی از سیمان با رس کلسینه‌شده و سنگ‌آهک (افزایش درصد جایگزینی سیمان) و همچنین استفاده از مقدار بیشتر رس کلسینه‌شده نسبت به سنگ‌آهک در یک سطح مشخص از درصد جایگزینی سیمان (افزایش نسبت  $CC/CC+L$ )، سبب می‌شود؛ فاز مخرب گچ در طی حمله‌ی سولفاتی به میزان کمتری تولید شود و همچنین، مقدار کمتری از فاز منبسط‌شونده‌ی گچ با سرعت کمتری تولید شود. تشکیل آهسته‌تر مقدار کمتری از فاز منبسط‌شونده‌ی گچ سبب می‌شود نمونه‌ی سیمانی در معرض حمله‌ی سولفاتی، تنش داخلی کمتری را نسبت به نمونه‌های سیمانی با تولید زیاد و سریع فاز گچ، تجربه کند. در نهایت، فاز گچ، به سمت یک مقدار پایدار پیش می‌رود (مرحله‌ی سوم تغییرات سینتیکی فاز گچ). در مرحله‌ی سوم تغییرات سینتیکی فاز گچ، مقدار فاز گچ تولید شده در طی حمله‌ی سولفاتی، ثابت باقی می‌ماند یا به میزان اندکی کاهش می‌یابد تا در نهایت به سمت یک مقدار ثابت میل کند و به تعادل برسد. دلیل کاهش اندک مقدار فاز گچ در مرحله‌ی سوم تغییرات سینتیکی فاز گچ، تبدیل فاز گچ به فاز اترینگایت به میزان اندک است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

افزایش روز افزون جمعیت و نیاز به فضاها‌ی مسکونی، اداری و ... از یک سو، و تخریب محیط‌زیست به دلیل افزایش صنعت ساخت و ساز از دیگر سو، نیاز به تولید سازه‌هایی بادوام و پایایی زیاد را بیش از پیش افزایش داده‌است. افزایش عمر سرویس‌دهی سازه‌های بتنی به عنوان یکی از پرکاربردترین انواع سازه‌ها، علاوه بر افزایش عمر مفید سازه، موجب کاهش خسارت‌های جبران‌ناپذیر به محیط‌زیست می‌گردد. اضمحلال سازه‌های بتنی در اثر حمله‌ی سولفاتی به عنوان یکی از شایع‌ترین انواع خرابی‌های بتن شناخته می‌شود. تلاش برای یافتن مواد مناسب جایگزین سیمان با هدف افزایش هر چه بیشتر مقاومت سولفاتی و عدم تاثیر نامطلوب این مواد در سایر خصوصیات بتن با در نظر گرفتن ملاحظات اقتصادی و زیست محیطی از موضوعات مهم مهندسی عمران است. در این مطالعه، سیمان LC3، به عنوان یک سیمان سازگار با محیط‌زیست، با جایگزینی قسمتی از کلینکر سیمان با رس کلسینه‌شده و سنگ‌آهک مورد بررسی قرار گرفته‌است. به منظور بررسی اثر جایگزینی رس کلسینه‌شده و سنگ‌آهک در نمونه سیمان‌های LC3، بر عملکرد سیمان در محیط غنی از سولفات، شبیه‌سازی ترمودینامیک کلاسیک در بعد ماکرو صورت گرفته‌است. فازهای

