

سیمان سرباره‌ای قلیا فعال

سارا احمدی، حسین نورانیان

پژوهشگاه مواد و انرژی

S-Ahmadi@merc.ac.ir

چکیده: امروزه استفاده از سیمان در تمامی ساخت و سازها نقش موثری دارد. در حال حاضر انواع مختلف سیمان پرتلند با کاربرد متنوع بیشترین مصرف را دارد. با توجه به هزینه تولید این نوع سیمان و آلودگی‌های ناشی از تولید آن نیاز به استفاده از محصول جایگزین بیش از پیش احساس می‌شود. در این راستا سیمان سرباره‌ای قلیا فعال که در تولید آن از ضایعات صنایع ذوب آهن و فولاد استفاده می‌شود، می‌تواند جایگزین مناسبی برای برخی کاربردهای سیمان پرتلند باشد. این سیمان کاربردهای مهمی در تولید محصولاتی از قبیل بلوک‌های سیمانی پیش ساخته با اندازه‌های متفاوت، بتن‌های مقاوم در برابر خوردگی و حرارت، حبس کردن بازمانده‌های رادیواکتیو و ملات کاری دارد.

۱- مقدمه

تولید صنعتی سیمان سرباره قلیا فعال (AAS) از اوکراین و در سال‌های ۱۹۶۴-۱۹۶۰ آغاز شد. سرباره یک محصول جانبی در صنایع متالورژی است که می‌تواند بوسیله قلیایی‌ها فعال شده و ترکیب سیمانی و چسبنده تولید کند. استفاده از سرباره به عنوان ضایعات صنایع فولاد، استفاده کمتر از انرژی در تولید آن و ورود کمتر CO₂ به محیط از مزایای عمده آن می‌باشد [۱]. از مزایای سیمان سرباره قلیا فعال نسبت به سیمان پرتلند، می‌توان به استحکام مکانیکی بالاتر و گرمای هیدراته شدن کمتر، مقاومت بهتر در برابر حمله‌های شیمیایی و مقاومت بهتر در برابر نفوذ کربن و واکنش سیمان و سنگدانه و یخ زدن نام برد. در مقابل گیرش سریع، انقباض بالاتر و در نتیجه ترک خوردن، واکنش‌های انبساطی به علت واکنش قلیا و سنگدانه از معایب آن به شمار می‌رود [۱ و ۲ و ۳].

۲- مواد اولیه و شکل دهی

۲-۱- سرباره

در کوره ذوب آهن، آهک با اجزای غنی از SiO₂ و Al₂O₃ موجود در سنگ معدن و کک واکنش داده و باعث تولید سرباره مذاب می‌شود. اگر این سرباره تا دمای ۸۰۰°C سریع سرد شود، به یک ماده شیشه‌ای مناسب برای استفاده در صنعت سیمان تبدیل می‌شود. سرباره گرانوله خرد شده، ماده‌ای است که فقط با حضور یک فعال کننده مناسب قلیایی خاصیت هیدرولیک نشان می‌دهد و بنابراین سیمان سرباره قلیا فعال (AAS) یک ماده هیدرولیک تاخیری است [۴]. بر خلاف سایر مواد هیدرولیکی که این خاصیت را هنگام مخلوط شدن با آب نشان می‌دهند، عموماً سرباره‌های کوره بلند با نسبت C/s بین ۰/۲ تا ۲ و نسبت A/s بین ۰/۱ تا ۰/۶ در سیمان‌های AAS استفاده می‌شوند [۴]. C، S و A به ترتیب عناوین اختصاری مربوط به CaO، SiO₂ و Al₂O₃ می‌باشند.

۲-۲- فعال سازها

اگر سرباره گرانوله، خرد شده و با آب مخلوط گردد، لایه‌های نازک هیدراته شده حاوی SiO₂ و Ca²⁺ در سطح ذرات تشکیل می‌شود. در این لحظه pH سیستم به ۱۰ می‌رسد. وجود لایه هیدراته فوق در سطح ذرات



سرباره، باعث قطع شدن واکنش هیدراته شدن می‌گردد [۴]. برای داشتن یک واکنش پیوسته باید یک فعال‌کننده مناسب به مخلوط اضافه شود. فعال‌کننده‌های قلیایی، pH فاز مایع را افزایش داده و از تشکیل لایه محافظ در سطح سرباره جلوگیری می‌کنند و در نتیجه حلالیت فاز شیشه سرباره ادامه می‌یابد. نقش فعال‌کننده‌های قلیایی، شکستن باندهای موجود در ساختار فاز شیشه سرباره و بنابراین افزایش سرعت حل شدن اجزای یونی است [۴].

معمولاً از سیلیکات سدیم به صورت پودری یا مایع، هیدروکسید سدیم محلول، کربنات سدیم به عنوان فعال‌کننده استفاده می‌شود و در برخی مقالات استفاده از سولفات سدیم، هیدروکسید پتاسیم، گچ، آلومینات سدیم، آهک هیدراته و ارتوفسفات سدیم نیز گزارش شده‌اند [۴]. فعال‌کننده‌ها در مقادیر کم در حدود ۱۰-۲۰٪ وزنی سرباره اضافه می‌شوند [۴]. ترکیب سرباره‌ها با توجه به مواد اولیه استفاده شده و فرآیند صنعتی، متفاوت است. بنابراین در هر مورد باید مناسب‌ترین فعال‌ساز انتخاب و استفاده شود.

