

ارزیابی ریزساختاری تاثیر محیط‌های سولفات بر خواص مکانیکی بتن

محمد امیری^{۱*}، پریسا تنیده^۲

۱. استادیار گروه مهندسی عمران، دانشگاه هرمزگان*

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی عمران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد بندرعباس

amirii@chmail.ir

تاریخ پذیرش: ۹۸/۷/۳۰

تاریخ دریافت: ۹۸/۴/۴

چکیده

در محیط‌های سولفات حملات شیمیایی از طریق منافذ بتن موجب تخریب ساختار بتن و کاهش مقاومت سازه می‌شود. دوام سازه‌های بتنی در محیط اسیدی در برابر خوردگی از چالش‌های مهم در زمینه سازه‌های بتنی به شمار می‌روند. بررسی ریزساختار بتن این امکان را فراهم می‌کند که با شناخت خلل و فرج و ترکیبات ساختاری بتن در مقیاس میکرو و نانو با چگال‌تر شدن، دوام و مقاومت بتن افزایش یابد. بر این اساس هدف این مقاله بررسی ریزساختاری تاثیر دراز مدت و کوتاه مدت شرایط محیطی متفاوت سولفات بر پارامترهای مقاومتی بتن است. در این مقاله حدود ۲۰۰ نمونه بتنی ارزیابی شده است. نمونه‌ها به مدت ۳ ماه در محیط‌های شبیه‌سازی شده با غلظت‌های ۱/۰٪، ۲۵/۰٪، ۵۰/۰٪، ۱٪، ۲/۵٪، ۵٪ و ۷/۵٪ از اسید سولفوریک نگهداری شده و آزمایش‌های مقاومت فشاری، تغییرات درصد وزنی، امواج فراصوت و بررسی تغییرات pH محیط نگهدارنده در سنین ۱، ۳، ۷، ۱۴، ۲۸ و ۹۰ روز روی آزمونه‌ها انجام شد. همچنین برای بررسی ریزساختاری از آزمایش تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شده است. نتایج این مقاله نشان می‌دهد که مقاومت نمونه‌های نگهداری شده در محیط سولفات نسبت به نمونه شاهد وابسته به میزان سولفات است. مقاومت فشاری نمونه‌های نگهداری شده در محیط سولفات با غلظت ۵٪ اسید سولفوریک بعد از گذشت ۲۸ روز نسبت به نمونه‌های شاهد حدود ۶۳٪ کاهش یافته است. این کاهش مقاومت فشاری با نتایج آزمایش امواج فراصوت که برای نمونه‌های نگهداری شده در محیط سولفات با غلظت ۵٪ انجام شد ارتباط معکوس دارد. بطوریکه سرعت امواج در این محیط بعد از گذشت ۹۰ روز با افزایش ۲۷٪ روبه‌رو است. افزایش سرعت امواج فراصوت در این آزمونه‌ها که با کاهش مقاومت و همچنین از دست دادن جرم همراه است ناشی، از نابودی ساختارهای مقاومتی تشکیل دهنده بتن از جمله نانوساختار C-S-H و تشکیل اترینگایت در اثر قرارگیری آزمونه‌ها در معرض سولفات است.

واژگان کلیدی: ریز ساختار، C-S-H، اترینگایت، مقاومت فشاری، امواج فراصوت.

۱. مقدمه

دوام بتن در محیط‌های سولفات، یک مساله بسیار مهم در سراسر جهان است [1-4]. خوردگی بتن ناشی از حمله اسید سولفوریک یک پدیده شناخته شده در سیستم‌های فاضلاب است که منجر به خسارات اقتصادی چشمگیر و مشکلات زیست محیطی می‌شود. به طور خاص، محیط‌هایی مثل مناطق ساحلی، زمین‌های شور-قلیایی و دریاچه‌های نمک حاوی یون‌های سولفات زیادی هستند که می‌توانند به تاسیسات زیربنایی مانند پایه پل‌ها و تونل نفوذ کنند و موجب تخریب سازه‌ها شوند [5-6].

بطور کلی پذیرفته شده است که یون‌های سولفات در بتن، باعث خرابی جدی مانند ترک خوردگی، انبساط و اتلاف انرژی می‌شود [4-6]. این پدیده بیشتر مربوط به تشکیل گچ و اترینگایت است [7-8]. میزان زوال بتن ناشی از حمله اسید سولفوریک به مقدار pH محلول‌های اسید بستگی دارد و عمق فرسایش بتن تقریباً متناسب با زمان قرار گرفتن در معرض محلول اسیدی در جریان است که بتن در معرض آن بود [1-4]. سیمان پرتلند معمولی (OPC)^۱ به طور گسترده‌ای در ساخت و ساز استفاده می‌شود اما مقاومت آن در مقابل حملات شیمیایی مانند اسیدها و سولفات‌ها با نگرانی همراه است. بتن با سیمان پرتلند معمولی به دلیل ماهیت قلیایی آن، به حمله اسید حساس است. اجزای خمیر سیمان در اثر تماس با اسیدها شکسته می‌شوند، که عامل اصلی این شکست انحلال هیدروکسید کلسیم است [9]. به عنوان نمونه، واکنش بین SO_4^{2-} و هیدروکسید کلسیم منجر به تشکیل گچ و در نتیجه کاهش مقاومت می‌شود [4-10].

سه نوع متداول روش‌های تخریب شیمیایی بتن عبارتند از: واکنش تبادل یونی بین محیط تهاجمی و خمیر سیمان سخت شده، واکنش منجر به اشباع یون‌ها از Hcp ^۲ (خمیر سیمان سخت شده) و واکنشی که باعث رشد گسترده حفره در ساختار خمیر سیمان سخت شده می‌شود [11]. این فرآیندهای شیمیایی اغلب به طور همزمان رخ می‌دهند و به طور مستقیم

مسئول تغییرات فیزیکی یعنی تخلخل، نفوذپذیری و یکپارچگی نانوساختار خمیر سیمان سخت شده هستند [12]. دو نوع شایع از حمله شیمیایی حمله خارجی سولفات و حمله اسید است [13-16]. شدت و گستردگی حمله بستگی به عوامل مرتبط با بتن مانند نوع سیمان استفاده شده، کیفیت کلی بتن و ویژگی‌های محیط تهاجمی از قبیل غلظت و جنبش یون سولفات، نوع کاتیون (شایع ترین آنها K ، Na ، Mg^{2+} و Ca^{2+}) و pH محیط دارد [13-15]. در بیشتر حملات سولفات، بیشترین ترکیبات آسیب‌پذیر برای واکنش با یون‌های سولفات، هیدروکسید کلسیم (CH) و فازهای حاوی آلومینیوم AFm، مانند مونوسولفات و تری کلسیم آلومینات (C_3A) غیر واکنشی هستند [16-17]. واکنش‌های شیمیایی ناشی از حمله سولفات‌ها باعث شکل‌گیری بلورهای نمکی گسترده، از قبیل اترینگایت^۳ (Aft)؛ و گچ در ساختار منافذ خمیر سیمان سخت شده است. بر این اساس، ساختار یکپارچه و سخت بتن در نتیجه این حمله دچار انبساط و ترک خوردگی شده است [18]. ترک خوردن همچنین منجر به انتشار بیشتر این حمله می‌شود [19]. در واقع حملات تخریبی سولفات در بتن مربوط به تشکیل اترینگایت است. اترینگایت نوعی کانی با فرمول شیمیایی $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26(H_2O)$ است که با قرارگیری بتن در محیط سولفات تشکیل شده و باعث افزایش حجم، ترک‌خوردگی، پوسته‌انداختن و همچنین کاهش مقاومت بتن می‌شود [20]. اعمال فشار ناشی از بلورهای در حال رشد اترینگایت و متورم شدن ناشی از جذب آب در محیط قلیایی و تجزیه نانوساختار هیدرات سیلیکات کلسیم $C-S-H$ (چسب سیمان) توسط اترینگایت، عواملی هستند که سبب نرم شدن و کاهش مقاومت بتن می‌شوند که در نتیجه موجب خرابی آن می‌شود [20-21].

تهاجم سولفاتی در ملات یا بتن به علت تشکیل محصولات مانند اترینگایت و گچ از دیرباز به عنوان پدیده‌ای مخرب شناخته می‌شود. عملکرد بلندمدت مصالح ساختمانی و

3. Ettringite

4. Aft: Hexacalcium Alumino Ferrite trisulphate

5. Calcium Silicate Hydrate

1. Ordinary Portland Cement

2. Hardened cement paste

براساس استاندارد ASTM C33 در شکل (۱) ارائه شده است [22].

