

بررسی اثر غلظت کلرید منیزیم در میکروساختار و خواص استحکامی سیمان اکسی کلرید منیزیم

یلدا کریمی^۱، احمد منشی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی مواد، اصفهان، ایران

۲- استاد، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی مواد، اصفهان، ایران

y.karimi@ma.iut.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۱۰/۰۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۱۱/۲۰)

چکیده

سیمان اکسی کلرید منیزیم به علت دارا بودن استحکام بالا و مقاومت به سایش مناسب نسبت به سایر سیمان‌ها، به عنوان عامل اتصال بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این سیمان، محصول واکنش پیچیده اکسید منیزیم، کلرید منیزیم و آب با نسبت‌های مولی مشخص است. انتخاب نسبت مولی مناسب بین مواد اولیه در خواص گیرشی، استحکامی و تشکیل فازهای کریستالی بسیار موثر است. در این تحقیق، مقدار اکسید منیزیم ۱۳ مول و آب به میزان ۱۲ مول انتخاب شد. به منظور بررسی اثر غلظت کلرید منیزیم در میکروساختار، خواص استحکامی و درصد جذب آب سیمان اکسی کلرید منیزیم، تغییرات مولی کلرید منیزیم در محدوده ۰/۵ تا ۱/۹ مول مطالعه شد. آنالیز فازی نمونه‌ها به روش تفرق اشعه ایکس (XRD) و بررسی ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) ارزیابی گردید. نتایج نشان داد که ترکیب ۱۳ مول اکسید منیزیم به همراه ۱۲ مول آب و ۱/۵ مول کلرید منیزیم دارای بیشترین استحکام است.

واژه‌های کلیدی:

سیمان اکسی کلرید منیزیم، نمک کلرید منیزیم، فازهای کریستالی و سوزنی شکل، استحکام، مقاومت به سایش

۱- مقدمه

در کف سازی‌های صنعتی و سنگ ساب‌ها از جمله کاربردهای این نوع سیمان است فازهای کریستالی این سیمان عبارتند از:

$2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (فاز ۲)

$3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (فاز ۳)

$5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (فاز ۵)

$9\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (فاز ۹)

سیمان اکسی کلرید منیزیم معروف به سیمان سورل، در سال ۱۸۶۷ توسط سورل کشف شد [۱]. خواص این سیمان عبارتند از: استحکام بالا، خاصیت چسبندگی مناسب، گیرش سریع، قابلیت اتصال به مقادیر مختلفی از فیلرهای آلی و غیر آلی و اگرگیتهایی مانند SiC و SiO_2 ، هدایت حرارتی پایین و مقاومت عالی در برابر سایش [۲ و ۳]. ضد حریق بودن، استفاده

منیزیم و مقدار آب لازم در تشکیل ترکیبی با رئولوژی مناسب بسیار موثر است. از این رو انتخاب نسبت مناسب مواد اولیه در تشکیل بهینه فازهای کریستالی بسیار مهم است. تحقیقات انجام شده توسط محققین نشان داده است که برای تشکیل سیمان اکسی کلرید منیزیم شامل فاز کریستالی ۵، انتخاب نسبت‌های مولی برای $MgO/MgCl_2$ در محدوده ۱۱-۱۷ و $H_2O/MgCl_2$ در محدوده ۱۲-۱۸ مناسب است. استفاده از ۱۳ مول اکسید منیزیم به جای ۵ مول، تغییراتی را در رفتار خواص استحکامی و فیزیکی سیمان نشان می‌دهد. علاوه بر مقدار منیزیت و آب مورد استفاده، غلظت کلرید منیزیم نیز نقش بسزایی داد. از این رو در این تحقیق تغییرات نمک کلرید منیزیم از ۰/۵ مول تا حد اشباع نمک در آب سرد، ۱/۹ مول مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

