

مقدمه ای بر مواد مکمل سیمانی - بخش ۱

علیرضا سوری

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر

Email: arsouri@gmail.com

چکیده

تولید سالیانه سیمان به حدود ۳ میلیارد تن رسیده است و پیش بینی می شود این رقم به ۴ میلیارد تن در سال برسد. رشد عمده در کشورهای مثل چین، هند و همچنین در کشورهای حوزه خاورمیانه و شمال آفریقا دیده می شود. همزمان صنعت سیمان با چالش هایی همچون افزایش قیمت منابع انرژی، الزامات زیست محیطی برای کاهش انتشار گاز دی کسید کربن و تامین مواد اولیه با کیفیت با مقادیر مناسب رو بروست. مواد مکمل سیمانی می توانند بصورت بخشی جایگزین سیمان در بتن شوند. استفاده مناسب از مواد مکمل سیمانی می تواند باعث بهبود خواصی همچون کارپذیری بهتر، افزایش استحکام دراز مدت و دوام بیشتر در محیط های مهاجم در بتن تازه و سخت شده گردد. در این بخش از مقاله انواع مواد مکمل سیمانی شرح داده شده و همچنین واکنش های پوزولانی و عوامل موثر بر آنها و روش های فعال سازی متاکائولن بعنوان یک پوزولان طبیعی ارائه شده است.

کلان کلیدی: مواد مکمل سیمانی، پوزولان، متاکائولن، بتن

مقدمه

در حال حاضر، مواد مکمل سیمانی (Supplementary Cementing Materials) بطور گسترده ای بصورت سیمان های مخلوط و همچنین بصورت افزودنی جداگانه در ملات و بتن استفاده می شوند. کاربرد چنین موادی هر روز بخاطر کارایی بهتر ساختار آنها، دوستدار محیط زیست بودن و ملاحظات انرژی در حال افزایش است [۱]. مواد مکمل سیمانی شامل هم مواد پوزولانی و هم مواد هیدرولیکی می شوند. میکرو سیلیس (SF)، خاکستر بادی (FA)، سرباره گرانوله کوره بلند (GBFS) و محدوده وسیعی از پوزولان های طبیعی مثل متاکائولن (MK)، خاکستر آتشفشانی و خاک دیاتومه ای برخی از موادی هستند که معمولاً برای جایگزینی جزئی سیمان بعنوان مواد مکمل سیمانی استفاده می شوند. هر یک از این مواد ویژگی های مختلفی را در محصول نهایی بوجود می آورند که این ویژگی ها توسط پژوهش گرانی از سراسر دنیا مورد مطالعه قرار گرفته اند. در حالی که برخی از حوزه های پژوهشی مرتبط بدقت مورد بررسی قرار گرفته اند، اما بسیاری از ویژگی های چنین موادی در

ملات و بتن هنوز باید مورد تحقیق قرار گیرند.

مواد پوزولانی

پوزولان‌ها مواد سیلیسی یا سیلیسی و آلومینایی هستند که در حضور آب با هیدروکسید کلسیم (محصول هیدراسیون سیمان پرتلند) در دمای معمولی واکنش شیمیایی کرده و سیلیکات کلسیم هیدراته (C-S-H) و برخی ترکیبات سیمانی دیگر تولید می‌کنند [۲]. پوزولان‌ها و سرباره عموماً بعنوان مواد مکمل سیمانی طبقه‌بندی می‌شوند. تقسیم‌بندی مواد پوزولانی بر اساس استاندارد ASTM در جدول ۱ آمده است. کاربرد آن‌ها نه تنها از منظر محیط‌زیستی و مصرف انرژی، بلکه از لحاظ فنی نیز مفید می‌باشند. این مواد می‌توانند بعنوان افزودنی و یا بجای بخشی از مواد سیمانی استفاده شوند.

جدول ۱- مشخصات و طبقه‌بندی مواد مکمل سیمانی

| | |
|-------------|--|
| ASTM C 989 | سرباره گرانوله شده از کوره ذوب آهن |
| درجه ۸۰ | سرباره با فعالیت کم |
| درجه ۱۰۰ | سرباره با فعالیت متوسط |
| درجه ۱۲۰ | سرباره با فعالیت زیاد |
| ASTM C 618 | خاکستر بادی و پوزولان‌های طبیعی |
| | پوزولان‌های طبیعی خام یا کلسینه شده شامل: دیاتومیت‌ها کلاس N خاکسترهای آتشفشانی رس‌های کلسینه شده، شامل متاکائولن و شیل‌ها |
| کلاس F | خاکستر بادی با خواص پوزولانی |
| کلاس C | خاکستر بادی با خواص سیمانی و پوزولانی |
| ASTM C 1240 | میکروسیلیس |

ویژگی‌های فیزیکی چند نوع پوزولان که به طور معمول استفاده می‌شوند در مقایسه با سیمان پرتلند در