برای رسیدن به اهداف پژوهش از طرح اختلاطی که در جدول (۲) آمده است استفاده شده است. برای نمونه برداری از قالب‌های $5 \times 5 \times 5$ و $10 \times 10 \times 10$ سانتی‌متر استفاده شد. در طرح اختلاط مورد استفاده برای نمونه‌های سیمانی نسبت آب به سیمان 0.45 در نظر گرفته شد. آب استفاده شده برای ساخت نمونه‌ها، آب شرب شهر بندرعباس با $pH = 7.5$ است. اندازه‌گیری pH ها در همه مراحل با استفاده از دستگاه pH متر قلمی مدل Hanna hi 98127 شرکت سیکاپ انجام شد. شایان ذکر است در تمام نمونه‌ها نسبت محلول نگهدارنده، به نمونه بتن ثابت و به نسبت ۱ به ۳ (وزن نمونه/ آب) بوده است. برای اندازه‌گیری pH محیط‌های نگهدارنده دستگاه را به مدت ۵ دقیقه درون هر یک از ظرف‌های حاوی درصدهای مختلف سولفات قرار داده شد تا عدد روی صفحه نمایشگر ثابت شود و عدد نمایش داده شده یادداشت شده است. قبل از اندازه‌گیری pH محیط‌های سولفات برای جلوگیری از رسوب سولفات روی سطح نمونه‌ها به طور مصنوعی به محلول‌ها جریان داده می‌شود. در طراحی نمونه‌های بتن با سیمان پرتلند معمولی مقاومت Mpa ۳۰، مدول نرمی $3/2$ و بتن بدون هوا در نظر گرفته شد. بعد از گذشت زمان عمل‌آوری نمونه‌ها، ۴۰ عدد از آنها را به عنوان نمونه‌های شاهد برای مقایسه مقاومت فشاری در حوضچه آب و باقی نمونه‌ها را برای ارزیابی تأثیر درصدهای ۰، ۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۲/۵، ۵ و ۷/۵ اسید سولفوریک بر مقاومت فشاری نمونه‌ها طی مدت‌های ۱، ۳، ۷، ۱۴، ۲۸ و ۹۰ روزه در محلول‌های اسیدی بررسی شده است [22]. برای انجام آزمایش مقاومت فشاری نمونه‌ها مطابق استاندارد ASTM C39 در دمای آزمایشگاهی و بر اساس طرح اختلاط جدول (۲) ساخته شد [22].

جدول ۱. مشخصات شیمیایی سیمان پرتلند تیپ II

Type	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	L.O.I
Cement II	22.00	5.30	4.00	65.00	2.50	0.70	0.50	2.50	2.50

Table 1. The XRF results of cement analysis.

حفظ دوام سازه‌ها در برابر عوامل مخرب از جمله مسائلی به حساب می‌آیند که امروزه توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود معطوف کرده است. دوام بتن به عنوان پرمصرف‌ترین مصالح ساختمانی از اهمیت بسیاری برخوردار است. در پژوهش‌های گذشته به بحث حمله سولفاتی در محیط‌های اسیدی به صورت گسترده پرداخته شده است اما به صورت خاص از منظر ریزساختاری مورد تحلیل قرار نگرفته است. از این رو در این مقاله سعی شده است به صورت خاص به بررسی ریزساختاری تشکیل نانوساختار C-S-H، CH و اترینگایت در محیط‌های سولفاتی پرداخته شود و نقش این ترکیبات بر خواص مکانیکی بتن در دراز مدت مورد تحلیل قرار گیرد.

۲. مواد و روش‌ها

در این پژوهش برای ساخت نمونه‌های بتنی از سیمان پرتلند معمولی تیپ ۲ استفاده شد. این سیمان از شرکت سیمان هرمزگان واقع در بندر خمیر تهیه شد. با توجه به فعل و انفعالات شیمیایی پوزولان‌ها در بتن، بررسی میزان هر یک از عناصر شیمیایی در آنها بسیار مهم و ضروری است. مقادیر آنالیز شیمیایی سیمان پرتلند معمولی تیپ ۲ در جدول (۱) ارائه شده است.

برای بررسی آثار سولفات و تهیه محلول‌های اسیدی که با استفاده از مخلوط کردن با آب مقطر تهیه شده است از مقادیر ۰، ۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۲/۵، ۵ و ۷/۵ درصد اسیدسولفوریک (H_2SO_4) با خلوص (۹۸٪) ساخت شرکت مرک استفاده شد. سنگ دانه‌های مصرفی در این پژوهش شامل شن و ماسه بوده است. ماسه رودخانه‌ای با اندازه دانه بین $4/76$ تا 0.075 میلی‌متر و شن مصرفی از نوع شکسته و با اندازه دانه بین $9/5$ تا $4/76$ میلی‌متر است. منحنی دانه‌بندی شن و ماسه استفاده شده

شکل ۱. منحنی دانه‌بندی مصالح مصرفی (شن و ماسه)

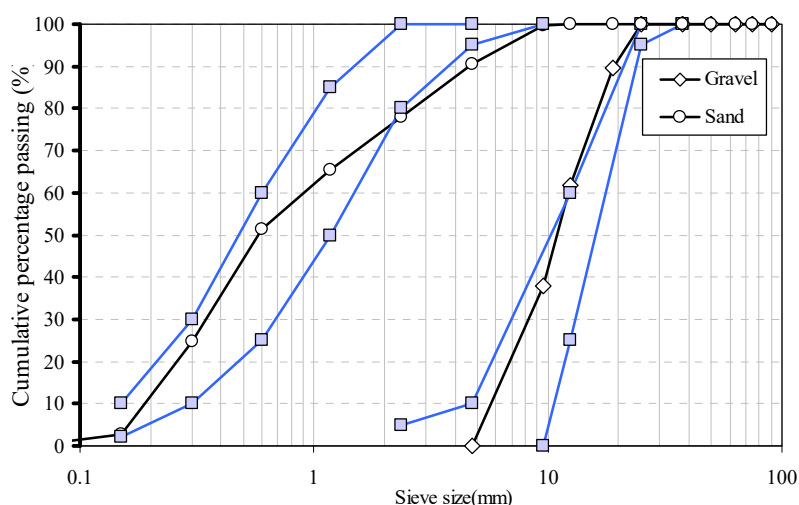


Fig. 1. Grading curve for the materials used (gravel)

جدول ۲. طرح اختلاط بتن با سیمان پرتلند

Constituents	Cement (kg/m ³)	Water:Cement (kg/m ³)	Gravel (kg/m ³)	Sand (kg/m ³)	Fineness Modulus
Cement II	300	0.45	960	800	3.2

Table 2. Concrete mixing design with Portland cement

دمای ۶۰ درجه سلیسیوس خشک شدند. سپس تصاویر نمونه‌ها توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونیکی روبشی مدل TESCAN-Vega3 واقع در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه شیراز تهیه شده است.

۳- بحث و بررسی نتایج

۳-۱- بررسی میزان تغییرات pH محیط نگهدارنده

تغییرات pH محیط واکنش بر میزان واکنش‌های هیدراتاسیون و نرخ تشکیل ساختارهای سیمانی در طی زمان تاثیرگذار است، بر این اساس در شکل (۲) منحنی تغییرات pH محلول نگهدارنده برای نمونه‌های بتن ارائه شده است. منحنی حاضر برای سنین ۱ تا ۹۰ روز در محلول نگهدارنده با اسید سولفوریک با غلظت‌های ۰، ۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۲/۵، ۵ و ۷/۵ درصد نشان داده شده است. براساس این نتایج pH نمونه‌هایی که در محلول نگهدارنده آب قرار داشتند در سنین ۱، ۲۸ و ۹۰ روزه به ترتیب ۱۰/۳۴، ۱۳/۰۵ و ۱۲/۰۵ است که روند افزایشی pH در این محیط کاملاً مشهود است. تغییرات pH در محیط سولفاته ۰/۱ درصد در سنین ۳، ۲۸ و ۹۰ روز به ترتیب

برای انجام آزمایش مقاومت فشاری از جک بتن‌شکن دیجیتالی اتوماتیک شرکت آزمون استفاده شد. سرعت انجام بارگذاری برای تست مقاومت فشاری برای نمونه‌های ۵*۵*۵ سانتی‌متر، ۷۵ kgf/Sec و نمونه‌های ۱۰*۱۰*۱۰ سانتی‌متر ۳۰۰ kgf/Sec است. برای انجام آزمایش فراصوت در بتن از استاندارد ASTM C597 استفاده شد، این آزمایش توسط دستگاه Pundit Lab متعلق به شرکت Proceq انجام شد [23-24]. میزان فرکانس ورودی و خروجی معمولاً در محدوده ۴۰-۸۰ kHz برای ارزیابی استفاده می‌شود. در این مطالعه میزان این فرکانس برابر ۵۴ kHz تنظیم شد. این دستگاه دارای دو پراب ورودی و خروجی است و با اتصال به دستگاه اصلی توسط پراب ورودی فرکانس ۵۴ kHz به نمونه مورد نظر اعمال شده و پراب خروجی میزان فرکانس دریافت شده را به دستگاه ارسال می‌نماید و این گراف توسط نرم‌افزار پردازش دستگاه قابلیت تبدیل به سرعت موج بر حسب، متر بر مجذور ثانیه را دارد. برای بررسی ریزساختاری نمونه‌ها از آزمایش تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شده است. نمونه‌ها پس از رسیدن به سن ۲۸ روزه به مدت ۲۴ ساعت در

شده در این محیط‌ها می‌شود [25].