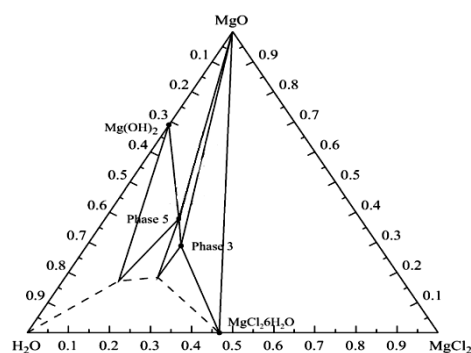
سه نوع مواد اولیه برای تشکیل سیمان سورل: منیزیت، کلرید منیزیم و آب است. منیزیت با خلوص ۹۶٪ از شرکت منیزیت ایران با اندازه ذرات ۳۷ میکرون تهیه شد. کلرید منیزیم (کریستال‌های هگزا کلرید منیزیم $(MgCl_2 \cdot 6H_2O)$) از یک شرکت هندی تهیه شد. نمونه‌های مکعبی شکل با ابعاد mm^3 $50 \times 50 \times 50$ به داخل قالب‌های فولادی ریخته شدند و استحکام فشاری نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پرس پس از ۲۰ روز بررسی شد. مشخصات دستگاه پرس Tonny Technic آلمان بوده که با ظرفیت ۳۵۰ تن، نیرو وارد می‌کند. میکروساختار زمینه سیمان در مد SE برای بررسی فازهای کریستالی تشکیل شده، با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. شناسایی فازهای کریستالی تشکیل شده با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) تحت ولتاژ ۴۰ کیلو ولت و جریان ۳۰ میلی‌آمپر انجام شد.

۳- نتایج و بحث

قفل شدن مکانیکی فازهای کریستالی سوزنی شکل تشکیل شده در این سیمان عامل اصلی در بالا بودن خواص استحکامی آن

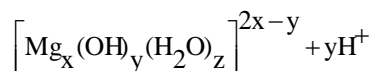
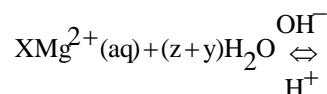
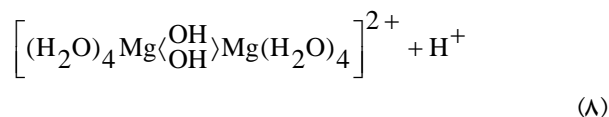
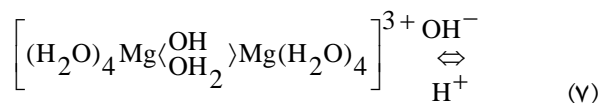
فازهای کریستالی ۳ و ۵ در دمای پایین و فازهای کریستالی ۲ و ۹ در دمای بالای $100^\circ C$ پایدار هستند. نتایج نشان داده است که فازهای کریستالی سیمان اکسی کلرید منیزیم، به صورت کریستال‌های سوزنی شکل بوده و کریستال‌های فاز ۵ در مقایسه با کریستال‌های فاز ۳، همگن‌تر، متراکم‌تر و مستحکم‌تراند. دلیل اصلی بالا بودن استحکام سیمان اکسی کلرید منیزیم، قفل شدن مکانیکی و میکروساختار متراکم ناشی از رشد داخلی این کریستال‌های سوزنی است [۴ و ۶].

محصول واکنشی دیگر، واکنش اکسید منیزیم با آب و تشکیل فاز بروکسیت یا هیدروکسید منیزیم $Mg(OH)_2$ است. میکروساختار بروکسیت شامل یک سیستم هگزاگونال و بشقابی شکل با ساختار لایه‌ای است که یک فاز سیمانی مناسب محسوب نمی‌شود. دیاگرام فازی سیستم سه تایی $MgO-MgCl_2-H_2O$ در دمای اتاق در شکل (۱) نشان داده شده است [۷].



