

مطالعه‌ی ترمودینامیکی و سینتیکی عملکرد سیمان LC3 طی حمله‌ی سولفاتی

سما کارخانه^۱، امیر طریقت^۲ و سعید غفارپور جهرمی^{۳*}

- ۱- دانشجوی دکترای مهندسی سازه، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران
- ۲- دانشیار، گروه آموزشی سازه و زلزله، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران
- ۳- دانشیار، گروه آموزشی ژئوتکنیک و آب، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران

* saeed_ghf@sru.ac.ir

چکیده

بتن از پرکاربردترین و مهم‌ترین مصالح در بحث ساخت و ساز است. یکی از موضوعات پر اهمیت در طراحی و ساخت سازه‌های بتنی، عمر سرویس‌دهی آن‌ها است. حمله‌ی سولفاتی در بتن، از شناخته‌شده‌ترین خرابی‌های بتن است که باعث کاهش عمر سرویس‌دهی سازه‌های بتنی می‌شود. در این مطالعه، سیمان LC3 (جایگزینی بخشی از کلینکر با رس کلسینه‌شده و سنگ آهک)، به عنوان راه‌حل 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 گرفته‌است. مطالعه‌ی ترمودینامیکی در باب ارزیابی عملکرد سیمان LC3 در برابر حمله‌ی سولفاتی، با در نظر گرفتن پارامتر زمان، با استفاده از نرم‌افزار ترمودینامیکی، انجام شده‌است. مقایسه‌ی نتایج حاصل از شبیه‌سازی ترمودینامیکی با سایر مطالعات حاکی از دقت و صحت شبیه‌سازی‌های انجام شده‌است. 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 کلسینه‌شده به مجموع رس کلسینه‌شده 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 کلسینه‌شده به مجموع رس کلسینه‌شده و سنگ آهک، برابر با ۰٫۶، به عنوان نسبت بهینه‌ی جایگزینی رس کلسینه‌شده و سنگ آهک در سیمان LC3، معرفی شد.

کلمات کلیدی: سیمان LC3، حمله سولفاتی، ترمودینامیک کلاسیک، اترینگایت، گچ.

۱. مقدمه

افزایش روز افزون جمعیت و نیاز به فضاهای مسکونی، اداری، ورزشی، آموزشی و ... امری عادی و اجتناب‌ناپذیر است. بتن از پرکاربردترین و مهم‌ترین مصالح در بحث ساخت و ساز است. یکی از موضوعات پر اهمیت در طراحی و ساخت سازه‌های بتنی، عمر سرویس‌دهی آن‌ها است. بتن‌های بادوام و پایایی زیاد، علاوه بر افزایش عمر مفید سازه، موجب کاهش خسارت‌های جبران‌ناپذیر به محیط‌زیست می‌گردند. از شناخته‌شده‌ترین 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 زیست‌محیطی و مصرف انرژی نیز مد نظر قرار گرفته‌است. وقوع واکنش‌های شیمیایی بین یون‌های سولفات نفوذ کرده در فاز سیمانی، با محصولات حاصل از هیدراتاسیون سیمان، و متعاقباً، تشکیل فازهای منبسط‌شونده و مخرب در بتن، به عنوان حمله‌ی سولفاتی خارجی شناخته می‌شود [۱]. 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، شرایط تعادل سیستم را بر هم می‌زند [۲]. 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 منبسط‌شونده‌ای مانند گچ ($\text{Gypsum (CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O)}$)، اترینگایت (Ettringite) $(\text{Ca}_6 [\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O})$ و تحت شرایط خاص تاماسایت (Thaumasite Ca_6) $(\text{Ca}_6 [\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O})$ 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 کلسینه‌شده و سنگ‌آهک تولید می‌شود. سیمان LC3، به عنوان یک سیمان دوست‌دار محیط‌زیست، سبب حفظ منابع طبیعی و کاهش تولید دی‌اکسیدکربن، 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 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 [۸-۶]. 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 پیش‌بینی‌شده برای سیمان‌های چندجزئی (به خصوص سیمان‌های سه‌جزئی) در پی دارد [۹]. مطالعات عددی در باب بررسی سینتیک- 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 سینتیک- 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 سینتیک 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.

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

مراجع	سال	نوع سیمان		شبه سازی			
		سیمان پرتلند	سیمان LC3	حمله ی 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]	۲۰۱۸- ۲۰۲۳	*			*		*
مطالعه ی حاضر		*	*	*	*	*	*