مقادیر pH برای محیط نگهدارنده با غلظت ۷/۵ درصد در سنین ۱، ۲۸ و ۹۰ روز به ترتیب ۱/۵، ۲/۲۳ و ۳/۴۸ واحد است. به طور کلی می‌توان بیان نمود که محیط‌های نگهدارنده با میزان اسید سولفوریک کمتر از ۰/۲۵٪ ($pH \geq 11$) محیط‌های نسبتاً ایمنی برای نگهداری نمونه‌های بتنی است. از سوی دیگر محیط‌های با ۰/۵٪ اسید سولفوریک محیطی خورنده برای نمونه‌های بتنی است و می‌تواند در ۲۸ روز اول اجازه انجام واکنش‌های هیدراتاسیون را ندهد و نقش ترکیبات C_3S (آلیت) را در افزایش مقاومت کاهش دهد. بر اساس نتایج حاصل شده در محیط‌های نگهدارنده با غلظت بیش از ۰/۵٪ اسید سولفوریک، محیط به شدت خورنده ($pH \leq 10$) است و از انجام و تکمیل واکنش‌های هیدراتاسیون جلوگیری می‌شود، از اینرو در نمونه‌های نگهداری شده در این محیط‌ها انتظار از هم پاشیدگی و تخریب ساختار بتن می‌رود. شایان ذکر است که در محیط‌های سولفاتی همواره احتمال حضور ترکیبات اترینگایت و گچ نیز وجود دارد، که این ترکیبات نیز باعث کاهش مقاومت بتن می‌شوند.

۱۱/۹۷، ۱۲/۵۵ و ۱۱/۸ واحد و در محیط سولفاته با غلظت ۰/۲۵ درصد در سنین ۳، ۲۸ و ۹۰ روزه به ۸/۵۵، ۱۱/۷۲ و ۱۱/۰۳ واحد رسیده است. افزایش pH محیط‌های نگهدارنده به علت قلیایی شدن محیط به واسطه واکنش‌های هیدراتاسیون سیمن است. با توجه به نتایج ارائه شده در شکل (۲) با گذشت زمان تغییرات pH رو به افزایش است اما در بازه ۲۸ روز تا ۹۰ روز مقدار pH برای محیط‌های نگهدارنده با نرخ بسیار کندی کاهش پیدا کرده است که این بیانگر کاهش حساسیت و تکمیل فرایند هیدراتاسیون این نمونه‌ها است. pH محلول‌های نگهدارنده با غلظت ۱، ۲/۵، ۵ و ۷/۵ درصد اسید سولفوریک بعد از گذشت ۹۰ روز همچنان در محدوده اسیدی قرار دارند. نمونه‌هایی که در محیط با غلظت ۵ و ۲/۵ درصد قرار داشتند بعد از گذشت ۹۰ روز نسبت به سن ۲۸ روزه به ترتیب حدود ۱ و ۲ واحد افزایش pH داشته‌اند. میزان pH محلول بنا بر فرایند هیدراتاسیون بتن و قلیایی شدن محیط افزایش می‌یابد [20]. در واقع این محیط کاملاً خورنده و اسیدی با گذشت زمان از انجام واکنش‌های هیدراتاسیون جلوگیری کرده و از سوی دیگر باعث تخریب ساختارهای مقاومتی بتن از جمله C-S-H شده و در نتیجه باعث کاهش مقاومت نمونه‌های نگهداری

شکل ۲. تغییرات pH محلول نگهدارنده در حضور نمونه بتن

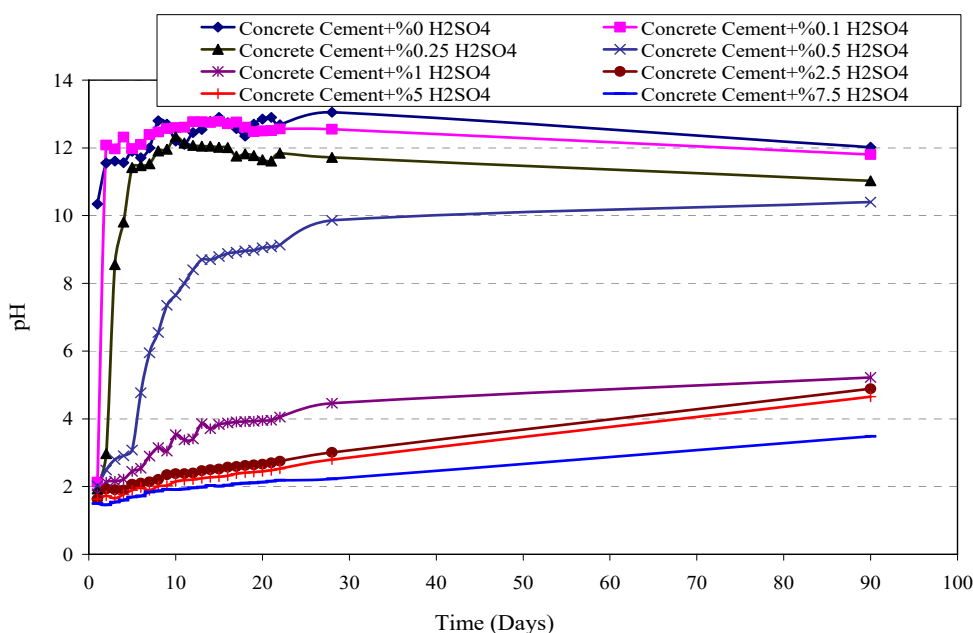


Fig. 2. The preserving solution's pH changes in the presence of the concrete sample

۳-۲- ریزشناسی نمونه‌ها در محیط سولفات

در شکل (۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونیکی روبشی (SEM) نمونه‌های بتنی که در محلول‌های نگهدارنده با غلظت‌های مختلف اسید سولفوریک و نمونه شاهد ارائه شده است. بر اساس نتایج ارائه شده می‌توان مشاهده کرد که ریزساختار بتن با افزایش غلظت محلول‌های نگهدارنده تغییر پیدا می‌کند. با توجه به شکل (۳-الف) نمونه‌هایی که در آب عمل‌آوری شده‌اند در سن ۲۸ روزه با توجه به تکمیل شدن فرایند هیدراتاسیون رشد نانوساختار اسفنجی شکل هیدرات سیلیکات کلسیم (C-S-H) در آنها افزایش پیدا کرده که باعث کاهش میزان تخلخل شده است و می‌توان انتظار داشت که مقاومت فشاری در این نمونه افزایش یافته باشد. در ریزساختار این نمونه‌ها به علت وجود نانوساختار C-S-H هیچ گونه ترک و خرابی در وضعیت ظاهری بتن مشاهده نشد. همچنین ترکیبات پرتلندیت (CH) در نمونه مشاهده می‌شود. نسبت Ca/Si و Ca/Si+Al موجود در این نمونه‌ها به ترتیب ۳/۶۶ و ۲/۷۵ است. این نسبت‌ها بیانگر این است که نانوساختار C-S-H تا حدود زیادی تشکیل و حجم تخلخل‌های ریز در حد میکرو و نانو بسیار ناچیز است [19-20].

همان‌گونه که بیان شد با گذشت زمان نانوساختار C-S-H در نمونه‌های عمل‌آوری شده در آب رشد کرده و مساحت سطح ویژه زیادی را ایجاد می‌کند که مشخصه‌های جذب را بهبود می‌بخشد و منافذ را پر می‌کند [26]. شکل (۳-ب) ریزساختار نمونه‌های نگهداری شده در محلول با غلظت ۰/۲۵ درصد اسید سولفوریک را نشان می‌دهد. این تصویر نشان دهنده تشکیل بلورهای شش ضلعی کلسیم هیدروکسید $\text{Ca}(\text{OH})_2$ و نانوساختار (C-S-H) است. تهاجم سولفاتی در این مرحله به دلیل غلظت کم محلول، باعث تخریب ساختارهای مقاوم بتنی به طور کامل نشده است اما به صورت کاملاً محدود می‌توان تشکیل اترینگایت را

در نمونه مشاهده کرد.