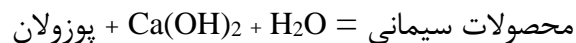
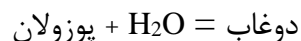
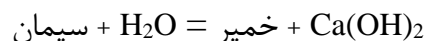
جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲- ویژگی‌های فیزیکی چند نوع پوزولان انتخاب شده و سیمان پرتلند [۳]

| مواد | متوسط اندازه ذرات، μ | سطح ویژه، m^2/g | شکل ذرات | وزن مخصوص |
|--------------|--------------------------|-------------------|------------------|-----------|
| سیمان پرتلند | ۱۰-۱۵ | <۱ | گوشه‌دار، نامنظم | ۳/۲ |
| خاکستر بادی | ۱۰-۱۵ | ۱-۲ | عموما کروی | ۲/۲-۲/۴ |
| میکرو سیلیکا | ۰/۱-۰/۳ | ۲۰-۲۵ | کروی | ۲/۲ |
| متاکاؤلن | ۱-۲ | ۱۵ | صفحه‌ای | ۲/۴ |

واکنش پوزولانی

پوزولان‌ها موادی هستند که به خودی خود فاقد هرگونه خاصیت سیمانی می‌باشند، ولی در حضور آب با هیدروکسید کلسیم در دمای معمولی واکنش شیمیایی می‌دهند و ترکیباتی دارای خواص سیمانی شکل می‌دهند [۴]. عبارت فوق را می‌توان براحتی در واکنش‌های شیمیایی زیر بیان داشت:



هیدروکسید کلسیم محصول جانبی از هیدراسیون سیمان و بخشی از خمیر است که سنگدانه‌ها را بهم می‌چسباند و به دلایل زیر یک اتصال ضعیف در سیستم پایه سیمانی می‌باشد:

- هیدروکسید کلسیم در آب قابل حل و لذا مقدار خمیر را کم کرده و از این طریق ایجاد تخلخل، دانسیته خمیر را پایین می‌آورد.
- کاهش دانسیته خمیر موجب افت استحکام شده و همچنین سیستم را در مقابل عناصر و مواد شیمیایی آسیب پذیرتر می‌سازد.
- هیدروکسید کلسیم پس از انحلال به سطح سیستم پایه سیمانی رفته و با دی اکسید کربن موجود در هوا واکنش می‌کند و رسوب بادکرده سفیدی تشکیل می‌دهد که به اصطلاح شکفتگی خوانده می‌شود

و در نتیجه، ظاهری ناخوشایند بوجود می‌آورد که برای رفع آن نیاز به صرف زمان و هزینه است.

- هیدروکسید کلسیم باعث واکنش‌پذیری قلیایی-سیلیسی می‌گردد و سیستم پایه سیمانی را سست می‌نماید.

مواد پوزولانی با داشتن واکنش‌هایی که در بالا نشان داده شد هیدروکسید کلسیم را به مواد سیمانی تبدیل کرده و لذا منجر به استحکام و دوام بهتر سیستم پایه سیمانی می‌گردند.

عوامل موثر بر فعالیت پوزولانی

فعالیت پوزولانی بصورت: ظرفیت پوزولان برای تشکیل آلومینوسیلیکات‌های حاوی آهک بمنظور تشکیل محصولات سیمانی تعریف می‌شود. فعالیت یا واکنش‌پذیری پوزولان‌ها با هیدروکسید کلسیم به ویژگی‌های اساسی آنها مانند ترکیب شیمیایی، بلورشناسی، تغییر شکل ساختاری، مقدار فاز آمورف و اندازه ذرات بستگی دارد. به طور کلی عواملی که فعالیت پوزولان‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهند عبارتند از [۵]:

- ترکیب شیمیایی پوزولان (مقدار $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$)
- ساختار بلورشناسی پوزولان (درجه آمورف بودن ساختار آن)
- ریزدانه‌گی ذرات و سطح مخصوص آن
- مورفولوژی ذرات پوزولان
- نسبت فاز آمورف به فاز کریستالی در پوزولان
- درجه حرارت محیط

برای انجام واکنش شیمیایی، پوزولان‌ها باید آمورف باشند و هر چه مقدار $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ بیشتر باشد، فعالیت پوزولانی هم بیشتر خواهد بود. هرچه ذرات پوزولان ریزتر باشد یعنی سطح مخصوص بزرگتر است و در نتیجه سرعت واکنش بیشتر خواهد بود.

پوزولان‌های طبیعی

پوزولان‌های طبیعی به شکل خاک کلاسینه شده یا مخلوط شده با آهک برای قرن‌ها مورد استفاده قرار

گرفته‌اند. اولین مورد استفاده از آنها در آمریکای شمالی در محدوده رود آمازون در سال ۱۹۶۰ است، که در آن تقریباً ۳۰۰/۰۰۰ تن خاک رس کلاسیک شده با سیمان پرتلند مخلوط شد و در پروژه سد سازی که نیاز به کاهش ایجاد گرما در بتن‌های حجیم وجود داشت استفاده گردید [۶]. علاوه بر جلوگیری از افزایش دما، افزایش مقاومت در برابر حمله سولفاتی و جلوگیری از واکنش قلیایی-سیلیکاتی نیز از اهداف افزودن پوزولان‌های طبیعی به بتن است. بیشتر پوزولان‌های طبیعی که امروزه مورد استفاده قرار می‌گیرند، در کوره مورد عملیات حرارتی قرار گرفته و سپس بصورت پودر ریز آسیاب می‌شوند. برخی از پوزولان‌های طبیعی خام یا کلاسیک شده عبارتند از:

- دیاتومیت‌ها

- خاکسترهای آتشفشانی

- رس‌های کلاسیک شده، شامل متاکائولن و شیل‌ها

متاکائولن

متاکائولن (MK) یک ماده پوزولانی است که از کلاسیک شدن کائولن در دمای ۶۰۰ تا ۸۵۰ درجه سلسیوس با توجه به نوع کائولن بدست می‌آید [۷]. این پوزولان یکی از جدیدترین مصالح جایگزین سیمان برای تهیه بتن توانمند (HPC) محسوب می‌شود. حرارت دادن آب شیمیایی کائولن را خارج کرده، ساختار کریستالی آن را از بین برده و محصول تبدیل به یک سیلیکات آلومینیوم آمورف (AS₂) می‌شود. متاکائولن در واکنش با هیدروکسید کلسیم (CH) ژل سیلیکات کلسیم هیدراته (C-S-H) را در دمای محیط ایجاد نموده و فازهای حاوی آلومینات شامل C₄AH₁₃، C₃AH₆ و C₂ASH₈ را تولید می‌کند [۸].

متاکائولن از این نظر که نه محصول جانبی یک فرآیند صنعتی است و نه ماده‌ای کاملاً طبیعی، منحصر بفرد است. این ماده از مینرالی که به صورت طبیعی بوجود آمده مشتق می‌شود و مخصوصاً برای کاربردهای مواد مکمل سیمانی ساخته می‌شود. برخلاف پوزولان جانبی (پوزولانی که محصول جانبی است مانند خاکستر بادی یا دوده سیلیکا) که می‌تواند ترکیب متغیر داشته باشد، متاکائولن تحت شرایطی که به دقت کنترل می‌گردد تولید می‌شود. بنابراین می‌توان به درجه بالایی از خلوص و واکنش‌پذیری پوزولانی دست یافت.

منابع طبیعی کائولن در برخی کشورها از جمله ایران یافت می‌شوند. علاوه بر دیگر اجزاء مینرالی، اگر مقدار کائولینیت در ماده‌ای بیش از ۵۰ درصد آن را تشکیل دهد، آن ماده به عنوان سازنده و تشکیل دهنده کائولن در نظر گرفته می‌شود [۹]. متاکائولن پودری است نسبتاً سفید (سفیدی که در آن کمی رنگ زرد و یا خاکستری وجود دارد) و بیشتر از ترکیبات دی‌اکسید سیلیکون (SiO₂) و اکسید آلومینیوم (Al₂O₃) تشکیل

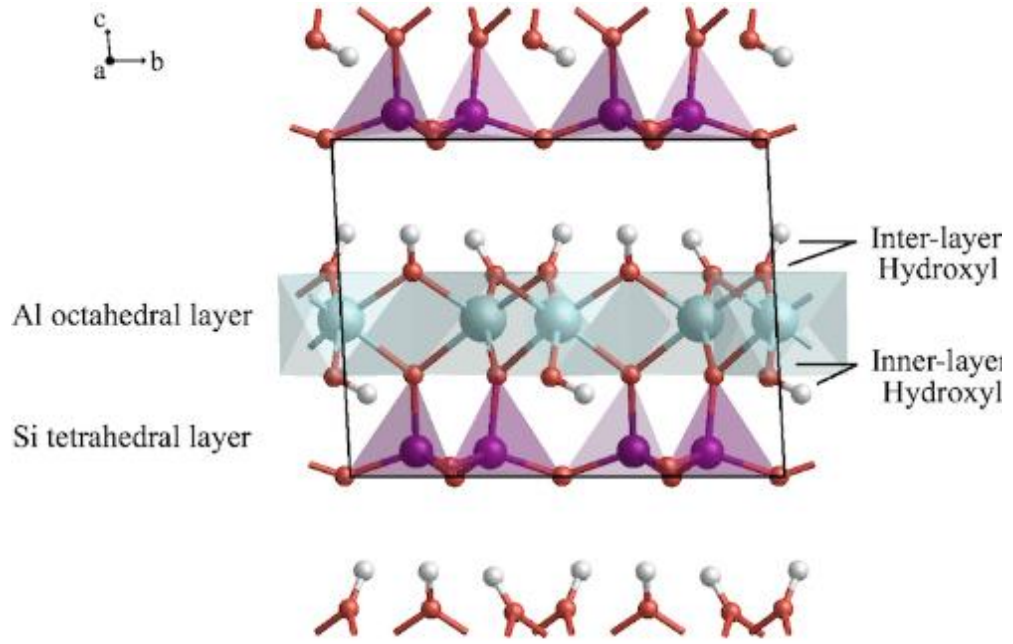
شده است. متاکائولن فاقد یا حاوی تنها مقادیر کمی اکسید کلسیم آزاد و قلیاها می باشد و بنابراین خودش ظرفیت هیدراته شدن را ندارد [۱۰ و ۱۱].