نوع و مقدار فعال‌ساز هر دو از عوامل مهمی هستند که خواص مخلوط‌های سیمان AAS را تحت تاثیر قرار می‌دهند. نتایج نشان می‌دهد که بتن‌های تهیه شده از فعال‌ساز سیلیکات سدیم، زمان گیرش کمتری در مقایسه با فعال‌کننده‌های کربنات سدیم و هیدروکسید سدیم دارند. بنابراین این مخلوط‌ها سریعاً کارپذیری خود را از دست می‌دهند. زمان گیرش به شدت به دو فاکتور، مقدار فعال‌کننده و نوع فعال‌کننده بستگی دارد [۵]. اثرات متفاوت مشاهده شده از فعال‌سازهای مختلف بر رفتار ملات و بتن به علت آنیون‌ها و کاتیون‌های متفاوت موجود در آنها است. یک محلول غلیظ از سیلیکات سدیم، شامل کاتیون‌های Na^+ و آنیون‌های سیلیکاتی با نسبت‌های $\text{SiO}_2^{-2}/\text{HSiO}_3^{-1}$ و $\text{SiO}_3^{-2}/\text{HSiO}_3^{-1}$ برابر با ۱ : ۵۰ و ۱ : ۱۰ می‌باشد. در مقابل محلول‌های هیدروکسید سدیم و کربنات سدیم شامل کاتیون Na^+ و آنیون‌های OH^- و HCO_3^- هستند. علاوه بر این یون‌های سیلیکات که عامل اصلی سخت شدن سیمان‌های AAS هستند، در سیستم فعال شده با سیلیکات سدیم، به محض اضافه کردن محلول وجود دارند. اما با استفاده از فعال‌کننده کربنات سدیم و هیدروکسید سدیم این یون‌ها پس از گذشت زمان از افزودن محلول‌های آن‌ها در سیستم بوجود می‌آیند. به همین دلیل سیستم‌های فعال شده با سیلیکات سدیم گیرش سریع‌تری دارند [۵]. کارپذیری ملات‌های فعال شده با سیلیکات سدیم مایع کمتر از ملات فعال شده با سیلیکات سدیم پودری است. زیرا، نوع پودری سیلیکات سدیم بسیار آهسته‌تر قلیایی به داخل سیستم آزاد می‌کند و در نتیجه سرعت واکنش اولیه آهسته‌تر است [۶].

۲-۳- افزودنی‌ها

انواع مختلفی از افزودنی‌های ابر روانساز مانند لیگنوسولفات‌ها، نفتالین، وینیل کوپلیمر، ملامین و مشتقات پلی کربوکسیلیت وجود دارند. این افزودنی‌ها روی ذرات سیمان جذب شده و بین آن‌ها دافعه الکتراستاتیک ایجاد می‌کنند و بنابراین از فلوکوله شدن و بهم چسبیدن ذرات جلوگیری کرده و باعث روانی آن می‌شوند [۷]. افزودنی‌های کم‌کننده انقباض مانند مشتقات پلی پروپیلن گلیکول، کشش سطحی آب موجود در حفرات بتن را کم کرده و بنابراین وقتی آب تبخیر می‌شود، کشش کاپیلاری در ساختار حفرات کمتر شده و انقباض کاهش می‌یابد [۷]. از افزودنی‌هایی مانند مالیک اسید و کلرید سدیم نیز به عنوان کندکننده زمان گیرش استفاده می‌شود [۸و۹]. مقدار افزودنی‌ها در انواع سیمان‌ها کمتر از ۰/۵٪ است. در برخی کاربردها افزودن مقداری مواد پودری ریز به سیمان سرباره قلیا فعال توصیه می‌شود. برای مثال، افزودن خاکستر زغال سنگ، سنگ آهک آسیاب شده، گرانیت و میکروسیلیکا کارپذیری مخلوط را افزایش می‌دهند [۴].

۲-۴- سنگ دانه

برای تولید بتن AAS از سنگ دانه‌های رایج در سیمان پرتلند استفاده می‌شود.