در شکل (۳-ج) که ریزساختار نمونه نگهداری شده در محلول با غلظت ۰/۵ درصد را نشان می‌دهد همچنان نانوساختارهای مقاومتی C-S-H و بلورهای شش ضلعی کلسیم هیدروکسید $\text{Ca}(\text{OH})_2$ وجود دارند. نسبت Ca/Si و Ca/Si+Al در نمونه‌های نگهداری شده در این محیط بعد از گذشت ۲۸ روز به ترتیب به ۲/۹۸ و ۲/۵۸ مقدار رسیده است که نشان دهنده کاهش مقدار کلسیم نسبت به نمونه نگهداری شده در محلول شاهد (آب) است [26]. بر این اساس می‌توان بیان نمود که در این نمونه میزان انجام واکنش‌های پوزولانی و هیدراتاسیون سیمان کاهش یافته است (pH محلول نگهدارنده حدود ۱۰/۵ واحد) و انتظار کاهش مقاومت فشاری در این نمونه‌ها وجود دارد. شایان ذکر است در این نمونه‌ها ساختار سوزنی شکل اترینگایت به وضوح قابل مشاهده است، اما ساختار غالب در نمونه نیست. به طور کلی تخریب بتن به وسیله اسید سولفوریک، شامل دو مرحله است که در مرحله اول، اسید سولفوریک با محصولات هیدراتاسیون مانند هیدروکسید کلسیم و نانوساختار سیلیکات کلسیم هیدراته شده واکنش نشان می‌دهد و سنگ گچ $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ تولید می‌کند. در مرحله دوم، سنگ گچ با تری کلسیم آلومینات (C_3A) واکنش نشان داده و اترینگایت ($\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$) را تشکیل می‌دهد [19-20]. در شکل‌های (۳-د) و (۳-ه) نمونه‌های نگهداری شده در محلول نگهدارنده با غلظت ۱ و ۵ درصد اسید سولفوریک ($\text{pH} \leq 5$ محلول نگهدارنده) قابل مشاهده است. همان‌گونه که در شکل (۳-د) مشاهده می‌شود سنگ گچ و ساختار سوزنی شکل اترینگایت در مقایسه با محصولات اولیه حجم زیادی را اشغال کرده است. نسبت Ca/Si نمونه‌های بتنی قرار گرفته در محلول ۱ درصد، ۲/۲۱ است.

شکل ۳. ریز ساختار نمونه‌های بتنی نگهداری شده در محیط سولفات با غلظت‌های مختلف، الف- ریز ساختار ۲۸ روزه بتن نگهداری شده در حوضچه آب؛ ب- ریز ساختار ۲۸ روزه بتن نگهداری شده در محلول ۰/۲۵ درصد ج- ریز ساختار ۲۸ روزه بتن نگهداری شده در محلول ۰/۵ درصد د- ریز ساختار ۲۸ روزه بتن نگهداری شده در محلول ۱ درصد ه- ریز ساختار بتن نگهداری شده در محلول ۵ درصد

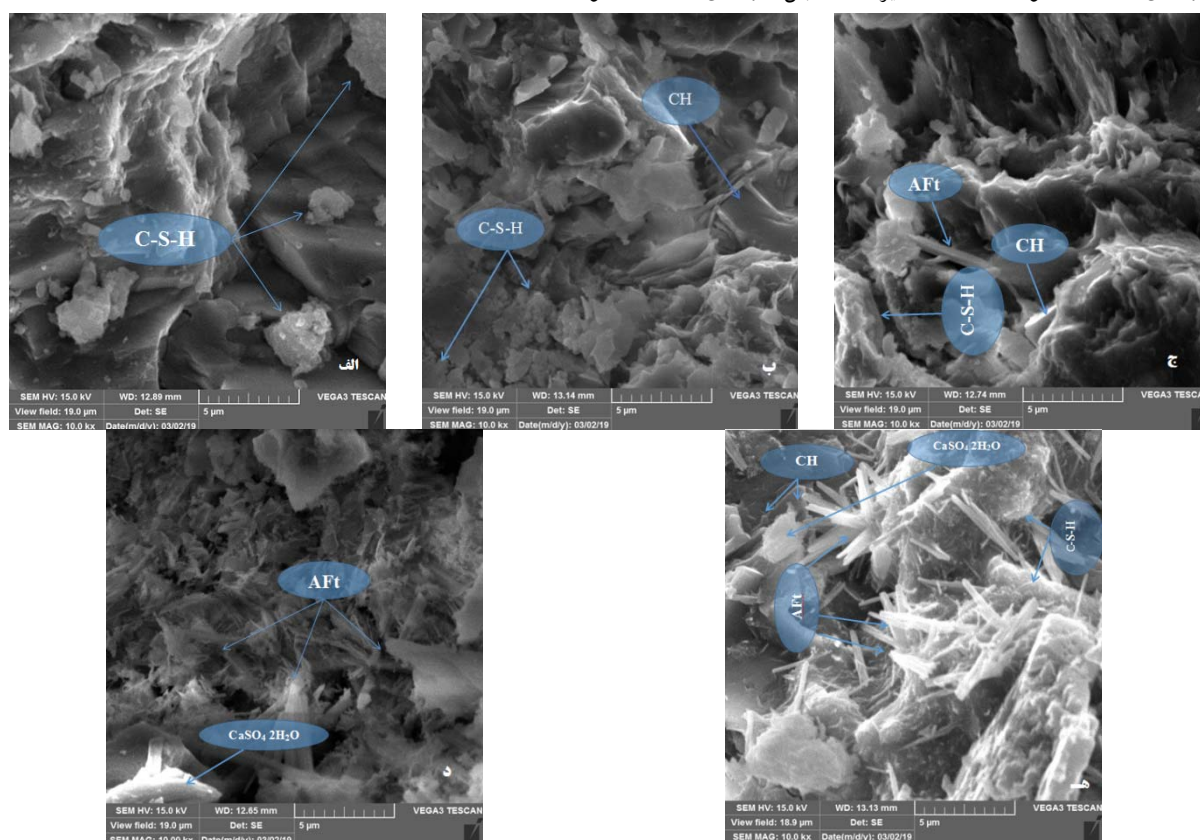


Fig. 3. The microstructure of concrete samples preserved in the sulfate environment in various concentrations

می‌کنند. در ضمن ذرات C-S-H در آب به لایه غنی از سیلیکات روی دانه‌های C_3S رسوب می‌کنند و به تدریج به شکل ترکیبات سوزنی شکل اترینگایت درمی‌آیند [27]. به طور کلی، با پیشرفت حمله اسید سولفوریک، کلسیم موجود در نانوساختار C-S-H از بین رفته و بنابراین نسبت مولی Ca/Si کاهش می‌یابد. حضور فازهای نانوساختاری غنی از کلسیم موجود در بتن، با قرار گرفتن در محیط سولفات باعث تخریب سیستم گیرنده و تشکیل گچ و اترینگایت می‌شود. تصاویر (۳- الف تا ۳- ه) شاهدی بر تشکیل بلورهای سولفات کلسیم (گچ) به صورت کریستال‌های تخته‌ای و ساختارهای سوزنی شکل اترینگایت و ایجاد ترک‌هایی در ساختار بتن با افزایش غلظت محیط نگهدارنده هستند [21].

شکل (۳- ه) ریز ساختار نمونه‌های بتنی نگهداری شده در محلول با غلظت ۵ درصد را نشان می‌دهد. این شکل نشان دهنده تشکیل اترینگایت بیشتر نسبت به گچ بوده که با آثار تخریبی بیشتری نسبت به گچ همراه است. در نتیجه این آثار تخریبی از بین رفتن نانوساختار C-S-H و ساختار CH است که همین علت باعث کاهش مقاومت و تخریب وضعیت ظاهری بتن می‌شود. نسبت مولی Ca/Si در این نمونه‌ها به کمترین مقدار نسبت به سایر غلظت‌ها رسیده که برابر ۰/۷۶ است. وقتی C_3S در تماس با آب قرار می‌گیرد کانی‌های سیلیکات کلسیم به یون‌های کلسیم و سیلیکات باردار تفکیک می‌شوند. این یون‌های باردار آنگاه به صورت یک لایه نازک در سطح C_3S رسوب می‌کنند تا برهمکنش C_3S و آب را به تعویق بیندازد. هسته‌زایی و رشد بلورهای شش ضلعی کلسیم هیدروکسید، فضاهای خالی بین ذرات را پر

۳-۳- بررسی تغییرات مقاومت فشاری در محیط سولفات

در شکل (۴) منحنی تغییرات مقاومت فشاری نمونه‌ها در محیط‌های نگهدارنده با درصد‌های مختلف سولفات ارائه شده است. بر اساس نتایج ارائه شده پس از یک روز عمل‌آوری مقاومت فشاری نمونه شاهد به حدود 108 kg/cm^2 رسیده است و به حدود ۳۳٪ مقاومت نهایی خود دست یافته است. مقاومت فشاری نمونه شاهد بعد از ۷ روز به 176 kg/cm^2 و بعد از ۹۰ روز به 320 kg/cm^2 رسیده است. این افزایش مقاومت به علت تکمیل فرآیند هیدراتاسیون و تکامل نانوساختارهای C-S-H و ترکیبات هیدروکسید کلسیم و همچنین کاهش میزان تخلخل نمونه‌ها با گذشت زمان است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۴) نمونه‌های نگهداری شده در محلول ۰/۱٪ اسید سولفوریک در سنین ۱، ۲۸ و ۹۰ روز به ترتیب مقاومت فشاری 108 kg/cm^2 ، 239 kg/cm^2 و 286 kg/cm^2 کسب کرده‌اند. همان‌گونه که مشخص است نمونه‌های نگهداری شده در محیط ۰/۱ درصد نسبت به نمونه‌های نگهداری شده در آب در سنین ۷ و ۲۸ روزه به ترتیب ۵ و ۴ درصد کاهش مقاومت داشتند. مقاومت فشاری نمونه‌ها در سنین ۱۴ و ۲۸ روز در محیط نگهداری شده با غلظت ۰/۲۵٪ اسید سولفوریک به ترتیب 196 kg/cm^2 و 202 kg/cm^2 است. کاهش مقاومت نمونه‌های نگهداری شده در محلول با غلظت ۰/۲۵ درصد نسبت به نمونه شاهد در سنین ۱۴ و ۹۰ روز به ترتیب ۱۴٪ و ۱۶٪ است. این کاهش مقاومت به دلیل نفوذ اسید به ساختار بتن است، البته این کاهش مقاومت در نمونه‌ها با مقادیر بیشتر غلظت محلول نگهدارنده، مشهودتر است.