علاوه بر جنبه های کاربردی، کارهای تحقیقاتی روی متاکائولن در دو حوزه ساختار کائولن و تبدیل کائولن به متاکائولن ادامه دارد [۱۲]. برخی از مصارف متاکائولن عبارتند از:

- بتن با عملکرد بالا، استحکام زیاد و سبک وزن
- بتن پیش ساخته برای مقاصد معماری، شهرسازی، صنعتی و ساختمانی
- بتن تقویت شده با الیاف شیشه ای
- ملات ها، اندودکاری، مواد تعمیری و پلاسترهای استخری
- مزایای استفاده از متاکائولن به شرح زیر می باشند:
- افزایش استحکام های کششی و فشاری
- کاهش نفوذپذیری و افزایش مقاومت به خوردگی شیمیایی
- افزایش دوام (طول عمر) بتن
- کاهش اثرات واکنش پذیری قلیا- سیلیکا (ASR)
- کاهش انقباض به جهت تراکم بیشتر ذرات و در نتیجه بتن چگال تر
- بهبود قابلیت کارپذیری و پرداخت نهایی بتن
- سطح با کیفیت تر بتن، رنگ و ظاهر بهتر و استعداد کمتر برای وقوع پدیده شوره زدن

روش های تولید متاکائولن

کائولن بعد از عملیات حرارتی مناسب منبع اصلی تولید متاکائولن است. کائولن یک فیلو سیلیکات است که شامل لایه های متناوبی از سیلیکا و آلومینا به ترتیب با کوئوردیناسیون تتراهدرال و اکتاهدرا ل می باشد [۱۳]. این ساختار کریستالی لایه ای از نظر الکتریکی خنثی است، که منجر به اندازه ذرات ریز و و مرفولوژی صفحه ای شکل می گردد و برای ذرات امکان حرکت آسان روی یکدیگر را فراهم می سازد [۱۴]. کائولینیت اصطلاح مینرالوژیکی دی سیلیکات آلومینیوم هیدراته، $Si_2Al_2O_5(OH)_4$ یا $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ، می باشد که اصلی ترین جز تشکیل دهنده کائولن است [۱۵]. در شکل ۱ طرح کلی ساختار کائولینیت و در شکل ۲ ریز ساختار یک نوع کائولن نشان داده شده است.



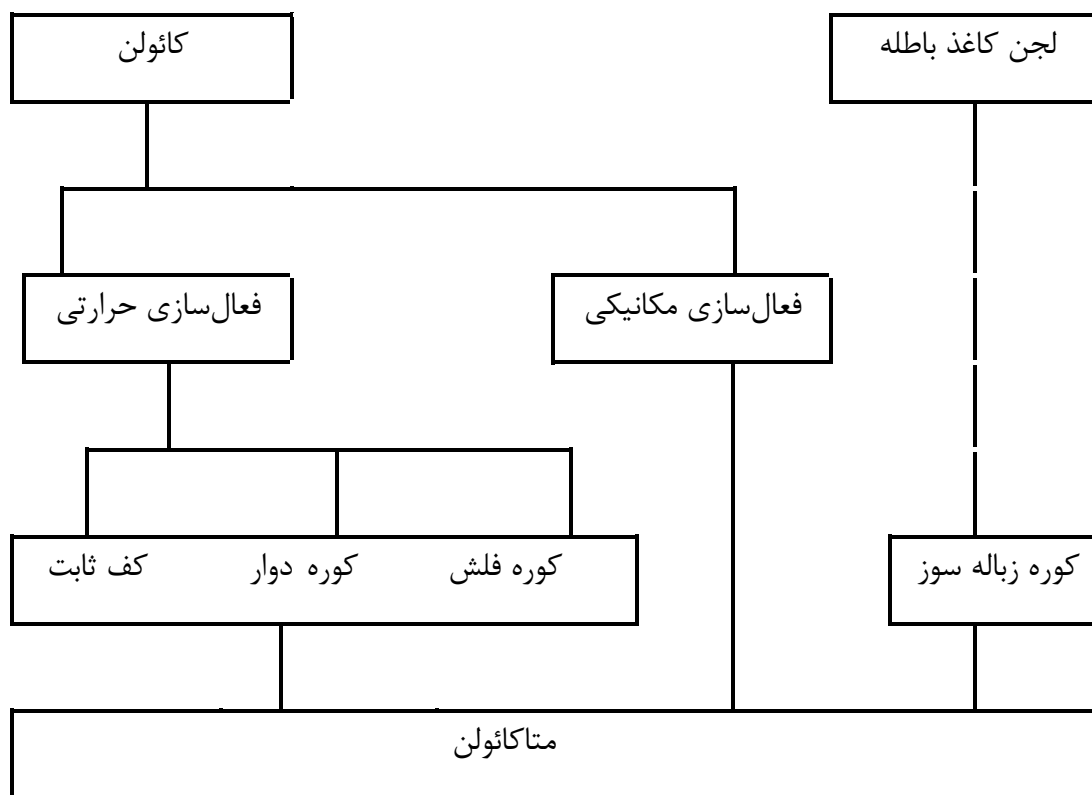
شکل ۱- طرح کلی ساختار کائولینیت [۱۶]



شکل ۲- تصویر SEM یک نوع کائولن [۱۷]

شکل ۳ روش‌های مختلف تولید متاکائولن را نشان می‌دهد. فعال‌سازی حرارتی کائولن، فعال‌سازی مکانیکی

کائولن و کلسیناسیون لجن کاغذ باطله در کوره زباله سوز از روش‌های تولید متاکائولن هستند. معمولاً در مقیاس صنعتی، از فرآیندهای فعال‌سازی حرارتی استفاده می‌شود. در فعال‌سازی حرارتی از خاک رس به عنوان ماده خام ورودی برای تولید متاکائولن استفاده می‌شود.