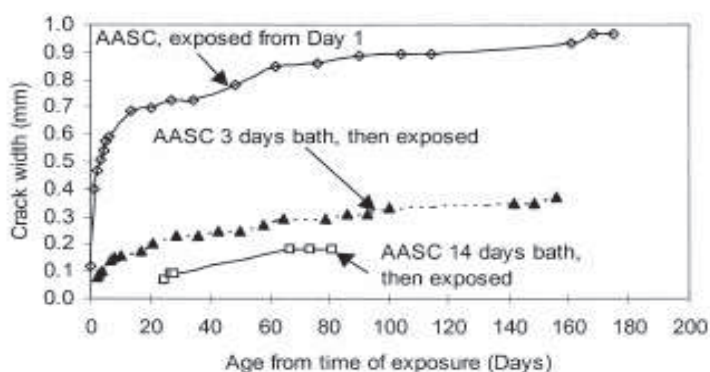
۲-۵- آماده‌سازی مواد اولیه

سرباره با گچ آسیاب می‌شود. مقدار گچ ۲٪ وزنی سرباره گزارش شده است. سطح ویژه سرباره استفاده شده باید بین ۲۵۰ تا ۷۰۰ m^2/kg باشد [۴]. معمولاً در سیمان‌های سرباره قلیا فعال نسبت آب به باینر (W/b) در ۰/۳ تنظیم می‌شود [۱۰]. فعال‌کننده‌ها یا به طور مستقیم به صورت خشک با سرباره مخلوط می‌شوند [۱۲] و [۱۱] و یا ابتدا در آب حل شده و سپس با سرباره مخلوط می‌گردند. در مخلوط کردن بتن‌های AAS باید خاصیت خوردگی فعال‌کننده‌ها و pH بالای مواد در نظر گرفته شود. نسبت سرباره به سنگ دانه ۱ : ۳ [۵] و ۱ : ۲ [۸ و ۳]، گزارش شده است. افزودنی‌ها در حین مخلوط کردن سرباره به طور مستقیم اضافه می‌شوند [۱۳]. سیمان‌های سرباره قلیا فعال عموماً به صورت ریخته‌گری شکل‌دهی می‌شوند.

۳- اثر عوامل مختلف بر پروراندن سیمان سرباره قلیا فعال

۳-۱- اثر دما

وقتی پروراندن (curing) در دمای بالا انجام می‌شود، استحکام بتن‌های سیمان AAS سریعاً افزایش می‌یابد، اما بعد از یک ماه و بالاتر، استحکام بتن‌های AAS پرورانده شده در دمای بالا ۳۵ تا ۴۵٪ کمتر از نمونه‌های پرورانده شده در دمای اتاق است. دلیل این موضوع این است که در روزهای اولیه افزایش دما باعث سریع‌تر شدن فرآیند فعال شدن می‌شود، اما با گذشت زمان در دماهای بالاتر، مقدار محصولات واکنش بیشتر شده و توزیع آن‌ها غیر یکنواخت خواهد بود، دیفوزیون مشکل‌تر شده و واکنش بسیار آرام پیش می‌رود [۱۰ و ۳]. F. Collins و همکارانش نمونه‌های تهیه شده از سرباره قلیا فعال را پس از خروج از قالب، در آب آهک و دمای $23^{\circ}C$ به مدت ۳ و ۱۴ روز پروراندند. سپس سرعت انتشار ترک را در آنها با نمونه‌هایی که در آب آهک قرار نداشته و از ابتدا در معرض رطوبت نسبی ۵۰٪ و دمای $23^{\circ}C$ قرار گرفته بودند، مقایسه کردند (شکل ۱) و مشاهده نمودند که نمونه‌های پرورانده شده به مدت ۳ و ۱۴ روز در آب آهک به ترتیب پس از ۲ و ۲۵ روز ترک خوردند. طول ترک‌های آنها کوتاه‌تر از نمونه‌های AAS بدون پروراندن در آب آهک است و قابل مقایسه با طول ترک‌های بتن حاصل از سیمان پرتلند معمولی (opc) است. بنابراین توجه به شرایط پروراندن هنگام استفاده از بتن AAS بسیار ضروری است [۱۴ و ۱۵].



شکل ۱- اثر پروراندن در آب آهک بر نمونه‌های AAS [۱۵]

۳-۲- اثر رطوبت

گزارش شده است که از دست دادن رطوبت در اثر نگهداری بتن در هوا، استحکام ۷ تا ۲۸ روزه را کاهش می‌دهد [۱۶]. نتایج مشابه دیگری نیز گزارش شده است. انقباض خشک شدن نیز تحت تاثیر شرایط پروراندن است. در رطوبت بالای ۷۰٪، انقباض بتن AAS تقریباً مشابه opc است. در حالی که در رطوبت‌های نسبی ۲۳٪ و ۵۰٪ انقباض خشک شدن AAS ۲/۳ تا ۳ برابر بتن opc است [۱۶].



۴- ساز و کار گیرش و خواص شیمیایی و فیزیکی محصول

۴-۱- محصولات واکنش هیدراته شدن سرباره قلیا فعال

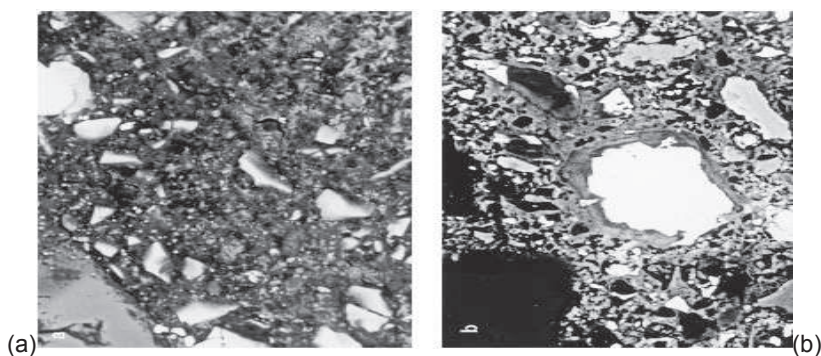
کلینگر سیمان پرتلند شامل چهار فاز اصلی C3S, C2S, C3A و C4AF است که در آن‌ها S, C, A و F به ترتیب نماینده SiO_2 , CaO, Al_2O_3 و Fe_2O_3 می‌باشد. محصول اصلی واکنش سیمان پرتلند با آب، سیلیکات کلسیم هیدراته یا C-S-H است که از هیدراته شدن (C_3S) و $(\beta\text{-C}_2\text{S})$ ایجاد شده و به نام ژل هیدروسیلیکات کلسیم خوانده می‌شود. در این ژل H نماینده H_2O است. معمولاً نسبت مولی Ca/Si در ژل C-S-H حدود ۲-۱/۵ و در بیشتر موارد ۱/۷ است [۱۷]. در سیمان سرباره قلیا فعال نیز محصول اصلی هیدراسیون همانند سیمان پرتلند ژل C-S-H بوده ولی نسبت Ca/Si در آن کمتر می‌باشد. برخی محققان نیز حضور فازهای غنی از Al و Mg مشابه هیدروتالکیت $(\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ یا ترا کلسیم آلومینات هیدراته $(\text{C}, \text{M})_4\text{AH}_{13}$ را گزارش کرده‌اند [۱۷]. شبکه سیلیکاتی در سیمان سرباره قلیا فعال سریع‌تر و ژل C-S-H از زنجیره‌های بلندتری نسبت به سیمان پرتلند تشکیل شده است [۱۷].