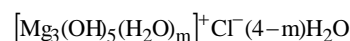
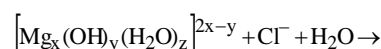
شکل (۱): دیاگرام فازی سیستم سه تایی $MgO-MgCl_2-H_2O$ در دمای اتاق [۷]

فاز کریستالی و استحکام بخش (فاز ۵)، عامل اصلی برای استحکام این نوع سیمان‌ها محسوب می‌شود [۸ و ۹]. از دیدگاه تئوری نسبت مولی اکسید منیزیم به کلرید منیزیم برای تشکیل فاز کریستالی ۵، نسبت ۵ به ۱ است، اما این نسبت برای اطمینان حاصل شدن از تشکیل فاز ۵ کافی نیست، چون واکنش-پذیری و تاریخچه حرارتی اکسید منیزیم، غلظت نمک کلرید منیزیم نیز برای تامین مقدار یون کلر لازم برای واکنش با اکسید

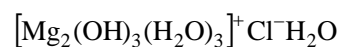
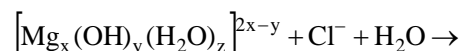


و در نهایت واکنش کمپلکس تشکیل شده با یون‌های کلر و تشکیل فازهای کریستالی

(۹)



(۱۰)



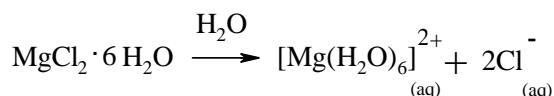
برای بررسی تاثیر غلظت نمک کلرید منیزیم، لازم است نسبت مولی اکسید منیزیم به آب، در سیستم ثابت نگه داشته شود. انتخاب غلظت مناسب در تشکیل مقدار بهینه فاز ۵ تاثیر به سزایی دارد، به طوری که اگر غلظت کلرید منیزیم به درستی انتخاب نشود و میزان آن کافی نباشد، اکسید منیزیم اضافی با آب واکنش کرده و تشکیل فاز بروسیت $\text{Mg}(\text{OH})_2$ می‌دهد که فاز بروسیت فاز مطلوب سیمانی محسوب نمی‌شود و از طرفی اگر غلظت کلرید منیزیم بیشتر از مقدار کافی استفاده شود، وجود یون کلر اضافی مشکلات خوردگی قالب را ایجاد می‌کند و در نهایت رسوب می‌کند. بنابراین تشکیل ترکیب بهینه برای انتخاب غلظت کلرید منیزیم بسیار کلیدی است.

تغییرات مول کلرید منیزیم از ۰/۵ مول تا حد اشباع نمک کلرید منیزیم در آب سرد، ۱/۹ مول بررسی شد. حد حلالیت کلرید

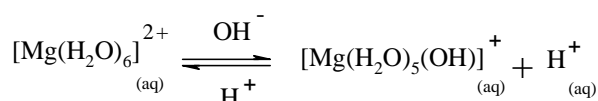
است. مکانیزیم تشکیل این فازهای هیدراته در اثر واکنش اکسید منیزیم با محلول کلرید منیزیم به صورت معادلات زیر است [۴]:

۱- تجزیه کریستال‌های MgCl_2 در آب

(۱)

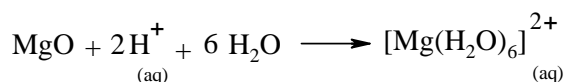


(۲)

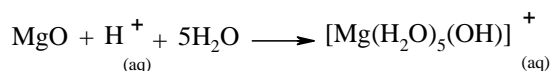


۲- واکنش‌های MgO در محلول‌های MgCl_2

(۳)

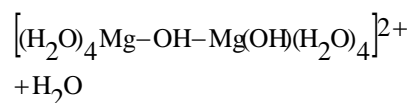
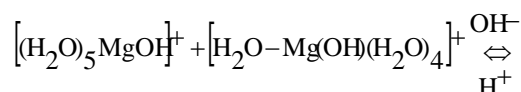


(۴)

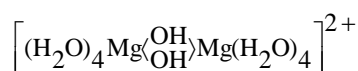
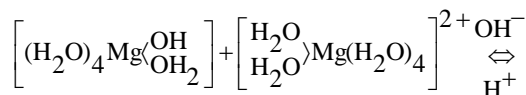


۳- واکنش‌های پل زنی و هیدرولیز شدن

(۵)



(۶)



استحکام فشاری بعد از کیورینگ به مدت ۲۰ روز است. وجود یون کافی کلرید در سیستم سیمانی موجب می شود که واکنش های مناسبی بین اکسید منیزیم و آب برقرار شود و بعد از مدت زمان مشخص، فازهای ژله ای تشکیل شده به فازهای هیدراته کریستالی تغییر فاز دهند. از طرفی با توجه به معادلات مربوط به مکانیسم تشکیل فازهای هیدراته کریستالی از فازهای ژله ای، می توان نتیجه گرفت که وجود یون های کلر به مقدار کافی از فاکتورهای اصلی در تشکیل فازهای هیدراته کریستالی است.