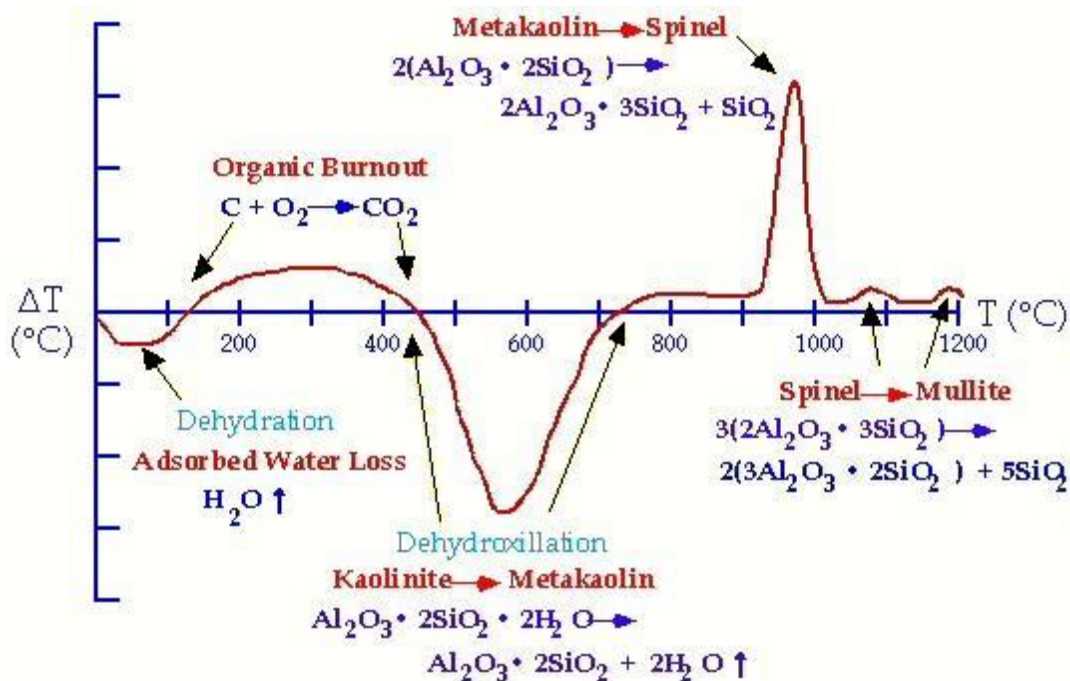
شکل ۳- روش‌های مختلف تولید متاکائولن [۱۸]

خاک رس کائولنی به صورت سنتی برای قرن‌ها در سرامیک‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین این ماده به عنوان پرکننده و مات کننده در صنعت کاغذسازی و در صنایع دیرگداز، لاستیک سازی، رنگ، پلاستیک، صنایع شیمیایی و داروسازی استفاده می‌شود. کاربرد این ماده در صنعت ساخت و ساز نسبتاً جدید است.

فعال‌سازی حرارتی کائولن

متاکائولن به مقدار زیادی از طریق فعال‌سازی حرارتی کائولن ساخته می‌شود که این فعال‌سازی حرارتی به کلسیناسیون یا هیدروکسیل‌زدایی کائولینیت که جزء اصلی تشکیل دهنده کائولن است اطلاق می‌گردد و در

یک فرایند تحت شرایط کنترل شده انجام می شود. فرایند گرمایش کائولن به صورت آنالیز حرارتی دیفرانسیلی (DTA) در شکل ۴ نشان داده شده است [۱۹].



شکل ۴- آنالیز حرارتی دیفرانسیلی کائولن (DTA)

تغییرات فیزیکی شیمیایی که در حین عملیات حرارتی کائولن رخ می دهد در جدول ۳ ارائه شده است. تحت شرایط محیطی، کائولن پایدار است. اما همانطور که در شکل ۴ و جدول ۳ نشان داده شده است وقتی کائولینیت در دماهای بالای ۴۵۰ درجه سلسیوس حرارت داده می شود، کلسینه شده و بیشترین کاهش جرم (حدود ۱۴ درصد) را در یون های هیدروکسیل با پیوند شیمیایی دارد.