۴-۲- ترکیب و ساختار محلول هیدراته در سیمان سرباره قلیا فعال

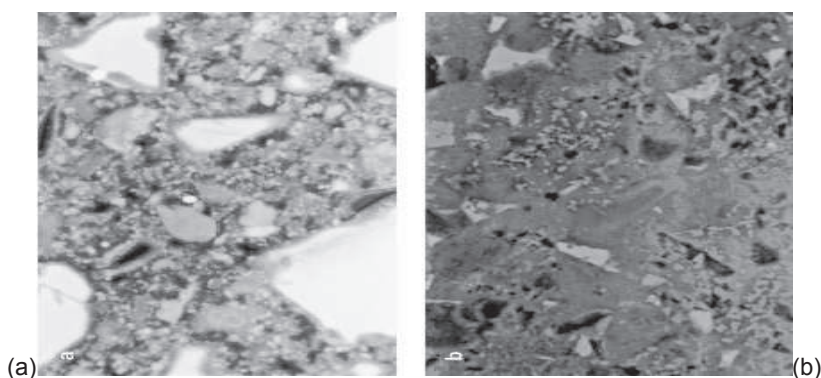
غلظت بالای یون OH^- در محلول‌های قلیایی استفاده شده به عنوان فعال کننده ($\text{pH} > ۱۳$) پیوندهای Ca-O, Si-O, Al-O را در سطح سرباره شیشه‌ای می‌شکنند. یون‌های حل شده در آب به صورت $[\text{H}_4\text{AlO}_4]^-$, $[\text{H}_3\text{SiO}_4]^-$, $[\text{H}_2\text{SiO}_4]^{2-}$, Ca^{+2} هستند. وقتی غلظت آن‌ها بالا می‌رود، رسوب کرده و ریز ساختار خمیرسیمان AAS را تشکیل می‌دهند. تغییر شکل این یون‌های حل شده اطلاعاتی در مورد تشکیل محصولات در این نوع مواد می‌دهد. فرآیند هیدراته شدن مواد سیمانی آهسته است. محلول‌ها و جامدات تولید شده در حین واکنش در تعادل نیستند و فرآیند شامل حل شدن یون‌های مختلف، و رسوب مجدد فازها است. با استفاده از فعال کننده‌های متفاوت ساختار و ترکیب سیلیکات کلسیم هیدراته تشکیل شده در اثر فعال شدن سرباره نیز متفاوت خواهد بود. ژل هیدروسیلیکات کلسیم تشکیل شده در خمیر AAS فعال شده با سیلیکات سدیم نسبت به ژل هیدروسیلیکات کلسیم بدست آمده در خمیر فعال شده با NaOH بیشتر پلیمره می‌شود. و نیز در ساختار آن Al و نسبت Ca/Si کمتر است [۱۸].

۴-۳- ریز ساختار سیمان سرباره قلیا فعال و مقایسه با سیمان پرتلند

خمیرهای سیمان سرباره قلیا فعال، نسبت به سیمان پرتلند تخلخل کمتری دارند، زیرا نسبت آب به جامد در آن‌ها کمتر می‌باشد. نسبت تخلخل‌های با $r < 10 \text{ nm}$ در سیمان AAS سفت شده، نسبت به سیمان پرتلند بیشتر است. توزیع اندازه تخلخل‌ها در این نوع سیمان به نوع فعال کننده استفاده شده بستگی دارد. تخلخل‌ها در مخلوط‌هایی که از سیلیکات سدیم استفاده می‌شود ریزتر از نمونه‌هایی هستند که در آن‌ها از هیدروکسیدسدیم به عنوان فعال ساز استفاده شده است. سطح ویژه خمیر سیمانی AAS نیز در مقایسه با سیمان پرتلند بیشتر است [۴]. برخلاف سیمان پرتلند، ریزساختار در فصل مشترک سنگ دانه و خمیر در بتن AAS نسبت به خمیر بالک آن بسیار متفاوت است و در این بتن‌ها پرتلندیت و اترینگایت وجود ندارد. بعلاوه پیوند قوی بین سنگ دانه و خمیر، ترک‌ها در بتن AAS معمولاً از بین سنگدانه‌ها رشد می‌یابند. ریزساختار بتن AAS نسبت به سیمان پرتلند یکنواخت‌تر است. C-S-H در این بتن‌ها نسبت Ca/Si کمتری نسبت به سیمان پرتلند معمولی دارد و شامل زنجیره‌های بلندتر آلومینا سیلیکاتی است [۱۰]. Bakharev و همکارانش نیز ساختار بتن‌های AAS و OPC که به مدت ۶ ساعت در 70°C عملیات حرارتی شده و به مدت ۱ و ۱۲ ماه در حمام آب نگهداری شده بودند را مقایسه کردند [۵] که نتایج در شکل‌های ۲ و ۳ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، پس از یک ماه ریز ساختار بتن AAS یکنواخت‌تر از بتن OPC است.