مطابق شکل (۴) مقاومت فشاری نمونه‌های عمل‌آوری شده به مدت ۳، ۲۸ و ۹۰ روزه در محیط با غلظت ۰/۵ درصد اسید سولفوریک به ترتیب 180 kg/cm^2 ، 272 kg/cm^2 و 360 kg/cm^2 است. افزایش ۴۰، ۷ و ۱۵ درصدی مقاومت فشاری نمونه‌های نگهداری شده در محیط ۰/۵ درصد نسبت به نمونه‌های شاهد در سنین ۳، ۱۴ و ۲۸ در شکل (۴) مشهود است. نگهداری نمونه در محیط نگهدارنده با ۱٪ اسید سولفوریک

موجب شده مقاومت فشاری بعد از یک روز به حدود Kg/cm^2 ۱۵۶ برسد، در واقع مقاومت فشاری نسبت به نمونه شاهد حدود ۴۴٪ افزایش یافته است. این افزایش مقاومت در نمونه‌ها به علت پرشدن خلل و فرج‌های موجود در آنها توسط محصولاتی مانند اترینگایت و گچ است. بر اساس شکل (۳-د) که رشد اترینگایت و گچ را در این نمونه نشان می‌دهد، می‌توان این علت را توجیه کرد.

بررسی مقاومت فشاری بعد از دوره عمل‌آوری ۳ تا ۲۸ روزه نیز نشان می‌دهد که مقاومت فشاری نمونه‌های عمل‌آوری شده در محیط‌های نگهدارنده با ۱٪ سولفات نسبت به نمونه شاهد حدود ۴۴٪ افزایش یافته است اما بعد از گذشت ۹۰ روز با کاهش ۱۵٪ همراه است. بر اساس نتایج ارائه شده در نمونه عمل‌آوری در محیط ۱٪ سولفات مقاومت فشاری بعد از ۲۸ روز به 288 kg/cm^2 رسیده است و نسبت به نمونه شاهد حدود ۱۶٪ افزایش یافته است. در حقیقت با افزایش دوره عمل‌آوری میزان تغییرات افزایش درصد مقاومت فشاری نسبت به نمونه شاهد کاهش می‌یابد، در واقع حساسیت نمونه نسبت به محیط نگهداری کاهش می‌یابد. دلیل افزایش مقاومت فشاری نمونه‌های نگهداری شده در محیط ۱٪ سولفات در طی زمان به دلیل افزایش pH محیط (افزایش از ۱/۵ به حدود ۵) نگهدارنده به دلیل هیدراتاسیون سیلیکات کلسیم و افزایش واکنش‌های ایجاد شده بین نمونه‌ها و محیط نگهدارنده است. با افزایش درصد سولفات محیط نگهدارنده، سولفات‌ها از رشد واکنش‌های هیدراتاسیون می‌کاهد و روند رشد مقاومت فشاری نمونه‌ها کاهش می‌یابد. براساس شکل (۴) مقاومت فشاری نمونه‌های نگهداری شده در محیط ۵ درصد در سنین ۱، ۲۸ و ۹۰ روز به ترتیب 84 kg/cm^2 ، 92 kg/cm^2 و 92 kg/cm^2 است. حمله سولفات‌ها به هیدروکسید کلسیم و هیدروآلومینات کلسیم سبب تشکیل ترکیباتی مانند سولفات کلسیم (گچ) و اترینگایت می‌شود که با افزایش حجم همراه است [20]. این افزایش حجم قابل ملاحظه سبب ایجاد ترک و تخریب بتن و کاهش مقاومت آن در دراز مدت است. بررسی مقاومت فشاری نمونه‌های نگهداری شده در محیط ۵٪ سولفات نشان می‌دهد مقاومت نمونه یک روزه و ۲۸ روزه به ترتیب نسبت به نمونه

محیط سولفات به عنوان یک عامل مخرب سبب کاهش روند کسب مقاومت است. این کاهش مقاومت در نمونه‌های نگهداری شده در محیط با غلظت ۷/۵٪ نسبت به نمونه‌های شاهد در سنین ۱۴ و ۹۰ روز به ترتیب برابر با ۷۰٪ و ۸۰٪ است. این روند افزایشی کاهش مقاومت در این محیط با توجه به شکل (۳-ه) که نشان دهنده تخریب کامل نانوساختار C-S-H توسط مواد سوزنی شکل اترینگایت است، ارتباط مستقیم دارد.

شاهد ۲۲٪ و ۲۳٪ کاهش یافته است. این کاهش مقاومت فشاری در نمونه‌های بتنی را می‌توان با استناد به نتایج $\text{pH} \leq 5$ محیط نگهدارنده که نشان دهنده خورنده و اسیدی بودن محیط بعد از گذشت ۹۰ روز است توجیه کرد. در واقع حضور محیط سولفات در طی دوره عمل‌آوری از رشد واکنش‌های هیدراتاسیون و افزایش مقاومت فشاری جلوگیری کرده است و مقاومت ۲۸ روزه نمونه نگهداری شده در محیط ۵٪ سولفات به 92 kg/cm^2 رسیده است.

شکل ۴. منحنی تغییرات مقاومت فشاری نمونه‌های بتن در محیط‌های سولفات در طی زمان

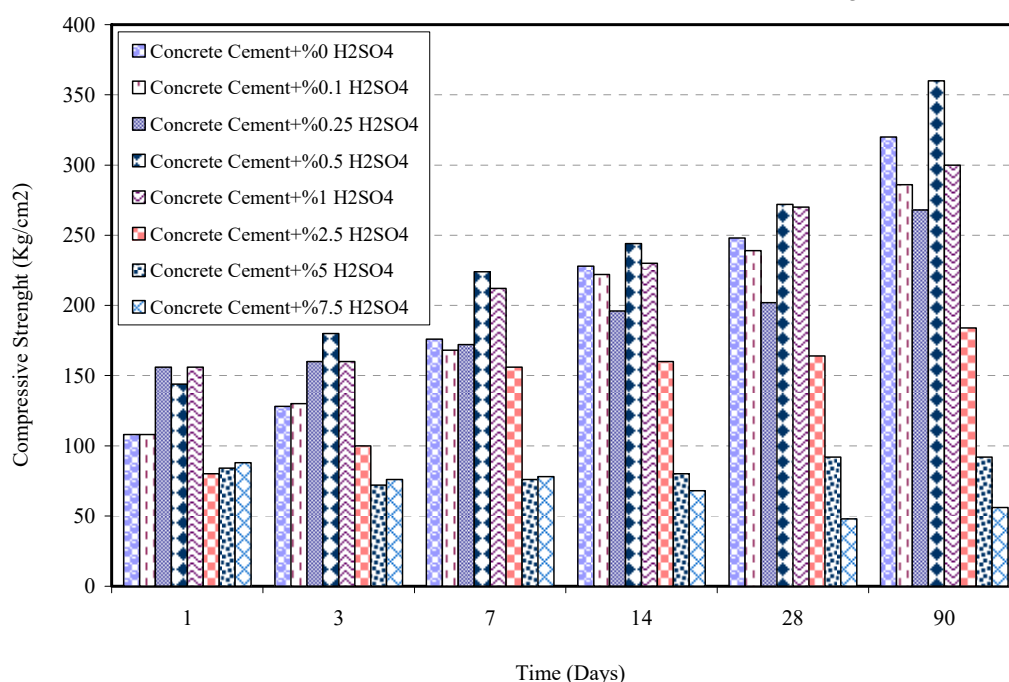


Fig. 4. Changes in concrete sample compressive strength in the sulfate environments over time