جدول ۳- تغییرات فیزیکی شیمیایی کائولن در حین عملیات حرارتی

| تغییرات فیزیکی شیمیایی | دما، درجه سلسیوس |
|------------------------|------------------|
|------------------------|------------------|

| | | |
|---|---------|---|
| آبزدایی، خروج آب‌های جذب شده در خلل و فرج، سطح و غیره | <100 | ۱ |
| کاهش وزن ناشی از خروج آب و سوختن مواد ارگانیک، آرایش مجدد لایه‌های اکتاهدرال در ساختار کائولینیت | 100-450 | ۲ |
| هیدروکسیل‌زدایی و فعال‌سازی، تبدیل کائولن به متاکائولن واکنش‌پذیر $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O \uparrow$ | >450 | ۳ |
| کریستاله شدن مجدد: تبدیل متاکائولن به مواد سرامیکی بی اثر مثل سیلیکا، اسپینل ($2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$) و مولایت ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) | >950 | ۴ |

عملیات حرارتی، فعال‌سازی حرارتی یا تکلیس، ساختار کائولینیت را به گونه‌ای می‌شکند که لایه‌های آلومینا و سیلیکا جمع می‌شوند و نظم دور بردشان را از دست می‌دهند. نتیجه هیدروکسیل‌زدایی و بی‌نظمی، متاکائولن است که یک فاز انتقالی به شدت فعال شده، ماده‌ای آمورف با واکنش‌پذیری پوزولانی و هیدرولیکی نهان که برای مصرف به عنوان یک افزودنی در سیمان و بتن بسیار مناسب می‌باشد [۲۰]. تولید متاکائولن با کیفیت بالا، رسیدن به یک هیدروکسیل‌زدایی تقریباً کامل بدون گرمایش بیش از حد است. عملیات حرارتی بیش از اندازه منجر به کریستاله شدن مجدد و تشکیل مواد سرامیکی غیر واکنش‌پذیر می‌گردد. دمای فعال‌سازی حرارتی باید در محدوده بین پیک گرماگیر هیدروکسیل‌زدایی کائولن و پیک گرمای کریستاله شدن مجدد آن باشد. این محدوده دمایی می‌تواند با استفاده از دستگاه آنالیز حرارتی دیفرانسیلی (DTA) تعیین شود [۲۱]. چون پارامترهای فرآیند مختلف هستند، دمای واقعی بستگی به نوع ماده اولیه و روش تکلیس دارد. دمای تکلیس کائولن به متاکائولن از نظر محققین مختلف متفاوت است. با این وجود Morat و Comel [۲۲] گزارش کردند دماهایی که در محدوده ۷۰۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس باشند بهترین عملکرد فعال‌سازی حرارتی را می‌دهند و دماهای بیشتر از ۸۵۰ درجه سلسیوس باعث کریستاله شدن و به دنبال آن کاهش در واکنش‌پذیری و خاصیت پوزولانی متاکائولن می‌شوند.

ایجاد خواص پوزولانی در کائولن کلاسیک شده اساساً بستگی به ماهیت و میزان کائولینیت در ماده خام، شرایط کلاسیک‌سازی و ریز بودن ذرات محصول نهایی دارد. ویژگی‌های معدنی کائولن اولیه، اندازه دانه طبیعت ناخالصی‌ها و به خصوص حالت کریستاله شدن نیز در خواص پوزولانی اثر دارند [۲۳]. همچنین گزارش شده کائولنی که میزان بلورینگی کمتری دارد (دارای بی‌نظمی بیشتری باشد) به راحتی آب‌زدایی می‌شود، یعنی زمان

کمتری برای هیدروکسیل زدایی در یک دمای معین دارد [۲۴]. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، فعال سازی حرارتی کائولن از چهار فرآیند: کوره کف ثابت، کوره دوار، بستر سیال و تکلیس تابش آبی (فلش) تشکیل می شود. کوره کف ثابت به زمان طولانی تری برای کلاسیناسیون نیاز دارد و در کوره دوار زمان تکلیس نسبت به کوره کف ثابت کاهش می یابد. در فرآیند بستر سیال، زمان کلاسیناسیون به چند دقیقه کاهش می یابد. با استفاده از فرآیند کلاسیناسیون تابش آبی روی کائولن خامی که به خوبی خرد شده، زمان تکلیس به چند ثانیه کاهش می یابد. این فرآیند شامل گرمایش خیلی سریع، کلاسیناسیون و سرد نمودن مواد پودری معلق در یک محیط گازی است [۲۵]. متاکائولن قبل از این که به عنوان افزودنی استفاده شود نیاز به خردایش دارد تا به ریزی مطلوب و مورد نظر برسد. در صورتی که خردایش بعد از عملیات حرارتی انجام شود، انرژی که برای این فرآیند لازم است بیش از مقدار انرژی لازم برای خردایش کائولن خام است. کاهش زمان و افزایش سرعت کلاسیناسیون واکنش پذیری پوزولانی متاکائولن را تحت تاثیر قرار می دهد.