جدول (۲): تغییرات استحکام نمونه های سیمانی با تغییر مول نمک کلرید

شماره نمونه	استحکام فشاری (Mpa)
A3	۴۳/۳۲
A4	۴۷/۱۴
A5	۵۷/۶۶
A6	۷۷/۶۸
A7	۷۳/۱۳
A8	۷۵/۳۷

همان طور که در قبل نیز اشاره شده، تشکیل بهینه مقدار کریستال های فاز ۵ در سیستم سیمانی اکسی کلرید منیزیم، مطلوب است و قفل شدن مکانیکی و متراکم بودن این فاز، می تواند از دلایل اصلی استحکام این نوع از سیمان ها باشد. در ترکیب A7 و A8 به علت بالا بودن مقدار نمک کلرید منیزیم، با افزایش مقدار فاز ۵ تشکیل شده و افزایش سختی، میکرو ترکیهایی در زمینه سیمان جوانه زنی می کنند و باعث کاهش تدریجی استحکام می شوند.

۳-۲- تغییرات تخلخل و درصد جذب آب با تغییر مول کلرید منیزیم

با افزایش مول کلرید منیزیم، به علت افزایش مقدار آب ساختاری در سیستم و در نهایت میزان کل آب در سیستم، تخلخل افزایش می یابد و درصد جذب آب نیز به تبع آن افزایش می یابد. از طرفی با افزایش تعداد مول کلرید منیزیم مقدار استحکام فشاری نیز افزایش می یابد. استحکام با تخلخل رابطه

منیزیم ۶ آبه در آب سرد ۱۶۷ گرم بر ۱۰۰ میلی لیتر آب است. تغییرات مول کلرید منیزیم در جدول (۱) ارایه شده است.

جدول (۱): تغییرات مول کلرید منیزیم در نمونه های مختلف

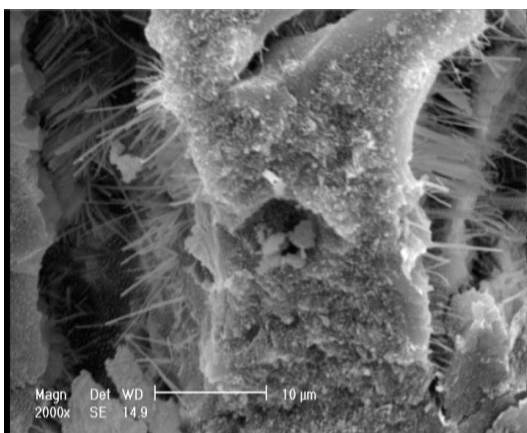
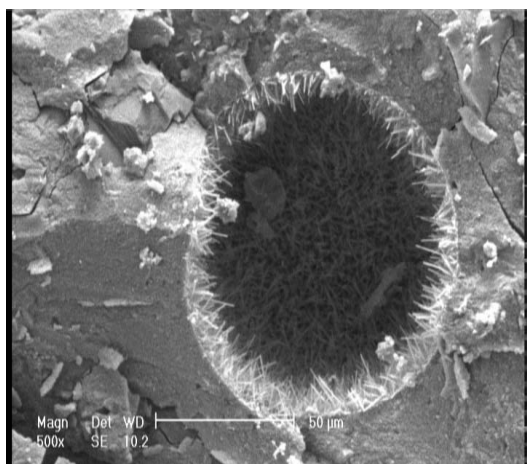
شماره نمونه	مقدار مول کلرید منیزیم
A1	۰/۵
A2	۰/۷
A3	۰/۹
A4	۱/۱
A5	۱/۳
A6	۱/۵
A7	۱/۷
A8	۱/۹