شکل ۲- تصویر بتن عملیات حرارتی شده در دمای ۷۰ °C به مدت ۶ ساعت و نگهداری شده در حمام آب به مدت یک ماه. (a) AAS و (b) OPC [۵]



شکل ۳- تصویر بتن پرورانده شده در دمای ۷۰ °C به مدت ۶ ساعت و نگهداری شده در حمام آب به مدت ۱۲ ماه. (a) AAS و (b) OPC [۵]

۴-۴- مقاومت شیمیایی در محیط‌های مختلف

۴-۴-۱- مقاومت شیمیایی در محیط‌های اسیدی

مقاومت در برابر خوردگی اسید از جنبه‌های مهم دوام سیمان‌های مختلف است. مقاومت یک زمینه سیمانی در برابر خوردگی اسید، بستگی به خصوصیات ساختاری حفره‌ها، توانایی اجزای زمینه در خنثی کردن اسید و نوع محصولات خوردگی توسط اسید دارد. رسوب کردن محصولات واکنش روی زمینه از خوردگی بیشتر آن جلوگیری خواهد کرد [۱۹].

برای بررسی مقاومت در برابر اسید مواد سیمانی، C. Shi و همکارانش ۳ نوع خمیر سیمانی را (جدول ۱) در سه محلول اسیدی، اسید نیتریک pH=3 و اسید استیک ۵ و pH=3 تست کردند [۲۱].

جدول ۱- ترکیب خمیرهای سیمانی استفاده شده برای بررسی مقاومت در برابر اسید [۲۱]

نوع سیمان			وزن جزء
LFA	ASC	pc	
-	-	۱۰۰	پرتلند معمولی
-	۷۲/۵	-	سرباره کوره بلند
-	۷/۵	-	متاسیلیکات سدیم
۸۰	-	-	آهک هیدراته
۲۰	-	-	خاکستر زغال سنگ
۴۰	۴۰	۴۰	آب

از آنجایی که خمیر LFA تخلخل بیشتری داشت و یا به عبارت دیگر نفوذپذیرتر از خمیر ASC و PC بود، بنابراین به نظر می‌رسد تفاوت در مقاومت در برابر خوردگی اسید در این مواد سیمانی به دلیل تفاوت در

محصولات هیدراته شدن آن‌ها می‌باشد و میزان تخلخل نقش موثری در این خاصیت نداشته است [۲۱]. یک خمیر pc کاملاً هیدراته شده در دمای اتاق شامل ۵۰-۶۰ درصد وزنی ژل C-S-H با نسبت $C/S=1/5-1/8$ ، ۲۰ تا ۲۵٪ $(Ca(OH)_2)$ و ۱۵ تا ۲۰٪ کلسیم سولفوآلومینات است. در حالیکه خمیرهای ASC شامل C-S-H با نسبت C/S حدود یک می‌باشند. در pH زیر ۱۲ و کلسیم سولفوآلومینات نیز زیر pH=11 تجزیه می‌شوند. با کاهش pH، C-S-H، Ca^{+2} آزاد می‌کند. و یک لایه از ژل سیلیکا و آلومینوسیلیکات باقی می‌ماند که از خوردگی بیشتر خمیر جلوگیری می‌کند و پس از آن، خوردگی با دیفوزیون اسید از این لایه کنترل می‌شود [۲۱].

حل شدن $Ca(OH)_2$ و کلسیم سولفوآلومینات و آزاد شدن Ca از C-S-H با نسبت بالای C/S در خمیر pc، تشکیل یک لایه خورده شده بسیار متخلخل می‌دهد. در حالیکه مقدار کم آهک در خمیر سرباره قلیا فعال و LFA یک لایه محافظ چگال ایجاد می‌کند. در اسید استیک با pH=5 خوردگی سریعتر از اسید استیک با pH=3 است [۲۱].

پس از یک سال از غوطه‌ور کردن نمونه‌ها در اسید استیک با pH=5، خمیر pc، ۹mm و خمیر ASC و LFA حدود ۶mm خورده شده بودند. بنابراین به نظر می‌رسد که اسید استیک خورنده‌تر از اسید نیتریک است. در مورد سیمان‌های مورد مطالعه وقتی pH اسید استیک به ۳ کاهش یافت، خوردگی سریع‌تر شده و پس از ۶۰ روز، ۱۵mm از نمونه pc و ۵mm از سیمان سرباره قلیا فعال خورده شد. وقتی که خمیرهای سیمانی در تماس با محلول اسیدی قرار می‌گیرند، Ca موجود در خمیر سیمانی به سرعت حل شده و بیشتر Si به صورت $SiO_2.nH_2O$ به عنوان لایه محافظ خمیر را ترک می‌کنند [۲۱]. مطابق جدول ۲ در محدوده pH ۳ تا ۵، مقدار Ca حل شده از خمیر سیمانی بیشتر از Si یا Al است. بنابراین نسبت Ca/Si یا Ca/Al در این محلول‌های اسیدی بیشتر از مقدار آن در خمیر سیمانی خورده نشده است. با توجه به جدول ۲ غلظت Ca، Si و Al حل شده بیان می‌کند که اسید استیک در pH=3 خورنده‌تر از اسید نیتریک است [۲۱].