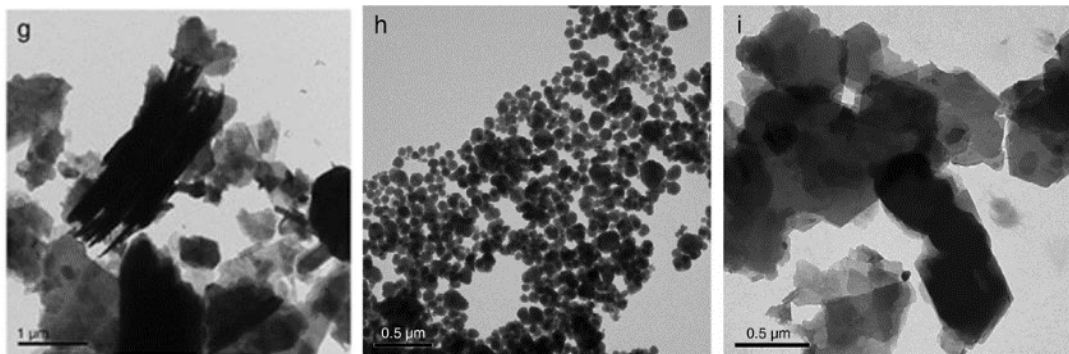
Salvador [۲۶] دریافت که کائولنی که به صورت تابش آبی کلاسینه شده، واکنش پذیری اولیه بالاتری دارد و در مقایسه با کائولنی که در کوره کف ثابت تحت عملیات حرارتی قرار گرفته، استحکام فشاری بهتری ایجاد می کند. محققان [۲۷] پیشنهاد کردند که حتی با هیدروکسیل زدایی جزئی کائولینیت که همراه با ۵۵ در صد آمورف سازی است، این ماده می تواند به عنوان یک افزودنی پوزولانی فعال در نظر گرفته شود. یافته ها به سمت امکان پذیری کاهش مصرف انرژی در ساخت متاکائولن در مقیاس بزرگ از راه عملیات حرارتی هدایت می شوند. این کار نشان دهنده نیاز به تحقیق بیشتر در این حوزه است.

دی اکسید کربن (CO_2) منتشر شده از تولید متاکائولن از راه عملیات حرارتی کائولن، در مقایسه با دی اکسید کربنی که طی تولید سیمان منتشر می شود خیلی کمتر است. برآورد شده یک تن متاکائولن تولید شده، بواسطه فرآیندهای مختلفی چون استخراج مواد خام، عملیات حرارتی در کوره و غیره، حدود ۱۷۵ کیلوگرم گاز CO_2 در اتمسفر آزاد می کند [۲۸].

فعال سازی مکانیکی کائولن

کائولن همچنین می تواند با استفاده از عملیات مکانوشیمیایی یا فعال سازی مکانیکی، به کائولن آمورف یا متاکائولن تبدیل شود. تا به حال استفاده از این فرآیند در مقیاس بزرگ گزارش نشده است. این فرآیند شامل عمل خردایش که سبب ایجاد تغییرات در ساختار کریستالی مواد خرد شده همراه با کاهش اندازه ذرات می باشد. این عملیات علاوه بر نواحی سطحی و تغییری که در رفتار فیزیکی شیمیایی مواد ایجاد می کند باعث

بوجود آمدن سایت‌های سطحی فعال نیز می‌گردد [۲۹]. زمانیکه عمل کاهش اندازه ذرات در دستگاهی که در آن از نیروهای ضربه‌ای و سایشی بین ذرات استفاده می‌شود- مانند آنچه در آسیاب‌های لرزشی، نوسانی یا سیاره‌ای وجود دارد- اثر فعال‌سازی مکانیکی مشاهده می‌شود. انرژی منتقل شده بواسطه عمل خردایش برای تغییر شکل و یا شکستن کریستال‌ها به کار می‌رود [۳۰، ۳۱]. آسیابکاری به شدت شکل ذرات را به لبه‌های گرد تغییر می‌دهد این در حالی است که عملیات حرارتی تأثیری روی مورفولوژی ذرات نمی‌گذارد. [۳۲]. شکل ۵ مورفولوژی کائولن طبیعی و آنهایی که مورد عملیات مکانوشیمیایی و حرارتی قرار گرفته‌اند را نشان می‌دهد. زمان مورد نیاز برای آمورف‌سازی کامل در آسیاب بستگی به ترکیب شیمیایی کائولن طبیعی دارد. فعالیت پوزولانی محصول بستگی به ترکیب مینرالی کائولن و زمان خردایش آن دارد. مشخص شده که ذرات کوارتز موجود در کائولن به دلیل سختی آنها به فرآیند خردایش و فعال‌سازی مکانیکی کمک می‌کند [۳۳].



شکل ۵- ریزنگاره‌های TEM (g) کائولن طبیعی (h) کائولن ۱۲۰ دقیقه آسیابکاری شده (i) کائولن کلسینه شده در ۷۰۰ درجه سلسیوس [۳۲]

در گذشته نیز اثر فعال‌سازی مکانیکی به منظور بهبود فعالیت پوزولانی یا فعالیت سیمانی افزودنی‌های مینرالی مورد استفاده قرار گرفته است و از آنجا که این فرآیند شامل هیچ احتراق یا عمل سوختن نیست، این انتظار وجود دارد که تولید گاز گلخانه‌ای در مقایسه با آنچه در فرآیند فعال‌سازی حرارتی وجود دارد، کاهش یابد. در این حوزه به کارهای بیشتری نیاز می‌باشد.