۲. روش حل مساله

۱.۲. شبه سازی ترمودینامیک کلاسیک

در این مطالعه از شبه سازی ترمودینامیکی و سینتیکی برای استخراج نمودارهای سینتیکی فاز اترینگایت (Ettringite) و گچ (gypsum)، به عنوان محصولات اصلی حمله سولفاتی سیمان، به منظور پیش بینی رفتار سینتیکی سیمان LC3، در طی حمله ی سولفاتی سیمان استفاده شده است. رفتار سیمان LC3، با نسبت های متفاوت CC/CC+L (نسبت میزان رس کلسینه شده به مجموع میزان رس کلسینه شده و سنگ آهک) و درصدهای متفاوت سیمان جایگزین شده، مورد بررسی قرار گرفته است. محاسبات ترمودینامیکی با استفاده از کد ژئوشیمیایی PHREEQC انجام شده است [۱۹]. PHREEQC، یک برنامه ی کامپیوتری مبتنی بر شیمی تعادل است که برای انجام انواع محاسبات ژئوشیمیایی استفاده می شود. در این مطالعه، با هدف بررسی روند تغییرات ترکیب محلول منفذی سیمان و فازهای رسوب شده، علاوه بر واکنش های تعادل (Equilibrium Reactants)، واکنش های سینتیک ماده (Kinetics Reactions) نیز در طی زمان هیدراتاسیون و حمله ی سولفاتی، مدل شده است. مواد مورد استفاده در این تحقیق، به عنوان پارامترهای ورودی شامل سیمان پرتلند معمولی (OPC)، خاک رس کلسینه شده حاوی ۹۵ درصد متاکاولین (MK) و سنگ آهک (Lime Stone) است. مشخصات نمونه سیمان های مورد مطالعه در جدول ۲، ارائه شده است. همچنین مشخصات فیزیکی و ترکیب شیمیایی مواد مورد استفاده در این مطالعه، شامل سیمان پرتلند، سنگ آهک و خاک رس کلسینه شده و همچنین شرایط شبه سازی در جدول ۳، آورده شده است. با هدف در نظر گرفتن پارامتر مقاومت فشاری بتن، مشخصات نمونه های سیمانی بر اساس نتایج تجربی در باب مقاومت فشاری سیمان LC3، انتخاب شده است [۲۰ و ۲۱]. در این مطالعه، نمونه سیمان پرتلند (C100) به عنوان مدل مرجع در نظر گرفته شده است.

جدول ۲: مشخصات نمونه های سیمانی مورد مطالعه

سیمان + گچ (Cement + Gypsum)	ترکیب وزنی (%)		درصد جایگزینی سیمان (Cement Replacement amount)	CC/(CC+L)	نام نمونه (Mixture ID)
	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]

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

از پایگاه داده ترمودینامیکی Cemdata18، برای تعریف خواص ترمودینامیکی فازهای سیمانی استفاده شده است. فاز C-S-H با استفاده از مدل ایده آل CSHQ، مدل سازی شده است [۲۳]. در این مطالعه، از اعضای قلیایی Na⁺ [(NaOH)_{2.5} SiO₂ H₂ O]_{0.2} و K⁺ [(KOH)_{2.5} SiO₂ H₂ O]_{0.2} در مدل CSHQ، به عنوان راه حلی برای شبیه سازی جذب قلیایی ها استفاده شده است. علاوه بر جذب یون های سدیم (Na⁺) و پتاسیم (K⁺) در سطح C-S-H، جذب سایر یون ها نیز با استفاده از سطوح (Diffuse-double layer) DDL در نرم افزار PHREEQC، در نظر گرفته شده است. از مدل ارائه شده توسط پروت و کیلو [۲۴]، به دلیل عدم محدودیت در انحلال اولیه، برای شبیه سازی سینتیکی هیدراتاسیون سیمان استفاده شده است. شبیه سازی حمله ی سولفاتی به نحوی انجام شده است که خمیر سیمان پس از ۲۸ روز عمل آوری، به مدت ۳۶۵ روز در معرض محلول ۳۰ گرم در لیتر سدیم سولفات (Na₂SO₄)، تحت حمله ی سولفاتی قرار گرفته است. در این مطالعه، از معادله ی کلی نرخ (معادله ی (۱))، برای شبیه سازی سینتیکی رسوب و انحلال فازها در طی حمله سولفاتی استفاده شده است. معادله ی کلی نرخ واکنش های شیمیایی توسط لاساگا و همکارانش پیشنهاد شده است [۲۵]. مقادیر مثبت و منفی در عبارت نرخ واکنش های شیمیایی، به ترتیب، نشان دهنده ی انحلال و رسوب فاز مورد نظر است.

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

در معادله ی فوق، k، ثابت سرعت واکنش است. در جدول (۴)، مقادیر ثابت سرعت واکنش (k) و سطح ویژه (A)، با استفاده از

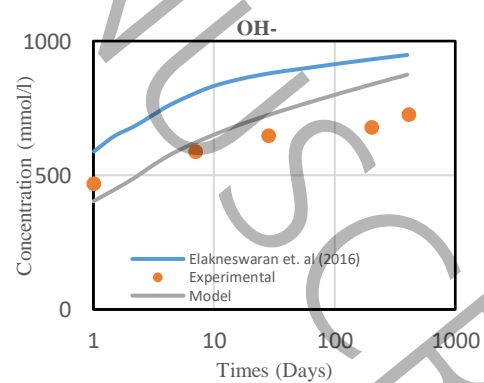
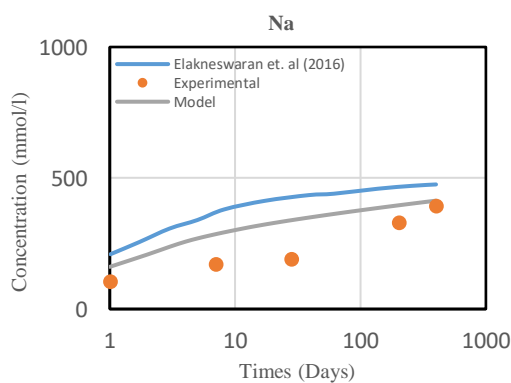
اطلاعات آزمایشگاهی مطالعات پیشین، ارائه شده است. پارامترهای k ، معرف نسبت اشباع فاز (Saturation ratio) است. پارامترهای θ و η ، پارامترهای آزمایشی هستند که مقادیر آنها برابر با مقدار عددی یک فرض شده است.