همانطور که انتظار می‌رود با کاهش pH اسید خورنده‌تر می‌شود و خوردگی سیمان سریع‌تر می‌گردد. کاهش pH از ۵ به ۳ مقدار Ca و Si و Al باقی مانده در لایه محافظ را کاهش می‌دهد. ولی نسبت Ca/Si در محلول اسیدی افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر حل شدن Ca نسبت به Si به کاهش pH حساس‌تر است [۲۱]. طبق دیاگرام فاز $Al_2O_3-H_2O$ ، Al بسته به pH محلول می‌تواند به صورت‌های مختلف هیدراته شود که حلالیت آنها در pH=3 بیشتر از pH=5 است، بنابراین غلظت Al در محلول افزایش یافته و نسبت Ca/Al به طور مشخصی کاهش می‌یابد [۲۱]. بنابراین به طور کلی می‌توان گفت که مقاومت خمیر سیمانی در برابر خوردگی اسید بستگی به لایه محافظ و محصولات هیدراسیون دارد نه نفوذپذیری و تخلخل خمیر سفت شده [۱۹].

جدول ۲- ترکیب خمیر سیمان خرد نشده و محلول‌های اسیدی [۲۱]

اجزا	خورده نشده %			محلول اسید (mg/l) نیتریک pH3			محلول اسید (mg/l) استیک pH=5			محلول اسید (mg/l) استیک pH3		
	CaO	SiO ₂	AlO ₃	Ca	Si	Al	Ca	Si	Al	Ca	Si	Al
Pc	۶۲/۸	۲۱/۶	۴/۲	۱۲۴	۴/۷۵	۰/۲۵	۱۲۵	۱۷/۴	۰/۲۸	۷۵۷۰	۴۶/۳	۶۷/۵
ASC	۳۲/۱	۳۶/۲	۹/۲	۶۰/۸	۲۳/۸	۳/۸۷	۴۱/۴	۱۵/۷	۰/۲۶	۱۱۶۰	۸۷/۴	۱۱۴
LFA	۱۷/۷	۳۷/۵	۲۰/۳	۴۴/۴	۱۶/۶	۳/۶۳	۵۲/۴	۱۲/۹	۰/۱۱	۴۴۸۰	۱۰۱	۲۰۰
نسبت مولی	Ca/Si		Ca/Al	Ca/Si		Ca/Al	Ca/Si		Ca/Al	Ca/Si		Ca/Al
Pc	۲/۳۹		۷۶/۳	۹/۱۴		۹۱۳	۲/۵۲		۸۵۷	۵۷/۳		۲۱۲
ASC	۰/۷۳		۱۷/۸	۰/۹		۲۹/۷	۰/۹۲		۲۹۹	۴/۶۵		۱۹/۳
LFA	۰/۳۹		۴/۴	۰/۹۴		۲۳/۱	۱/۴۲		۸۷۰	۱۵/۵		۴۲/۲

۴-۴-۲- مقاومت شیمیایی در محلول نمک

کاربرد بتن در زمین‌های نمکی مشکلات زیادی در پی دارد و نیاز به سیمانی است که پایداری بالایی در محلول نمک از خود نشان دهد. این نمک‌ها اغلب محلول کلرید قوی از سدیم، منیزیم و در برخی موارد کلسیم و پتاسیم هستند. خوردگی خمیر سیمانی در این محلول‌های کلریدی به صورت انقباض بالا و تشکیل میکروتکرک‌ها که مسیرهای سریع برای داخل شدن سیال خورنده به داخل بتن است، نمایان می‌شود. واکنش شیمیایی کلریدها با خمیر سیمانی ابتدا با هیدروکسید کلسیم و هیدرو آلومینات کلسیم (بسته به نوع کاتیون‌های محلول) شروع شده و فازهای جدیدی تشکیل می‌دهد. به طور همزمان pH محلول واقع در تخلخل‌های بسته پایین آمده و هیدرات‌ها ناپایدار می‌شوند [۲۰]. سیمان‌های مختلف در محلول‌های کلریدی به ۲ دسته تقسیم‌بندی می‌شوند. دسته اول، خمیرهای مقاوم که در سطح آن‌ها لایه جدید مقاوم تشکیل می‌شود و دسته دوم خمیرهای با مقاومت کمتر که به سرعت در محیط خورنده تخریب شده و هیچ پوسته مقاومی در سطح آن‌ها تشکیل نمی‌شود. در دسته اول سیمان‌های آلومینا بالا (HAC) و سیمان‌های سرباره قلیا فعال (AAS) و در دسته دوم سیمان پرتلند قرار دارد [۲۰].