- [1] B. Lothenbach, K. Scrivener, R.D. Hooton, Supplementary cementitious materials, Cement and Concrete Research 41, 2011

- [2] M.S. Mansour, El-Hadj Kadri , S. Kenai, M. Ghrici , R. Bennaceur, Influence of calcined kaolin on mortar properties, *Construction and Building Materials* 25, 2011
- [3] S. Mindess, F. Young, D. Darwin, *Concrete*, 2nd ed., Upper Saddle River: Prentice Hall , 2003
- [4] B. B. Sabir, S. Wild, J. Bai, Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review, *Cement & Concrete Composites* 23, 2001
- [5] A.A. Mitrović, Pozzolan obtained by mechanochemical treatment of kaolinite clay, *American Institute of Physics conf. proc.* 82, 2011
- [6] M. Saad, W. de Andrade, V. Paulon. Properties of mass concrete containing an activate pozzolan made from clay. *Concrete International.* 4, 1982
- [7] R. San Nicolas, M. Cyr, G. Escadeillas, Characteristics and applications of flash metakaolins, *Applied Clay Science* 83–84, 2013
- [8] R. Siddique, J. Klaus, Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review, *Applied Clay Science* 43, 2009
- [9] E. Gamiz, M. Melgosa, M. Sanchez, J. Martin, M. Delgado, Relationships between chemico-mineralogical composition and color properties on selected natural and calcined Spanish kaolins, *Applied Clay Science* 28, 2005
- [10] C. He, B. Osbaeck, E. Makovicky, Pozzolanic reaction of six principal clay minerals: activation reactivity assessments and technological effects, *Cement Concrete. Research*, 25, 1995
- [11] M.Zhang, V. Malhotra, Characteristics of a thermally activated aluminosilicate pozzolanic material and its use in concrete, *Cement. Concrete Research*, 25, 1995
- [12] E. Badogiannis, G. Kakali, G. Dimopoulou, E. Chaniotakis, S. Tsivilis, Metakaolin as a main cement constituent. Exploitation of poor Greek kaolins, *Cement Concrete Composition*, 27, 2005
- [13] G. W. Brinkley, *Ceramic fabrication processes*, Cambridge & New York: Technology Press & John Wiley and Sons
- [14] W.D. Kingery, D.R Uhlmann, H.K. Bowen, *Introduction to ceramics*. 2nd ed., John Wiley and Sons. New York, 1976
- [15] B. Philippe, N. J. Claude, *Ceramic materials, processes, properties and applications*, ISTE Ltd, 2007
- [16] C. Bulent, C. Cagn, T. Ahmet, A. Beytullah, E. Erdal, Covalent grafting of pyridine -2-methanol into kaolinite layers, *J. Mol. Structure*, 1032, 2003
- [17] H. Murrar Haydn. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite :a general overview. *Applied Clay Science*, 17, 2000

- [18] J. D. Bapat, Mineral admixtures in cement and concrete, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2013
- [19] DTA and TGA of kaolin and ball clay, <http://cems.alfred.edu/courseces101/firing/tchtml>, 2004
- [20] J. Bensted, P. Barnes, Structure and Performance of Cements, 2nd edn., Spon Press, New York, 2002.
- [21] J. Ambroise, M. Murat, J. Pera., Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. V: Extension of the research and general conclusions, Cement and Concrete Research, 15, 1985
- [22] M. Murat, C. Comel, Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals: III. Influence of calcinations process of kaolinite on mechanical strength of hardened metakaolinite. Cement and Concrete Research, 13, 1983
- [23] G. Kakali, T. Perraki, S. Tsivilis, E. Badogiannis, Thermal treatment of kaolin: The effect of mineralogy on the pozzolanic activity, Applied Clay Science, 20, 2001
- [24] C. Bich, J. Ambroise, J. Pera, Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin, Applied Clay Science, 44, 2009
- [25] S. Salvador, Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite: A comparative study with soak-calcined products, Cement and Concrete Research, 25, 1995
- [26] A. Shvarzman, K. Kovler, G. Grader, G. Shter, The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite, Cement and Concrete Research, 33, 2003
- [27] F. Cassagnabere, G. Escadeillas, M. Mouret, Study of the reactivity of cement/metakaolin binders at early age for specific use in steam cured precast concrete, Construction and Building Materials, 23, 2009
- [28] M. Miyazaki, M. Kamitani, T. Nagai, J. Kano, F. Saito, Amorphization of kaolinite and media motion in grinding by a double rotating cylinders mill—A comparison with a tumbling ball mill, Advance Powder Technology, 11, 2000
- [29] E. Aglietti, J. Porto Lopez, E. Pereira, Mechanochemical effects in kaolinite grinding. I. Textural and physicochemical aspects, Int. J. Mineral Process., 16, 1986
- [30] E. Aglietti, J. Porto Lopez, E. Pereira, Mechanochemical effects in kaolinite grinding. II. Structural aspects, Int. J. Mineral Process., 16, 1986
- [31] C. Vizcayno, R. Gutierrez, R. Castello, E. Rodriguez, C. Guerrero, Pozzolan obtained by mechanochemical and thermal treatments of kaolin, Applied Clay Science, 49, 2009
- [32] E. Mako, R. Frost, J. Kristog, E. Horvath, The effect of quartz content on the mechanochemical activation of kaolinite, J. Colloid Interface Science, 244, 2001
- [33] Z. Sekulic, M. Petrov, D. Zivanovic, Mechanical activation of various cements, Int. J. Mineral Process., 74, 2004