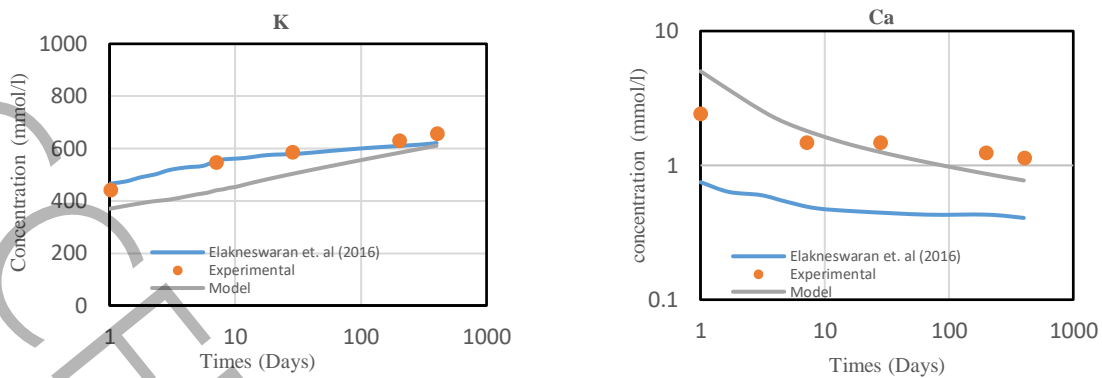
جدول ۴: پارامتر ثابت سرعت واکنش (k) و سطح ویژه (A) مورد نیاز برای معادله نرخ واکنش شیمیایی

فاز (Phases)	A (m^2/g)	k ($mol/m^2.s$)
C-S-H	41.00 [۲۶]	2.75E-12 [۲۶]
Portlandite	16.50 [۲۷]	2.24E-08 [۲۷]
Ettringite	9.80 [۲۶]	7.08E-13 [۲۶]
Hydrotalcite	9.80 [۲۸]	1.00E-09 [۲۸]
Gypsum	9.80 [۲۹]	1.60E-03 [۲۹]
Monosulfoaluminate	5.70 [۲۶]	6.76E-12 [۲۶]
Monocarboaluminate	5.10 [۳۰]	1.00E-11 [۳۲ و ۳۱]
Hemicarboaluminate	2.70 [۳۰]	1.00E-11

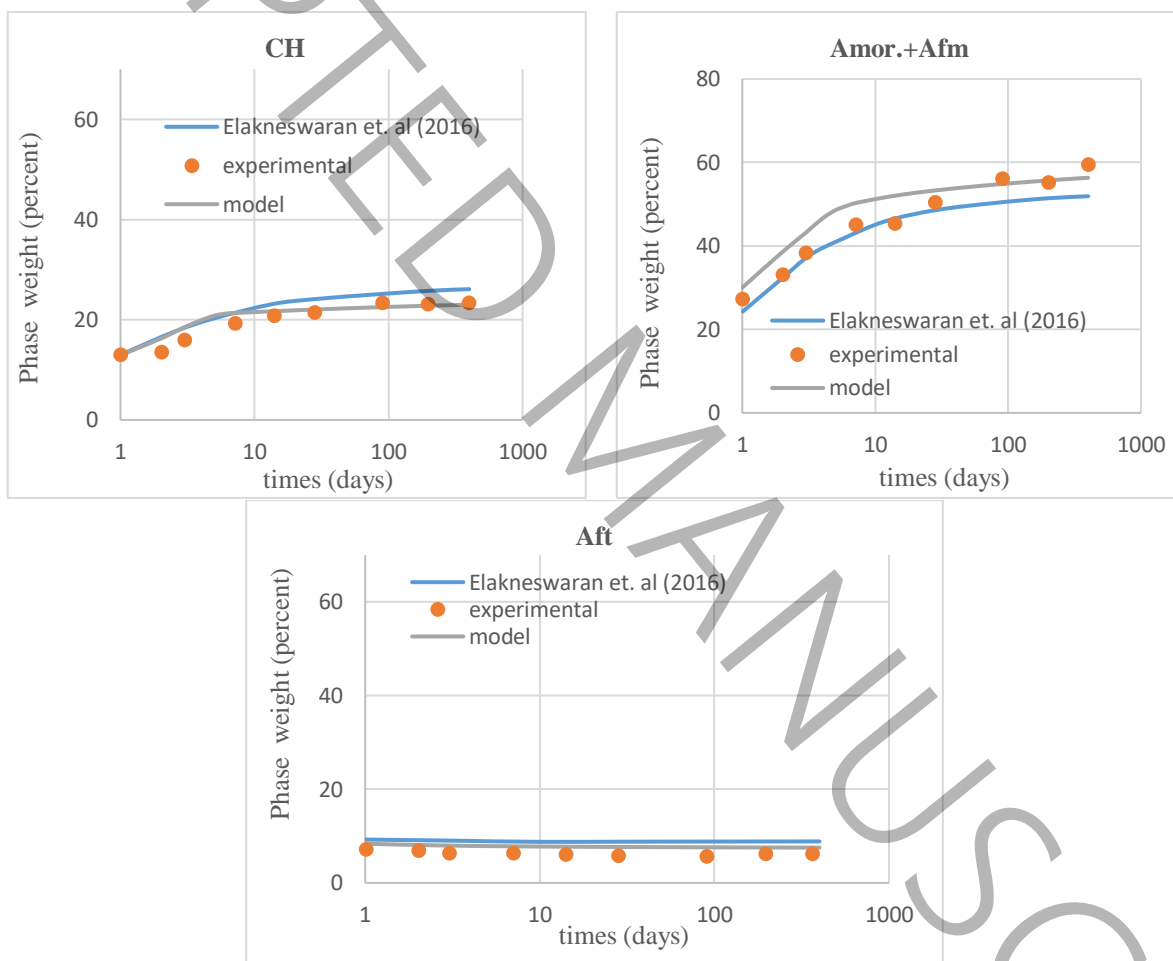
۳.۲. اعتبارسنجی، صحت‌سنجی و دقت‌سنجی مدل