ترکیب A1 کمترین درصد وزنی و ترکیب A8 با توجه به حد حلالیت نمک کلرید منیزیم در آب دارای بیشترین درصد وزنی است. در ترکیب A1، به علت بالا بودن نسبت پودر به آب، ترکیب سیمانی تشکیل نمی شود. چون علاوه بر ۱۲ مول آب موجود در سیمان، ۶ مول آب ساختاری کلرید منیزیم نیز در رئولوژی دوغاب تاثیر دارد و در نمونه A1 این مقدار آب حامل از کلرور منیزیم ۶ آبه، کمتر به ترکیب اضافه شده است. ترکیب A2، تشکیل ترکیب بسیار غلیظی را می دهد که قابلیت هم زدن را ندارد. از ترکیب A3 تا A8 به ترتیب با افزایش نمک غلظت کلرید منیزیم، دوغاب روان تر می شود. سیمان تشکیل شده با ترکیبات مولی بیشتر از ۱/۹، به علت بیشتر بودن غلظت نمک از حد اشباع آن در آب، موجب رسوب نمک در سطح نمونه و کناره های قالب می شود.

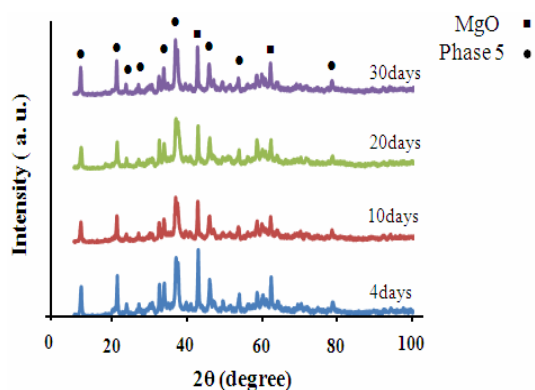
۳-۱- اثر تغییرات کلرید منیزیم در استحکام فشاری نمونه های سیمانی

استحکام فشاری سرد یکی از پارامترهای اصلی در تعیین خواص مکانیکی سیمان و بتن است. استحکام فشاری نمونه ها بعد از کیورینگ به مدت ۲۰ روز در شکل (۲) نشان داده شده است. نتایج نشان داد با افزایش غلظت کلرید منیزیم، استحکام فشاری نیز افزایش می یابد. در میان ترکیبات، ترکیب A6 دارای بیشترین

مقدار اکسید منیزیم بیشتری با کلرید منیزیم واکنش کرده و در نهایت تشکیل مقدار بیشتری از فاز کریستالی ۵ را می‌دهد.

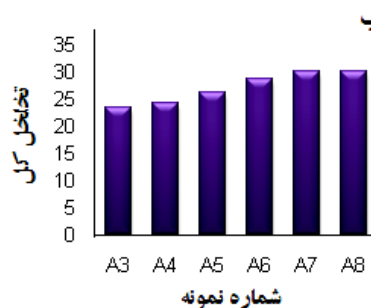
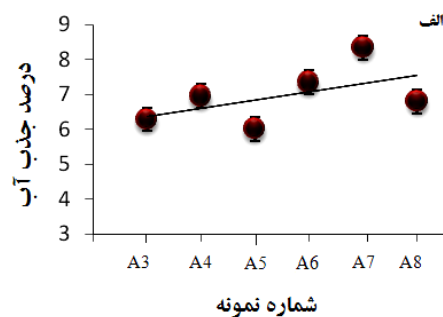


شکل (۳): جوانه زنی فازهای کریستالی سوزنی شکل از درون تخلخل برای ترکیب A6



شکل (۴): الگوی پراش پرتو ایکس برای ترکیب A6 در زمان‌های مختلف

عکس دارد. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که تخلخل‌ها و حفرات به علت انرژی سطحی زیاد، مکان‌هایی برای جوانه‌زنی فازهای سوزنی شکل در سیستم بوده و با افزایش میزان تخلخل این مکان‌های جوانه‌زنی نیز افزایش می‌یابد و از طرفی به علت وجود فضای بیشتر درون حفره، امکان رشد بیشتر این فازهای سوزنی شکل نیز فراهم می‌شود. تغییرات تخلخل و درصد جذب آب با تغییر مول کلرید منیزیم در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل (۲): (الف) تغییرات درصد جذب آب و (ب) تخلخل برای ترکیبات (A3 - A8)

شکل (۳) جوانه‌زنی فازهای سوزنی شکل از درون تخلخل برای ترکیب A6 را نشان می‌دهد.