- [8] Z. HUANG, T. LIANG and C. Lijie, Experimental studies on durability performances of ultra-lightweight low-carbon LC3 cement composites against chloride ingress and carbonation. *Construction and Building Materials*, 395 (2023) 132340.
- [9] W. Kunther, Z. Dai and J. Skibsted, Thermodynamic modeling of hydrated white Portland cement–metakaolin–limestone blends utilizing hydration kinetics from  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectroscopy, *Cement and Concrete Research*, 86 (2016) 29-41.
- [10] T. Schmidt, B. Lothenbach, M. Romer, J. Neuenschwander and K. Scrivener, Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements. *Cement and Concrete Research*, 39(12) (2009) 1111-1121.
- [11] B. Lothenbach, B. Bary, P. Le Bescop, T. Schmidt, and N. Leterrier, Sulfate ingress in Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 40(8) (2010) 1211-1225.
- [12] D. Damidot, B. Lothenbach, D. Herfort, and F. Glasser, Thermodynamics and cement science. *Cement and Concrete Research*, 41(7) (2011) 679-695.
- [13] W. Kunther, B. Lothenbach and K. Scrivener, Influence of bicarbonate ions on the deterioration of mortar bars in sulfate solutions. *Cement and concrete research*, 44 (2013) 77-86.
- [14] W. Kunther, B. Lothenbach and K. Scrivener, On the relevance of volume increase for the length changes of mortar bars in sulfate solutions. *Cement and Concrete Research*, 46 (2013) 23-29.
- [15] Z. Dai, W. Kunther, S. Ferreira, D. Herfort and J. Skibsted, Phase Assemblages in Hydrated Portland Cement, Calcined Clay and Limestone Blends From Solid-State  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR, XRD, and Thermodynamic Modeling. In *Calcined clays for sustainable concrete*, (2015) 109-115.
- [16] W. Kunther and B. Lothenbach, Improved volume stability of mortar bars exposed to magnesium sulfate in the presence of bicarbonate ions. *Cement and Concrete Research*, 177 (2024) 107417.
- منبسطشونده‌ی گچ در اثر حمله‌ی سولفاتی نیز، متعاقباً، با تعویق می‌افتد و لحاظ سیتتیکی کنترل می‌شود. در نمونه سیمان‌های LC3، با نسبت بالای رس کلسینه‌شده به مجموع رس کلسینه‌شده و سنگ‌آهک، برابر با ۰/۸، به دلیل وجود فازهای میانی بیشتر (همی‌کربوآلومینات و مونو‌کربوآلومینات)، تولید فاز اترینگایت ثانویه در مرحله‌ی دوم سیتتیکی تشکیل فاز اترینگایت، نرخ غیریکنواختی را در طول حمله‌ی سولفاتی، تجربه می‌کند. به دلیل تولید فاز اترینگایت ثانویه به میزان کمتر و با نرخ تولید یکنواخت‌تر، پارامتر نسبت رس کلسینه‌شده به مجموع رس کلسینه‌شده و سنگ‌آهک، برابر با ۰/۶ (نه نسبت بالاتر، برابر با ۰/۸)، را می‌توان به عنوان مقدار بهینه در نمونه سیمان‌های LC3 معرفی کرد.

## منابع

- [1] A. Neville, The confused world of sulfate attack on concrete, *Cement and Concrete research*, 34(8) (2004) 1275-1296.
- [2] S. Siegesmund and R. Snethlage, *Stone in architecture: properties, durability*, Springer Science & Business Media, (2011).
- [3] R. Tixier and B. Mobasher, Modeling of damage in cement-based materials subjected to external sulfate attack Formulation, *Journal of materials in civil engineering*, 15(4) (2003) 305-313.
- [4] R. Flatt and G. Scherer, Thermodynamics of crystallization stresses in DEF, *Cement and Concrete Research*, 38(3) (2008) 325-336.
- [5] S. Joseph, S. Bishnoi and S. Maity, An economic analysis of the production of limestone calcined clay cement in India. *Indian Concrete Journal*, 90(11) (2016) 22-27.
- [6] S. Barbhuiya, J. Nepal and B. Das. Properties, compatibility, environmental benefits and future directions of limestone calcined clay cement (LC3) concrete: A review, *Journal of Building Engineering*: 107794 (2023).
- [7] J. Sun, F. Zunino and K. Scrivener, Hydration and phase assemblage of limestone calcined clay cements (LC3) with clinker content below 50%, *Cement and Concrete Research*, 177 (2024) 107417.