وقتی سیمان AAS در محلول کلرید منیزیم قرار گیرد، مکانیزم تشکیل پوسته را می‌توان به این طریق توضیح داد: با فوق اشباع شدن محلول حفره‌ای با ترکیبات منیزیم دی‌فلورید و یون‌های کلرید به داخل خمیر و نفوذ یون‌های OH^- در جهت مخالف صورت می‌گیرد. بنابراین با برخورد یون‌های Cl^- و OH^- ، ترکیبات منیزیم سریعاً رسوب می‌کنند. این رسوب می‌تواند تمام یون‌های منیزیم، Cl^- و OH^- را در بر بگیرد و از عبور یون‌های منیزیم و کلرید به خمیر جلوگیری کند. بدون شک این پوسته نقش لایه محافظ در خوردگی را دارد. دی‌فلورید یون‌ها اگرچه بسیار آهسته، ولی ادامه می‌یابد. این پوسته بر سطح خمیر AAS به مدت چند سال کاملاً پایدار است [۲۰].

۴-۴-۳- مقاومت در برابر نفوذ کربن

در برابر کربن (اتم‌سفر CO_2 یا محلول کربناتی) C-S-H، در بتن سرباره قلیا فعال به کلسیت و C-S-H بدون کلسیم که غنی از Si بوده و حاوی Al است، تبدیل می‌شود. کربناتی شدن در هوا و در محلول از سطح بتن شروع می‌شود و بتدریج به داخل بتن نفوذ می‌کند. تعیین کننده سرعت فرآیند، سرعت نفوذ HCO_3^- و CO_2 به داخل بتن است. این فرآیند از قانون دوم فیک پیروی می‌کند، به عبارت دیگر، سرعت کربناتی شدن (افزایش عمق کربن با زمان) با ریشه دوم زمان متناسب است و منحنی pH بر حسب زمان شکل سهمی دارد [۲۱]. وقتی بتن AAS در معرض CO_2 قرار می‌گیرد، فاز C-S-H واکنش داده و کربنات کلسیم و C-S-H بدون کلسیم و ژل آلومینوسیلیکات تشکیل می‌دهد. از آنجا که مقدار Ca در بتن سرباره قلیا فعال کم است، رسوبات CaCO_3 تقریباً وجود ندارد. در نتیجه واکنش کربناتی، تخلخل در زمینه افزایش می‌یابد. ورود HCO_3^- و CO_2 به داخل بیشتر شده و در نتیجه واکنش سریع‌تر پیش می‌رود. بنابراین بتن AAS نسبت به opc در برابر نفوذ کربن آسیب‌پذیرتر است [۲۱].

۴-۴-۴- استحکام سیمان سرباره قلیا فعال

استحکام مکانیکی سیمان سرباره قلیا فعال به عوامل مختلفی مانند: ۱- سطح ویژه سرباره. ۲- دمای پروراندن. ۳- نوع و غلظت فعال‌کننده. ۴- استفاده از سیمان‌های دیگر، بستگی دارد.

۴-۴-۴-۱- تاثیر سطح ویژه سرباره

به طور کلی می‌توان گفت که افزایش سطح ویژه سرباره باعث افزایش واکنش‌پذیری آن می‌شود. اما از طرف دیگر، مخلوط‌های تهیه شده از سرباره با سطح ویژه بالا، نیاز به مایع بیشتری برای رسیدن به کارپذیری مناسب دارد که این موضوع می‌تواند باعث کاهش استحکام نهایی گردد [۳]. تغییر استحکام با تغییر سطح ویژه، به نوع فعال‌کننده بستگی دارد [۳].

۴-۴-۲- اثر دمای پروراندن بر استحکام

در ملات‌های سرباره‌ای فعال شده با NaOH و $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ ، افزایش دمای پروراندن باعث کاهش استحکام می‌شود. در نمونه‌های فعال شده با NaCO_3 عکس این حالت مشاهده می‌شود [۳].

تأثیر دمای پروراندن به زمان واکنش وابسته است. به این معنی که در روزهای اولیه (کمتر از ۳ روز) ملات‌های پرورانده شده در دمای بالاتر، استحکام بیشتری از نمونه‌های پرورانده شده در دمای پایین‌تر دارند. اما با گذشت زمان عکس حالت ذکر شده مشاهده خواهد شد و با افزایش دما، استحکام کاهش خواهد یافت. دلیل این موضوع این است که در روزهای اولیه افزایش دما باعث سریع‌تر شدن فرآیند فعال شدن می‌شود. اما با گذشت زمان، در دماهای بالاتر، محصولات تشکیل شده از واکنش بیشتر با توزیع غیر یکنواخت روی دانه‌های هیدراته نشده رسوب کرده، نفوذ مشکل‌تر شده و واکنش بسیار آرام پیش خواهد رفت [۳].

۴-۴-۳- اثر نوع و غلظت فعال ساز

نوع و مقدار فعال کننده در مقاومت مکانیکی بتن‌های AAS تأثیر بسزایی دارد [۳]. علاوه بر آن مشاهده شده است که حالت فیزیکی فعال کننده (سیلیکات سدیم مایع یا سیلیکات سدیم پودری) نیز در میزان استحکام بتن موثر است [۱۳]. سیلیکات سدیم مایع، استحکام اولیه بالاتری ایجاد می‌کند، ولی کارپذیری ملات تهیه شده کم است.