در همه نمونه‌ها نیز قابل مشاهده است. از این رو در تمامی نمونه‌های مورد آزمایش می‌توان چگالتر شدن را از افزایش سرعت پالس‌ها نتیجه گرفت. این افزایش سرعت پالس با افزایش چگالی در بتن‌هایی که دور از محیط سولفاتی بوده‌اند را می‌توان در تکمیل شدن واکنش‌های هیدراتاسیون و متعاقباً در افزایش مقاومت فشاری توجیه کرد و این با نتایج مقاومت فشاری در ارتباط مستقیم است. سرعت امواج نمونه‌ها در محیط سولفات ۵٪ در سن ۹۰ روز، ۷/۲۵ درصد نسبت به سن ۷ روزه افزایش پیدا کرده است. نتایج حاصل از مقاومت فشاری نمونه‌های قرارگرفته

۳-۴- بررسی تغییرات امواج فراصوت در محیط‌های سولفات

در شکل (۵) منحنی تغییرات امواج فراصوت برای نمونه‌های شاهد و محیط نگهدارنده ۵٪ اسید سولفوریک ارائه شده است. بررسی نتایج امواج فراصوت نشان می‌دهد که با افزایش سن بتن، سرعت پالس در نمونه‌های بتنی هر دو محیط شاهد و سولفات افزایش داشته است. همان‌گونه که در شکل (۵) مشخص است در نمونه‌های شاهد امواج در سن ۱۴ و ۹۰ روز نسبت به سن ۱ روزه به ترتیب ۲۲٪ و ۱۸٪ افزایش سرعت داشتند. این افزایش سرعت پالس

۳-۵- بررسی تغییرات درصد وزنی بتن در محیط سولفات

شکل (۶) تغییرات درصد وزنی نمونه‌های بتن را نشان می‌دهد. براساس شکل (۶) تغییرات درصد وزنی برای نمونه‌های شاهد در سنین ۱، ۲۸ و ۹۰ روز به ترتیب برابر ۴/۱۲، ۲/۳۹ و ۲/۵۲ است. این نتایج نشان می‌دهد که با گذشت زمان تغییرات وزن نمونه بتنی رو به کاهش است. تغییرات درصد وزنی در نمونه‌های نگهداری شده در محیط ۰/۱ درصد با توجه به شکل (۶) در سنین ۱، ۲۸ و ۹۰ روز به ترتیب برابر با ۳/۸۷، ۴/۰۸ و ۵/۰۱ است. در محیط‌های نگهدارنده با غلظت کم مانند ۱ و ۰/۵ درصد بعد از گذشت ۹۰ روز به ترتیب با افزایش ۳۸ و ۱۹ درصدی وزن نسبت به نمونه شاهد همراه است. همان‌گونه که در شکل (۶) مشخص است نمونه قرار گرفته در معرض ۰/۵ درصد در سنین ۱۴ و ۲۸ به ترتیب دارای تغییر درصد وزنی ۲/۳۴ و ۲/۳۶ است. همین روند افزایشی تغییر درصد وزنی برای نمونه نگهداری شده در محیط ۱٪ نیز اتفاق افتاد که در سنین ۲۸ و ۹۰ به ترتیب برابر ۲/۴۹ و ۳/۴۷ است.

افزایش وزن موجود در نمونه‌های بتنی را می‌توان با استناد به شکل (۳) ناشی از تشکیل اترینگایت و گچ در اثر واکنش‌های سولفات با هیدروکسید کلسیم و نیز C_3A دانست. این محصولات در فضاهای خالی بتن جای می‌گیرند و به وزن نمونه بتن می‌افزایند [9]. بیشترین افزایش وزن مربوط به نمونه نگهداری شده در محیط با غلظت ۰/۱ درصد بعد از گذشت ۹۰ روز ۵/۰۱٪ است. در واقع دو عامل در افزایش وزن نمونه‌ها تأثیر گذار است، ۱- رشد نانوساختار C-S-H و دیگر ژل‌های سیمانی و ۲- میزان رشد اترینگایت در ساختار سیمان است. با توجه به اینکه این دو عامل نسبت معکوس با یکدیگر دارند می‌توان بیان نمود که در نمونه نگهداری شده در محیط ۰/۱٪ سولفاته حالت بهینه در تشکیل هر دو ساختار ایجاد شده است.

با توجه به شکل (۶) نمونه‌هایی که در معرض محیط

در محیط سولفاتی نشان می‌دهد که با گذشت زمان از مقاومت کاسته شده است در حالی که از نتایج آزمایش سرعت فراصوت واضح است که با افزایش سن از ۷ روز به ۹۰ روز، سرعت پالس افزایش قابل توجهی داشته است. دلیل این افزایش را می‌توان در تشکیل ماده مخرب اترینگایت در بتن دانست، بر اساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ارائه شده در شکل (۳) با افزایش سن بتن نگهداری شده در محیط سولفاته، تشکیل اترینگایت نیز افزایش می‌یابد و درحالی که سبب نرم شدن و آسیب رساندن به ساختار بتن می‌شود، افزایش چگالی در بتن را نیز به همراه خواهد داشت، از این جهت با افزایش سن، افزایش در سرعت امواج فراصوتی مشاهده شد در حالی که مقاومت فشاری کاهش داشته است. با آنچه که از نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و مقاومت فشاری و نتایج سرعت امواج فراصوتی مشاهده شد می‌توان افزایش سرعت پالس در نمونه‌های قرار گرفته در محیط سولفاتی را با افزایش تولید اترینگایت و با کاهش مقاومت فشاری آن توجیه کرد. بیشترین سرعت موج فراصوت در محیط نگهدارنده ۵٪ اسید سولفوریک m/s ۴۵۸۷ در سن ۹۰ روز مشاهده شد. در نتیجه می‌توان بیان نمود، با افزایش عمق نفوذ سولفات‌ها با گذشت زمان در داخل بتن، اترینگایت بیشتری تشکیل می‌شود و در نتیجه تراکم بتن افزایش یافته و سرعت امواج فراصوتی نیز در بتن افزایش می‌یابد.

شکل ۵. منحنی تغییرات امواج فراصوت نمونه‌های بتن در محیط نگهدارنده ۵ درصد اسید سولفوریک و شاهد در طی زمان

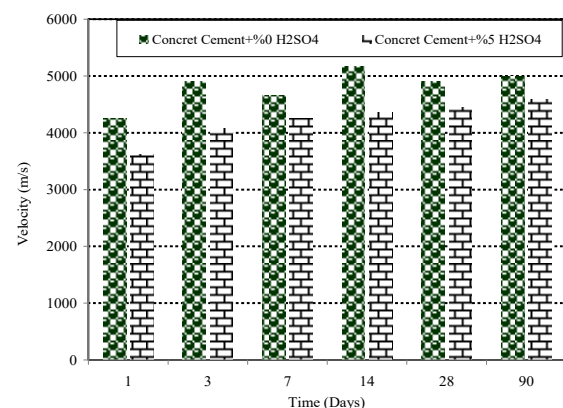


Fig. 5. Changes in concrete sample ultrasonic waves in the 5 percent and control preserving environments over time

۱، ۵ و ۷/۵ درصد و همچنین نمونه شاهد را نشان می‌دهد. با بررسی تصاویر سطح نمونه‌ها بعد از قرارگیری در معرض سولفات مشخص می‌شود، نمونه‌هایی که در محیط سولفات با غلظت کم یعنی ۰/۲۵ و ۰/۵ درصد ($\text{pH} \geq 11$) به مدت ۹۰ روز قرار داشتند تغییر قابل توجهی در ظاهر خود ندارند. همان‌گونه که در شکل (۷) مشخص است خرابی سطح نمونه‌ها و از بین رفتن لایه‌های سطحی آنها با افزایش غلظت محلول نگهدارنده افزایش پیدا می‌کند. این افزایش خرابی‌ها با افزایش غلظت محلول نگهدارنده با نتایج آزمایش ریزساختاری و کاهش مقاومت آنها رابطه مستقیم دارد. ظاهر نمونه‌های نگهداری شده در محیط‌های سولفات با غلظت ۰/۲۵ و ۰/۵ درصد نتایج بدست آمده از تغییرات pH محیط نگهدارنده که روند صعودی ناشی از انجام واکنش‌های هیدراتاسیون در محیط نگهدارنده این نمونه‌ها را دارد و آزمایش ریزساختاری مبنی بر موجود بودن نانوساختارهای مقاومتی از جمله C-S-H و ساختارهای پرتلندیت (CH) که باعث افزایش مقاومت در نمونه‌ها می‌شوند را تایید می‌کند.