نتایج شبیه‌سازی هیدراتاسیون سیمان، با داده‌های آزمایشگاهی گزارش شده توسط لوتنباخ و همکاران [۳۲]، و داده‌های حاصل از مطالعات عددی ارائه شده توسط الاکسنسواران 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 $20^\circ C$ ($T=20^\circ C$) و رطوبت نسبی برابر ۱ درصد ($RH=1\%$) است. لوتنباخ و همکاران در سال ۲۰۰۸ [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 ارائه شدند. الاکسنسواران و همکاران در سال ۲۰۱۶ [۳۳]، هیدراتاسیون سیمان را در طول زمان هیدراتاسیون، با استفاده از کد ژئوشیمیایی PHREEQC، مورد مطالعه عددی قرار دادند. آن‌ها ترکیب فازهای هیدراته شده و محلول منفذی سیمان را به صورت تابعی از زمان هیدراتاسیون سیمان پیش‌بینی کردند. نتایج محاسبات ترمودینامیکی بدست آمده توسط الاکسنسواران و همکاران [۳۳]، با داده‌های آزمایشگاهی گزارش شده توسط لوتنباخ و همکاران [۳۲]، راستی آزمایشی شد. بنابراین، این مطالعات عددی و آزمایشگاهی به عنوان مطالعات مرجع جهت صحت‌سنجی مطالعه‌ی حاضر انتخاب شده است. 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 قادر به پیش‌بینی نزدیک به واقعیت در مورد ترکیب محلول منفذی و فازهای رسوب شده در طی زمان هیدراتاسیون است.





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



شکل ۲: مقایسه‌ی فازهای ته‌نشین شده در مقابل زمان هیدراتاسیون با نتایج مطالعات آزمایشگاهی [۳۲] و مطالعات عددی [۳۳].