۳-۳- الگوی پراش پرتو ایکس برای ترکیب ۱۳ مول اکسید منیزیم، ۱۲ مول آب و ۱/۵ مول کلرید منیزیم

تشکیل فاز کریستالی ۵ در ترکیب سیمانی A6 توسط الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) در مدت زمان‌های مختلف ۴ تا ۳۰ روز بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد (شکل ۴) که در الگوی ۴ روزه، مقدار فاز اکسید منیزیم نسبت به الگوهای ۱۰، ۲۰ و ۳۰ روزه بیشتر است و این پدیده نشان می‌دهد که با گذشت زمان

۴- نتیجه گیری

- [2] A K. Misra, "Magnesium Oxychloride Cement Concrete", J.Mater Sci, Vol. 30, pp. 239-246, 2007.
- [3] G. Li, Y .Yu, "Experimental Study on Urban Refuse/Magnesium Oxychloride Cement Compound Floor Tile", Cem Concr Res, Vol. 33, pp. 1663-1668,2003.
- [4] D. Deng, C. Zhang,"The Formation Mechanism of the Hydrate Phases in Magnesium Oxychloride Cement", Cem Concr Res, Vol. 29, pp. 1365-1371,1999.
- [5] I. Kanesaka, "Vibrational spectra of magnesia cement, phase 3", J. Raman Spectrosc, Vol. 32, pp. 361-367, 2001.
- [6] W F. Cole, T. Demediuk, "X-ray thermal and Dehydration Studies on Magnesium Oxychloride ", Aust. J Chem, Vol. 8, pp. 234-237,1955.
- [7] B. Tooper, L. Cartz , "Structure and Formation of Magnesium Oxychloride Sorel Cements" , Nat Phys Sci, Vol. 211, pp. 64-66, 1966.
- [8] L. Zongjin, "Influence of Molar Ratios on Properties of Magnesium Oxychloride Cement", Cem.Concr Res, Vol. 37, pp. 866-870, 2007.
- [9] H. Bilinski, B. Matkovic , "The Formation of Magnesium Oxychloride Phases in the System of MgO-MgCl₂-H₂O and NaOH-MgCl₂-H₂O", J. Am ceram Soc, Vol. 67, pp. 266-269, 1984.

با افزایش مقدار مول نمک کلرید منیزیم در سیستم سیمانی، به علت فراهم کردن میزان یون کلرید لازم برای واکنش با اکسید منیزیم، فاز کریستالی و سوزنی شکل بیشتری تشکیل شده و به علت ماهیت سوزنی بودن این فازها و قفل شدن مکانیکی، استحکام فشاری افزایش می‌یابد. ترکیب همراه با ۱/۵ مول کلرید منیزیم دارای بیشترین استحکام است. تغییرات تخلخل با افزایش مول کلرید منیزیم نشان داد، این حفرات به علت سطوح انرژی بالا مکان‌هایی برای جوانه زنی کریستالی سوزنی شکل بوده و فضای لازم برای رشد این فازها را فراهم می‌کند. تغییرات الگوی XRD با گذشت زمان برای نمونه ای با ۱/۵ مول کلرید منیزیم نشان داد که با گذشت زمان مقدار اکسید منیزیم بیشتری با نمک کلرید منیزیم وارد واکنش شده و تشکیل بیشتر فاز کریستالی ۵ را نشان می‌دهد.

۵- مراجع

- [1] Ji. Yunsong, "A New Type of Light Magnesium Cement Foamed Material", J. Mater Let, Vol. 56, pp. 353-356, 2002.