- [25] A. Lasaga, J. Soler, J. Ganor, T. Burch and K. Nagy, Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(10) (1994) 2361-2386.
- [26] I. Baur, P. Keller, D. Mavrocordatos, B. Wehrli and C.A. Johnson, Dissolution-precipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate. *Cement and concrete research*, 34(2) (2004) 341-348.
- [27] S. Galı, C. Ayora, P. Alfonso, E. Tauler and M. Labrador, Kinetics of dolomite–portlandite reaction: Application to Portland cement concrete. *Cement and Concrete Research*, 31(6) (2001) 933-939.
- [28] T. Tambach, M. Koenen, L. Wasch and F. Van Bergen, Geochemical evaluation of CO<sub>2</sub> injection and containment in a depleted gas field. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 32 (2015) 61-80.
- [29] J. Palandri and Y. Kharaka, A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. Geological Survey Menlo Park CA (2024).
- [30] L. Baquerizo, T. Matschei, K.L. Scrivener, M. Saeidpour and L. Wadsö, Hydration states of AFm cement phases. *Cement and Concrete Research*, 73 (2015) 143-157.
- [31] A. Ipavec, R. Gabrovšek, T. Vuk, V. Kaučič, J. Maček and A. Meden, Carboaluminate Phases formation during the hydration of calcite-containing Portland cement. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(4) (2011) 1238-1242.
- [32] B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci and K. Scrivener, Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research*, 38(6) (2008) 848-860.
- [33] Y. Elakneswaran, E. Owaki, S. Miyahara, M. Ogino, T. Maruya and T. Nawa, Hydration study of slag-blended cement based on thermodynamic considerations. *Construction and building materials*, 124 (2016) 615-625.
- Research, 109 (2018) 217-229.
- [17] K. Scrivener, T. Matschei, F. Georget, P. Juilland and A. Mohamed, Advances in hydration and thermodynamics of cementitious systems, *Cement and Concrete Research*, 174 (2023) 107332.
- [18] P. Li, W. Li, K. Wang, J.L. Zhou, A. Castel, S. Zhang and S. Shah, Hydration of Portland cement with seawater toward concrete sustainability: Phase evolution and thermodynamic modelling. *Cement and Concrete Composites*, 138 (2023) 105007.
- [19] D. Parkhurst C. Appelo, Description of input and examples for PHREEQC version 3a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *US geological survey techniques and methods*, 6 (2023) A43.
- [20] R. Hay, L. Li and K. Celik, Shrinkage, hydration, and strength development of limestone calcined clay cement (LC3) with different sulfation levels. *Cement and Concrete Composites*, 127 (2022) 104403.
- [21] K. Scrivener, F. Martirena, S. Bishnoi and S. Maity, Calcined clay limestone cements (LC3). *Cement and concrete research*, 114 (2018) 49-56.
- [22] F. Zunino and K. Scrivener, The reaction between metakaolin and limestone and its effect in porosity refinement and mechanical properties. *Cement and Concrete Research*, 140 (2021) 106307.
- [23] D. Kulik, Improving the structural consistency of CSH solid solution thermodynamic models. *Cement and Concrete Research*, 41(5) (2011) 477-495.
- [24] D. Gawin and M. Wyrzykowski, Modelling and experimental study of hydration for ordinary Portland cement. *Architecture Civil Engineering Environment*, 3(3) (2010) 45-54.

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

*S. Karkhaneh, A. Tarighat, S. Ghaffarpour Jahromi, Thermodynamic and kinetic study of LC3 cement during sulfate attack , Amirkabir J. Civil Eng., 56(6) (2024) 729-748.*

DOI: [10.22060/ceej.2024.22088.7901](https://doi.org/10.22060/ceej.2024.22088.7901)