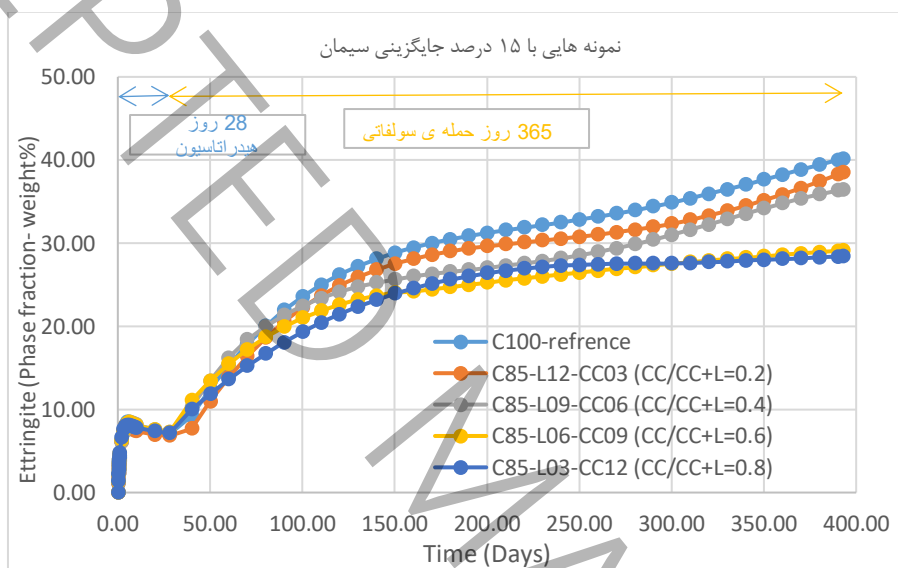
۳. نتایج و بحث

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

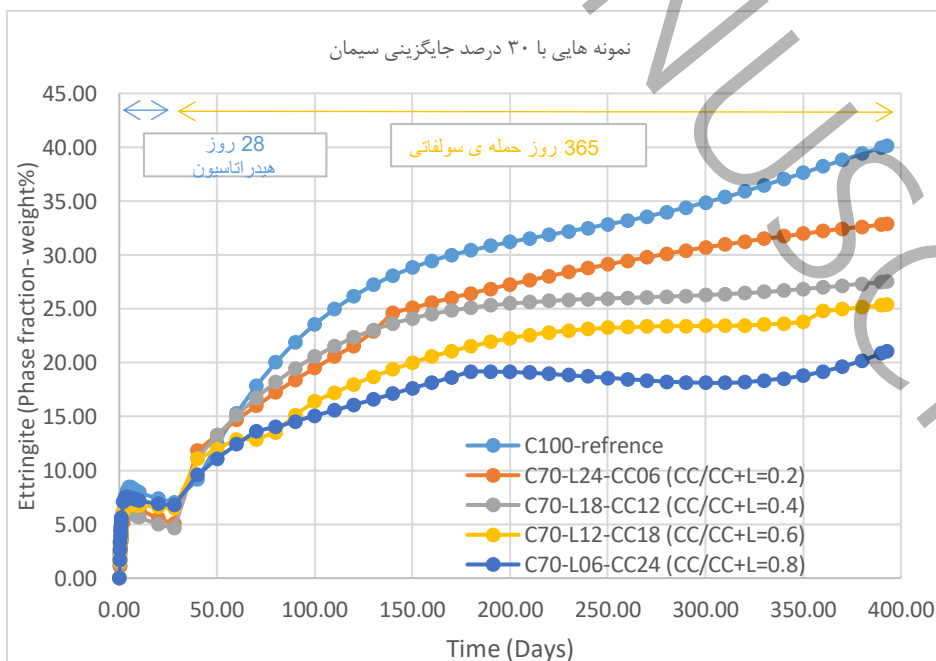
در این مطالعه، با هدف بررسی رفتار سیمان LC3 در طی حمله‌ی سولفاتی، تغییرات سینتیکی فاز اترینگایت در طی زمان با استفاده شبیه‌سازی ترمودینامیک، مورد بررسی قرار گرفته‌است. شکل‌های (۳) تا (۵)، روند تغییرات سینتیکی فاز اترینگایت را در طی فرآیند هیدراتاسیون و حمله‌ی سولفاتی سیمان، نشان می‌دهند. فاز اترینگایت تولید شده در طی فرآیند 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 همه 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. 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 (SO_4^{2-})، کلسیم (Ca^{2+}) و آلومینیوم (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 شده است. 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 سینتیک فاز اترینگایت نشان نمی‌دهد. البته، این موضوع برای نمونه‌های با نسبت CC/CC+L، برابر با ۰٫۶ و ۰٫۸، با میزان ۱۵ درصد جایگزینی سیمان، صادق نیست. با بررسی 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 در صد 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 سینتیک 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 سینتیک، ابتدا یک نرخ تولید سریع (مرحله اول) و سپس یک نرخ تولید آهسته‌تر (مرحله دوم) را تجربه می‌کند. در طی حمله‌ی سولفاتی، مرحله 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 مرحله 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 مرحله دوم، اگر چه افزایش نسبت

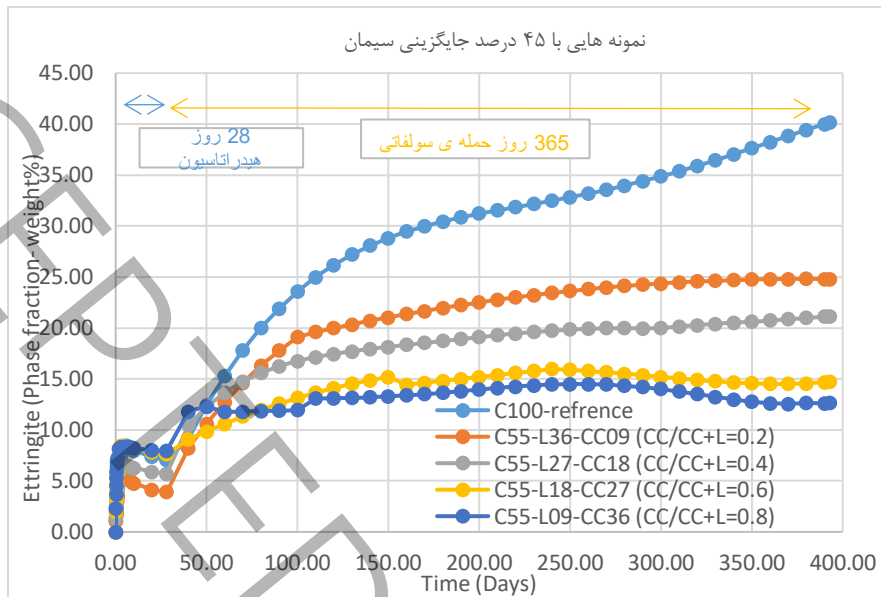
$CC/CC+L$ ، در نمونه‌هایی با مقدار یکسان درصد جایگزینی سیمان، منجر به توسعه‌ی مسیر تشکیل اترینگایت با نرخ تولید پایین‌تر می‌شود؛ اما، یکنواختی سرعت تشکیل بر هم می‌خورد و سبب ایجاد آشفتگی در مسیر تولید اترینگایت ثانویه در مرحله‌ی دوم می‌شود. این مساله، در نمونه‌هایی با مقادیر بالای درصد جایگزینی سیمان (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.