با توجه به شکل (۷) نمونه‌های نگهداری شده در محیط‌های سولفات با غلظت ۱، ۵ و ۷/۵ درصد که دارای pH محیط واکنش کمتر از ۵ است، میزان خرابی بیشتری نسبت به نمونه‌های نگهداری شده در محیط سولفات با غلظت کم را نشان می‌دهد. بر اساس شکل (۷) تخریب شدید نمونه نگهداری شده در محیط با غلظت ۷/۵ درصد به گونه‌ای که لایه سطحی آن کاملاً از بین رفته و دانه‌های شن و ماسه مشخص است. در واقع این بیانگر حمله شدید اسیدسولفوریک به این نمونه و تشکیل زیاد اترینگایت است، که با نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوب الکترونی روبشی (SEM) که در شکل (۳) نشان داده شده هماهنگ است. همین دلیل باعث انبساط نمونه‌ها شده و ترک‌هایی را در بتن ایجاد می‌کند که به کاهش ظرفیت و مقاومت فشاری نمونه منجر می‌شود. این حمله باعث تخریب شدید نانوساختار C-S-H و کاهش مقاومت نمونه می‌شود. تغییر رنگ موجود در نمونه‌ها ناشی از رسوبات محلول اسید

نگهداری با غلظت ۵ درصد قرار داشتند در سنین ۱، ۲۸ و ۹۰ روز به ترتیب دارای ۱/۷۸، ۵/۲۱ و ۵/۰۳ افت درصد وزنی بودند. افت درصد وزنی نمونه‌های نگهداری شده در محیط سولفات ۷/۵ درصد در سنین ۲۸ و ۹۰ روز به ترتیب ۱۱/۹۲ و ۱۸/۳۶ است. نتایج تغییرات درصد وزنی در شکل (۶) نشان می‌دهد که کاهش وزن در نمونه‌هایی که در محیط نگهدارنده با غلظت بیشتر ($\text{pH} \leq 5$) قرار دارند با گذشت زمان بیشتر است. نمونه‌هایی که در محیط نگهدارنده ۰/۵ اسید سولفوریک قرار داشتند بعد از گذشت ۱۴ روز حدود ۴۰٪ نسبت به نمونه شاهد کاهش وزن پیدا کردند. نمونه نگهداری شده در محیط سولفات ۷/۵٪ با کاهشی حدود ۱۹ درصد بیشترین کاهش وزن را بعد از گذشت ۹۰ روز در بین تمامی نمونه‌ها داشتند. این کاهش وزن در نمونه‌های نگهداری شده در محیط سولفات با غلظت زیاد در دراز مدت به علت تشکیل و حجم بیشتر محصولاتی مانند اترینگایت و گچ نسبت به مواد اولیه و تخریب ساختارها و ژل‌های سیمانی است که موجب ترک خوردگی و تخریب بتن شده و در نتیجه کاهش وزن را موجب می‌شود.

شکل ۶. نمودار افت وزنی نمونه‌های بتنی در محیط‌های سولفات و شاهد در طی زمان

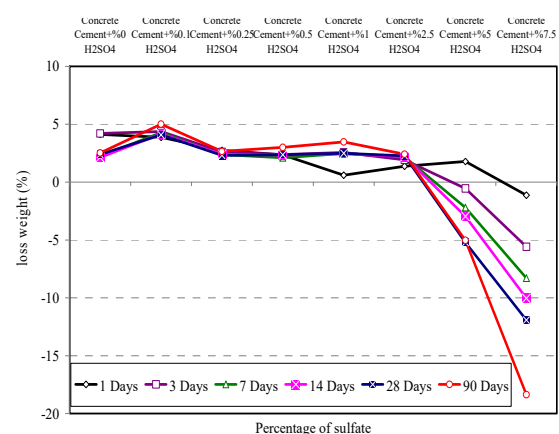


Fig. 6. Weight loss diagram of concrete samples in sulfate and control environments over time

۳-۶- بررسی ظاهری نمونه‌های نگهداری شده در محیط سولفات

شکل (۷) ظاهر بصری نمونه‌های بتنی را پس از ۹۰ روز قرارگیری در محیط‌های سولفات با غلظت‌های ۰/۲۵، ۰/۵،

سولفوریک طی ۹۰ روز است.

شکل ۷. تغییرات ظاهری نمونه‌های بتن بعد از ۹۰ روز عمل‌آوری در محیط‌های سولفاته

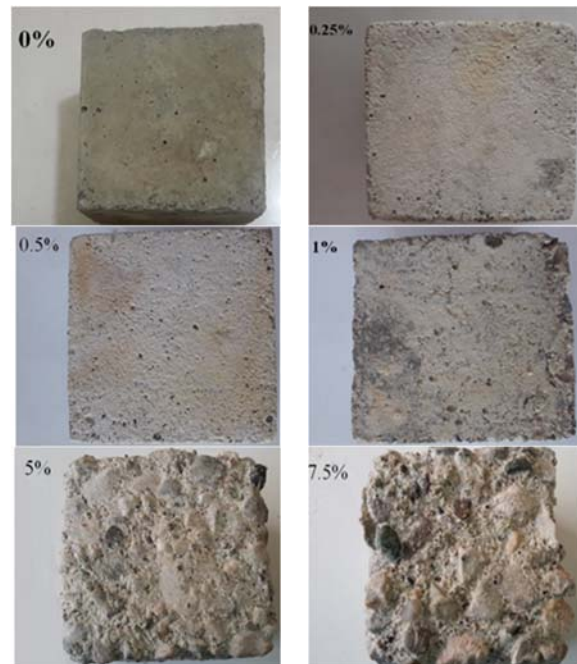


Fig. 7. Visual changes of concrete samples after 90 days of curing in sulfate environments

۴. نتیجه گیری

۱. بر اساس نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در نمونه نگهداری شده در محیط بدون سولفات (آب) تکمیل شدن فرایند هیدراتاسیون، رشد نانوساختار اسفنجی شکل کلسیم سیلیکات هیدراته (C-S-H) افزایش پیدا کرده و رشد این نانوساختار باعث افزایش مقاومت فشاری می‌شود. بر اساس ریخت شناسی ارائه شده هیچ‌گونه ترک و خرابی در وضعیت ظاهری این نمونه مشاهده نشد.
۲. با افزایش غلظت سولفات در محیط نگهدارنده ساختارهای مقاومتی مانند C-S-H در برابر حمله سولفات‌ها از بین رفته و باعث ایجاد ساختارهای سوزنی شکل اترینگایت شده که در نتیجه کاهش مقاومت فشاری را نیز به همراه داشت.
۳. واکنش‌های هیدراتاسیون و تغییرات مقاومت فشاری در محیط سولفاته در طی دوره عمل‌آوری وابسته به میزان سولفات و pH محیط واکنش است. بر این اساس در محیط‌های با غلظت سولفات کمتر از ۰/۵٪ سولفات و

$\text{pH} \geq 11$ در طی زمان با افزایش مقاومت و در محیط‌های با غلظت سولفات بیشتر از ۰/۵٪ سولفات و $\text{pH} \leq 10$ در طی زمان کاهش مقاومت مشاهده می‌شود. بر این اساس در محیط با غلظت ۷/۵ درصد سولفات نسبت به نمونه‌های شاهد در سن ۲۸ روز کاهش ۸۰ درصدی مقاومت فشاری مشاهده شده است.

۴. براساس نتایج سرعت امواج فراصوت در نمونه‌های شاهد سرعت امواج در سن ۱۴ و ۹۰ روز نسبت به نمونه ۱ روزه به ترتیب ۲۲٪ و ۱۸٪ افزایش سرعت داشتند. این افزایش سرعت پالس در همه نمونه‌ها نیز قابل مشاهده است. در حقیقت چگال‌تر شدن نمونه‌ها به دلیل رشد نانوساختار C-S-H و CH در طی زمان از دلایل افزایش سرعت پالس‌ها است.

۵. نتایج حاصل از مقاومت فشاری نمونه‌های قرارگرفته در محیط سولفاتی نشان می‌دهد که با گذشت زمان از مقاومت فشاری کاسته شده است در حالی که از نتایج آزمایش سرعت فراصوت واضح است که با افزایش سن سرعت پالس افزایش قابل توجهی داشته است. دلیل این افزایش را می‌توان در تشکیل ماده مخرب اترینگایت در بتن دانست، بر اساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ارائه شده با افزایش سن بتن نگهداری شده در محیط سولفاته، تشکیل اترینگایت نیز افزایش یافته و درحالی که سبب نرم شدن و آسیب رساندن به ساختار بتن می‌شود، افزایش چگالی در بتن را نیز به همراه خواهد داشت، از این جهت با افزایش سن، افزایش در سرعت امواج فراصوتی مشاهده شد در حالی که مقاومت فشاری کاهش داشته است.

۶. در بررسی ظاهری و ابعادی نمونه‌ها مشاهده می‌شود با افزایش میزان غلظت اسید سولفوریک و کاهش pH محیط نگهدارنده، محیط به شدت خورنده و اسیدی موجب تخریب نانوساختار C-S-H با حمله اسید سولفوریک شده است. در حقیقت این تخریب باعث ضعیف شدن انسجام بتن و گستردگی این ضعف در تمام ساختار بتن می‌شود، که منجر به بی ثباتی ابعادی و از دست دادن عملکرد مکانیکی بتن می‌شود.

Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments., Springer, 355-387.

- [14] . Marchand, J., I. Odler, and J.P. Skalny, 2003, *Sulfate attack on concrete*. CRC Press.
- [15] . Santhanam, M., M.D. Cohen, and J. Olek, 2001, *Sulfate attack research—whither now?* Cement and concrete research., **31**(6), 845-851.
- [16] Živica, V.r., 1998, *Experimental principles in the research of chemical resistance of cement based materials*. Construction and Building Materials., **12**(6-7), 365-371.
- [17] .Tixier, R. and B. Mobasher, 2003 *Modeling of damage in cement-based materials subjected to external sulfate attack. I: formulation*. Journal of Materials in Civil Engineering., **15**(4), 305-313.
- [18] .Tarighat, M, M, Mohamadi, 2018, *Thermodynamic simulation of sulfate attack in cement mortars*. Modares Civil Engineering, **18**(2), 159-168. (In Persian)
- [19] .Monteiro, P.J. and K.E. Kurtis, 2003, *Time to failure for concrete exposed to severe sulfate attack*. Cement and Concrete Research, **33**(7), 987-993.
- [20] . Farokhzad, R., S. Yaseri, M.H. Entezarian, and A. Yavari, 2016, *Investigating Effects of Sulfates on Compressive Strength of Different Types of Pozzolan Concrete and Measuring Penetration Rate by Ultrasound Tests at Different Ages*. (In Persian)
- [21] . Mahdikhani, M., A. Ramzanpour, A. Ghyasvand, and M. Kamali, 2010, *Durability of Concrete and Mortars Containing Lim Stone Powder in High Density Sulfate Enviroment*. Concrete research, **3**(2), 27-37. (In Persian)
- [22] ASTM, . 2009, *American Society for Testing and Materials*.
- [23] .Davidovits, J., 2008, *Geopolymer chemistry and applications*.: Geopolymer Institute.
- [24] ASTM, C. , 2009, 597, *Standard test method for pulse velocity through concrete*. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [25] .Ouhadi, V., Amiri, M and Zangane, M, 2016, *Microstructural assessment of lime consumption rate and pozzolanic reaction progress of a lime-stabilized dispersive soil*. Modares Civil Engineering journal, **16**(1), 11-22. (In Persian)
- [26] . Hong, S.-Y. and F.P. Glasser, 2002, *Alkali sorption by CSH and CASH gels: Part II. Role of alumina*. Cement and Concrete Research, **32**(7), 1101-1111.
- [27] .Yousuf, M., A. Mollah, R.K. Vempati, T.-C. Lin, and D.L. Cocke, 1995, *The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metals in cement and pozzolanic material systems*. Waste management, **15**(2), 137-148.

References

۵. مراجع

- [1] .Liu, H., Q. Zhang, V. Li, H. Su, and C. Gu, 2017, *Durability study on engineered cementitious composites (ECC) under sulfate and chloride environment*. Construction and Building Materials, **133**, 171-181.
- [2] Shaheen, F. and B. Pradhan, 2017, *Influence of sulfate ion and associated cation type on steel reinforcement corrosion in concrete powder aqueous solution in the presence of chloride ions*. Cement and Concrete Research, **91**, 73-86.
- [3] .Yang, Y., Y. Zhang, W. She, N. Liu, and Z. Liu, 2018, *In situ observing the erosion process of cement pastes exposed to different sulfate solutions with X-ray computed tomography*. Construction and Building Materials, **176**, 556-565.
- [4] .Yan, X., L. Jiang, M. Guo, Y. Chen, Z. Song, and R. Bian, 2019, *Evaluation of sulfate resistance of slag contained concrete under steam curing*. Construction and Building Materials, **195**, 231-237.
- [5] .Yuan, J., Y. Liu, Z. Tan, and B. Zhang, 2016, *Investigating the failure process of concrete under the coupled actions between sulfate attack and drying-wetting cycles by using X-ray CT*. Construction and Building Materials, **108**, 129-138.
- [6] .Xiong, C., L. Jiang, Z. Song, R. Liu, L. You, and H. Chu, 2014, *Influence of cation type on deterioration process of cement paste in sulfate environment*. Construction and Building Materials, **71**, 158-166.
- [7] .Aye, T. and C.T. Oguchi, 2011, *Resistance of plain and blended cement mortars exposed to severe sulfate attacks*. Construction and Building Materials, **25**(6), 2988-2996.
- [8] .Gruyaert, E., P. Van den Heede, M. Maes, and N. De Belie, 2012, *Investigation of the influence of blast-furnace slag on the resistance of concrete against organic acid or sulphate attack by means of accelerated degradation tests*. Cement and Concrete Research, **42**(1), 173-185.
- [9] .Albitar, M., M.M. Ali, P. Visintin, and M. Drechsler, 2017, *Durability evaluation of geopolymer and conventional concretes*. Construction and Building Materials, **136**, 374-385.
- [10] .Sun, J. and Z. Chen, 2018, *Influences of limestone powder on the resistance of concretes to the chloride ion penetration and sulfate attack*. Powder Technology, **338**, 725-733.
- [11] .Mehta, P.K. and Monteiro, P.J.M. 2006, *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials*, ed. McGraw-Hill. New York, USA. 659.
- [12] .Basheer, P., S. Chidiact, and A. Long, 1996, *Predictive models for deterioration of concrete structures*. Construction and Building Materials, **10**(1), 27-37.
- [13] . Bertron, A., 2013, *Methods for testing cementitious materials exposed to organic acids*, in

Microstructural Assessment of the Effect of Sulfate Environments on the Mechanical Properties of Concrete

M. Amiri ^{*1}, P. Tanideh²

1. Assistant Professor, Faculty of Engineering, University of Hormozgan, Bandar Abbas, Iran.

2. Master Student, Islamic Azad University of Bandar Abbas, Faculty of Engineering

amirii@chmail.ir

Abstract:

Background and Objective: Chemical attacks through concrete pores destroy concrete structures and reduce their structural integrity in sulfate environments. The durability of concrete in harsh environments is a crucial issue worldwide. Specifically, environments like coastal areas, saline-alkali lands and salt lakes contain many sulfate ions, which could penetrate into the concrete foundation facilities like pier, bridge and tunnel. It is generally accepted that the ingress of sulfate ions in concrete causes serious deterioration, such as cracking, expansion and strength loss. This phenomenon is mainly attributed to the formation of gypsum and ettringite. Ordinary Portland Cement (OPC) concrete has long been used in construction of civil infrastructure and its deterioration over time due to sulphate attack has been widely observed and documented. Investigations have revealed that the degradation of OPC concrete takes place due to reactions between cement hydration products and sulphate-bearing solutions. Degradation of concrete strength due to sulphate attack takes place when the calcium and hydroxide ions dissolve out of the matrix, causing an increase in porosity and permeability of the concrete surface. Maintaining the durability of concrete structures against corrosion in acidic environments is an important challenge. Investigating concrete microstructure makes it possible to understand concrete porosity and structural composition in micro- and nano-scales, and makes concrete more concentrated, durable and strong. Accordingly, the present study is a microstructural analysis of the long- and short-term impacts of the conditions of different sulfate environments on concrete strength parameters.

Material and method: This study evaluated about 200 concrete samples. The samples were preserved for 3 months in simulated environments with 0.1%, 0.25%, 0.5%, 1%, 2.5%, 5% and 7.5% sulfuric acid concentrations. Compressive strength, weight percentage, ultrasonic wave, permeability and pH change tests were then performed after 1, 3, 7, 14, 28 and 90 days on all the samples in the preserving environment. Images from the scanning electronic microscope (SEM) test were used for microstructural analysis.

Result and discussion: The results indicate that the strength of samples preserved in the sulfate environment compared to the control sample depended on the amount of sulfate. In the majority of sulfate attacks, the most vulnerable compounds to react with waterborne sulfate ions are calcium hydroxide (CH) and phases containing aluminium, such as AFm (e.g. monosulfate) and unreacted C₃A. After 28 days, the compressive strength of samples preserved in the 5% concentration sulfuric acid sulfate environment was reduced by about 63% compared to control samples. This reduction in compressive strength is inversely related to the results from the ultrasonic test of samples preserved in the 5% percent concentration sulfate environment. The environment's wave velocity increased by 27% after 90 days. Consequently, expansion and cracking result in severely compromised structural integrity of the attacked concrete. Cracking also leads to further propagation of the attack. The increase in ultrasonic wave velocity of samples was accompanied by a loss of strength and mass due to destruction of concrete strength structures, including the C-S-H nanostructure, and formation of ettringite due to exposing samples to sulfate.

Keywords: Microstructural, C-S-H, Ettringite, Compressive Strength, SEM.