شکل ۳: روند تغییرات سینتیکی فاز اترینگایت برای ۱۵ درصد جایگزینی سیمان در معرض ۳۰ گرم در لیتر محلول سدیم سولفات (Na_2SO_4) طی ۲۸ روز هیدراتاسیون و ۳۶۵ روز حمله‌ی سولفاتی



شکل ۴: روند تغییرات سینتیکی فاز اترینگایت برای ۳۰ درصد جایگزینی سیمان در معرض ۳۰ گرم در لیتر محلول سدیم سولفات (Na_2SO_4) طی ۲۸ روز هیدراتاسیون و ۳۶۵ روز حمله‌ی سولفاتی

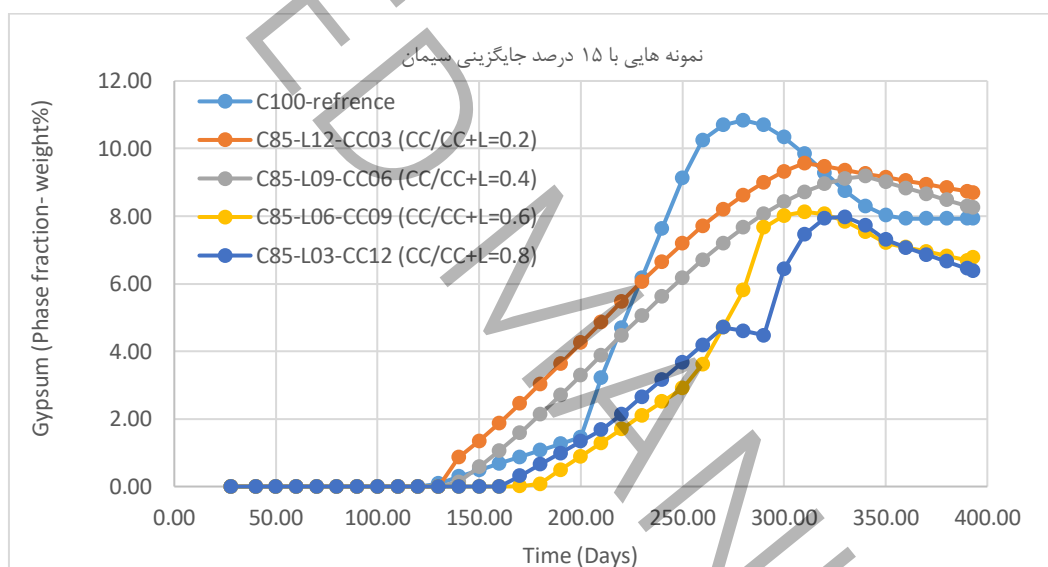


شکل ۵: روند تغییرات سینتیکی فاز اترینگایت برای ۴۵ درصد جایگزینی سیمان در معرض ۳۰ گرم در لیتر محلول سدیم سولفات (Na_2SO_4) طی ۲۸ روز هیدراتاسیون و ۳۶۵ روز حمله‌ی سولفاتی

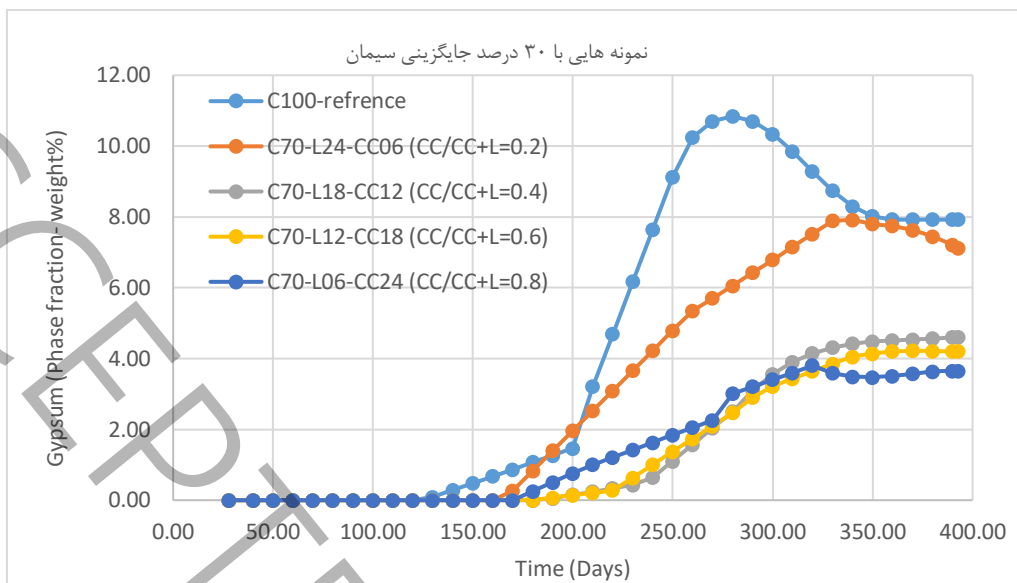
۳-۲- بررسی روند تغییرات سینتیکی فاز گچ در سیمان پرتلند و نمونه سیمان‌های LC3

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 $\text{CC}/\text{CC}+\text{L}$ ، 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 $\text{CC}/\text{CC}+\text{L}$ ، 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 است که، هر چه مسیر مرحله‌ی اول تغییر سینتیکی فاز گچ، طولانی‌تر باشد؛ فاز منبسط‌شونده و مخرب گچ در سیستم سیمانی دیرتر تولید می‌شود. بنابراین، طولانی بودن مرحله‌ی اول تغییر سینتیکی فاز گچ (دوره‌ی سکون)، منجر به تاخیر در تولید فاز گچ می‌شود و به این ترتیب، تاخیر در اعمال تنش ناشی از تولید فاز منبسط‌شونده‌ی گچ در سیستم سیمانی، می‌شود. همان‌طور که شکل‌های (۶) تا (۸)، مشاهده می‌شود؛ دوره‌ی سکون تولید فاز گچ، با افزایش نسبت $\text{CC}/\text{CC}+\text{L}$ ، طولانی‌تر می‌شود. به عبارت دیگر، در یک سطح ثابت از جایگزینی سیمان، هرچه درصد کلاسیفیکاسیون شده نسبت به سنگ‌آهک بیشتر باشد (نسبت $\text{CC}/\text{CC}+\text{L}$ ، بیشتر باشد)؛ مدت زمان بیشتری طول می‌کشد تا فاز گچ در اثر حمله‌ی سولفاتی در سیمان، تولید شود. سپس در مرحله‌ی بعدی، فاز گچ شروع به تولید شدن در طی حمله‌ی سولفاتی می‌کند (مرحله‌ی دوم تغییرات سینتیکی فاز گچ). فاز گچ تا مقدار حداکثر، در مرحله‌ی دوم تولید می‌شود. تولید گچ در مرحله‌ی دوم تغییرات سینتیکی فاز گچ، با دو نرخ متفاوت صورت می‌گیرد. در این مرحله، فاز گچ با دو نرخ تولید، کم و زیاد، تشکیل می‌شود. مرحله‌ی دوم تغییرات سینتیکی فاز گچ، مرحله‌ی شروع تولید فاز گچ تا مقدار حداکثر است. در این مرحله، فاز گچ شروع به تولید شدن می‌کند و نرخ تولید فاز گچ تا مقدار نهایی تولید فاز گچ، شتاب می‌گیرد. مطابق شکل‌های (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 مرحله‌ی دوم تغییرات سینتیکی فاز گچ، در طی حمله‌ی سولفاتی را کاهش می‌دهد.

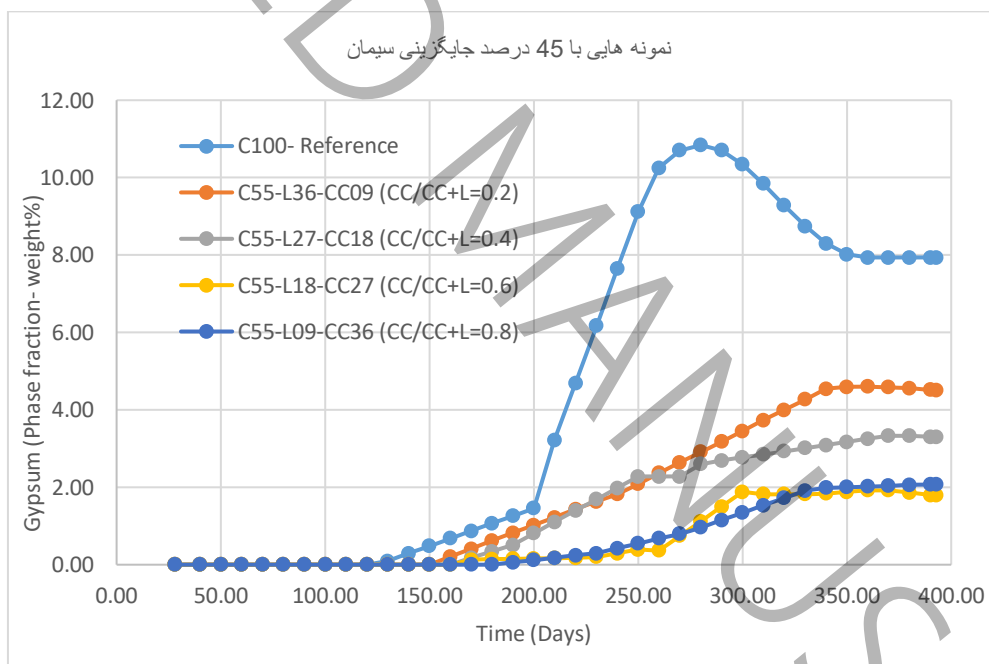
نکته‌ی حائز اهمیت این است که افزایش دو پارامتر در صد جایگزینی سیمان و نسبت $CC/CC+L$ ، سبب می‌شود؛ علاوه بر مقدار نهایی تولید فاز گچ، میزان نرخ تولید گچ نیز از نظر سینتیکی در طی حمله‌ی سولفاتی کاهش یابد. بنابراین، نمونه سیمان در معرض حمله‌ی سولفاتی، تنش ناگهانی در اثر تولید حجم زیادی از فاز منبسط‌شونده‌ی گچ با نرخ تولید بالا را تجربه نمی‌کند. به عبارت دیگر، جایگزین کردن بخشی از سیمان با رس کلسینه‌شده و سنگ آهک (افزایش درصد جایگزینی سیمان) و همچنین استفاده از مقدار بیشتر رس کلسینه‌شده نسبت به سنگ آهک در یک سطح مشخص از در صد 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.



شکل ۶: روند تغییرات سینتیکی فاز گچ برای ۱۵ درصد جایگزینی سیمان در معرض ۳۰ گرم در لیتر محلول سدیم سولفات (Na_2SO_4) طی ۳۶۵ روز حمله‌ی سولفاتی



شکل ۷: روند تغییرات سینتیکی فاز گچ برای ۳۰ درصد جایگزینی سیمان در معرض ۳۰ گرم در لیتر محلول سدیم سولفات (Na_2SO_4) طی ۳۶۵ روز حمله‌ی سولفاتی



شکل ۸: روند تغییرات سینتیکی فاز گچ برای ۴۵ درصد جایگزینی سیمان در معرض ۳۰ گرم در لیتر محلول سدیم سولفات (Na_2SO_4) طی ۳۶۵ روز حمله‌ی سولفاتی

۵. 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 محیط زیست، با جایگزینی قسمتی از کلینکر سیمان با رس کلسینه شده و سنگ آهک مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور بررسی اثر جایگزینی رس کلسینه شده و سنگ آهک در نمونه سیمان های LC3، بر عملکرد سیمان در محیط غنی از سولفات، شبیه سازی ترمودینامیک کلاسیک در بعد ماکرو صورت گرفته است. فازهای اترینگایت و گچ، به عنوان محصولات اصلی حمله ی سولفاتی، برای نمونه سیمان های LC3 (سیمان سه جزئی حاوی سنگ آهک و رس کلسینه شده)، با درصد جایگزینی های متفاوت سیمان (۱۵، ۳۰ و ۴۵ درصد) و نسبت های متفاوت رس کلسینه شده به مجموع رس کلسینه شده و سنگ آهک، با استفاده از نرم افزار مبتنی بر کدنویسی ژئوشیمیایی PHREEQC، مورد بررسی قرار گرفت. از شبیه سازی ترمودینامیکی کلاسیک، با در نظر گرفتن سینتیک واکنش های شیمیایی، جهت استخراج نمودارهای تغییرات سینتیک فازهای اترینگایت و گچ در طول حمله ی سولفاتی استفاده شده است. نمودارهای تغییرات سینتیک، با هدف مطالعه ی رفتار دو فاز اترینگایت و گچ در طول زمان حمله ی سولفاتی، یافتن سطح بهینه ی جایگزینی سیمان پرتلند با خاک رس کلسینه شده و سنگ آهک، و معرفی مراحل تغییرات سینتیک دو فاز اترینگایت و گچ، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. تطابق مناسب نتایج حاصل از شبیه سازی ترمودینامیکی، با سایر مطالعات عددی و آزمایشگاهی، نشان دهنده ی صحت ودقت شبیه سازی های انجام شده است. نتایج این مطالعه نشان می دهد، با توجه به روند کلی نمودارهای تغییرات سینتیک فاز اترینگایت و گچ، می توان سه مرحله ی سینتیک متفاوت برای تشکیل فاز اترینگایت ثانویه و گچ در طول حمله ی سولفاتی در نظر گرفت. به طور کلی، افزایش دو پارامتر درصد جایگزینی سیمان و نسبت رس کلسینه شده به مجموع رس کلسینه شده و سنگ آهک، منجر به کاهش مقدار و نرخ تولید فازهای مخرب اترینگایت و گچ در سیمان LC3، در هنگام حمله ی سولفاتی می شود. مرحله ی اول سینتیک تشکیل فاز اترینگایت در طول حمله ی سولفاتی، نرخ بالایی دارد. با افزایش پارامتر نسبت رس کلسینه شده به مجموع رس کلسینه شده و سنگ آهک، تولید فاز اترینگایت ثانویه در مرحله ی اول سینتیک تشکیل فاز اترینگایت، به خصوص برای نمونه هایی با درصد جایگزینی بالاتر سیمان (۳۰٪ و ۴۵٪ جایگزینی سیمان)، از لحاظ سینتیک کنترل می شود. محدودیت تولید فاز مونوسولفات در طی فرآیند هیدراتاسیون سیمان، میزان تولید فاز اترینگایت ثانویه را در طول حمله ی سولفاتی، در مرحله ی اول سینتیک تشکیل فاز اترینگایت، کنترل می کند. علاوه بر کاهش میزان تولید فاز اترینگایت ثانویه، نرخ تولید فاز اترینگایت ثانویه نیز، در طی در مرحله ی اول کاهش می یابد. بنابراین، اعمال استرس ناگهانی اولیه در اثر تشکیل سریع فاز منبسط شونده ی اترینگایت، در طی حمله ی سولفاتی، دیگر اتفاق نمی افتد. از دیگر سو، در سیمان LC3، به دلیل افزایش مدت زمان مرحله ی اول تغییرات سینتیک فاز گچ، تولید فاز گچ در طی حمله ی سولفاتی، به تاخیر می افتد؛ بنابراین، تنش ناگهانی حاصل از تولید فاز منبسط شونده ی گچ در اثر حمله ی سولفاتی نیز، متعاقباً، با تعویق می افتد و لحاظ سینتیک کنترل می شود. در نمونه سیمان های LC3، با نسبت بالای رس کلسینه شده به مجموع رس کلسینه شده و سنگ آهک، برابر با ۰/۸، به دلیل وجود فازهای میانی بیشتر (همی کربوآلومینات و مونوکربوآلومینات)، تولید فاز اترینگایت ثانویه در مرحله ی دوم سینتیک تشکیل فاز اترینگایت، نرخ غیریکنواختی را در طول حمله ی سولفاتی، تجربه می کند. به دلیل تولید فاز اترینگایت ثانویه به میزان کمتر و با نرخ تولید یکنواخت تر، پارامتر نسبت رس کلسینه شده به مجموع رس کلسینه شده و سنگ آهک، برابر با ۰/۶ (نه نسبت بالاتر، برابر با ۰/۸)، را می توان به عنوان مقدار بهینه در نمونه سیمان های LC3، معرفی کرد.

منابع و مراجع

- [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.

- [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 ²⁹Si 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 ²⁷Al and ²⁹Si 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*, 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.
- [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. Gali, 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 CO₂ 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.