۴-۴-۴- اثر استفاده از سیمان‌های دیگر

با استفاده از سه نوع سیمان پرتلند (pc) آلومینایی (AC) و سولفوآلومینات (SC) با درصد‌های مختلف، در سیمان سرباره قلیا فعال مشاهده شده است (جدول ۳) که با افزودن ۱۰٪ سیمان (pc) استحکام به بالاترین حد می‌رسد. ولی وقتی این مقدار به ۲۰٪ افزایش می‌یابد استحکام کاهش یافته و با افزودن ۳۰٪ (pc)، گیرش سریع‌تر شده و استحکام باز هم کاهش می‌یابد. همین‌طور، وقتی سیمان‌های AC و SC به مقدار ۱۰ تا ۳۰٪ به سیمان سرباره قلیا فعال افزوده می‌شوند، استحکام نسبت به سیمان بدون افزودنی کاهش می‌یابد. بنابراین افزودن سیمان pc به مقدار ۱۰٪ بهترین انتخاب خواهد بود [۲۳].

جدول ۳- اثر استفاده از سیمان‌های مختلف بر استحکام AAS [۲۳]

شماره نمونه	سرباره (%)	PC (%)	AC (%)	SC (%)	Na ₂ SiO ₃ (%)	استحکام فشاری (Mpa)			مشاهدات
						۱ روز	۳ روز	۲۸ روز	
T _۱	۸۰	۱۰	۰	۰	۱۰	۵۳,۳۸	۷۵,۰۶	۹۶,۳۱	
T _۲	۷۰	۲۰	۰	۰	۱۰	۴۸,۸۸	۶۳,۵۶	۸۳,۰۶	
T _۳	۶۰	۳۰	۰	۰	۱۰	۲۱,۰۰	۲۴,۷۵	۴۶,۷۵	گیرش سریع
T _۴	۰	۱۰۰	۰	۰	۰	۲۷,۰۰	۵۰,۳۸	۸۲,۳۷	
T _۵	۹۰	۰	۰	۰	۱۰	۴۴,۶۳	۸۱,۶۹	۹۴,۸۸	
T _۶	۸۰	۰	۱۰	۰	۱۰	۲۶,۸۷	۴۹,۷۵	۷۳,۲۵	
T _۷	۷۰	۰	۲۰	۰	۱۰	۲۷,۱۹	۴۷,۶۳	۷۳,۰۶	
T _۸	۶۰	۰	۳۰	۰	۱۰	۲۵,۷۵	۴۲,۳۶	۶۶,۲۵	
T _۹	۰	۰	۱۰۰	۰	۰	۳۳,۰۶	۴۲,۹۴	۶۰,۹۴	
T _{۱۰}	۸۰	۰	۰	۱۰	۱۰	۲۳,۳۸	۵۰,۱۹	۷۵,۵۶	
T _{۱۱}	۷۰	۰	۰	۲۰	۱۰	۰,۲۸	۰,۳۹	۱۲,۳۸	گیرش سریع
T _{۱۲}	۶۰	۰	۰	۳۰	۱۰	۰,۱۵	۰,۱۰	۴,۸۱	گیرش سریع
T _{۱۳}	۰	۰	۰	۱۰۰	۰	۴۲,۲۵	۷۱,۲۵	۹۵,۵۶	



۴-۴-۵- انقباض سیمان سرپاره قلیا فعال

انقباض یک عامل تکنیکی مهم است و خواص ساختاری و دوام مواد را تحت تاثیر قرار می‌دهد. به طور کلی سیمان سرپاره قلیا فعال، انقباض بیشتری از بتن OPC دارد. T. Bakharev مشاهده کرد که در میان نمونه‌های AAS نیز بالاترین انقباض مربوط به نمونه فعال شده با محلول سیلیکات سدیم است [۲۱]. با افزایش غلظت قلیایی فعال ساز نیز انقباض بیشتر می‌شود. انقباض در بتن سرپاره‌ای فعال شده با سیلیکات سدیم به مدول محلول (نسبت جرمی SiO_2 به Na_2O) نیز بستگی دارد و بیشترین انقباض در محلول سیلیکات سدیم با $\text{MS}=1$ مشاهده می‌شود [۲۱]. انقباض خشک شدن بتن سرپاره قلیا فعال ۱/۶ تا ۲/۱ برابر بیشتر از بتن سیمان پرتلند OPC است [۱۴].

استفاده از لیگنوسولفات باعث کاهش انقباض می‌شود. بتن AAS تهیه شده با ۶٪ گچ و افزودنی‌های کاهنده انقباض، انقباض مناسبی در حد بتن OPC دارد. با افزودن ۶٪ گچ، فازهای AFt و AFm به مقدار قابل ملاحظه‌ای تشکیل می‌شوند که افزایش حجم ناشی از تشکیل آن‌ها، انقباض بتن را جبران می‌کند [۱۳]. از عوامل مهم و تاثیر گذار بر انقباض می‌توان به: ۱- توزیع اندازه حفرات و ۲- خصوصیات ژل سیلیکات کلسیم هیدراته اشاره کرد [۱۳ و ۲۴].

با بررسی نمودار افت وزن در اثر خروج آب از نمونه‌ها مشاهده می‌شود که سیمان OPC آب بیشتری از سیمان AAS از دست می‌دهد. ولی انقباض کمتری نشان می‌دهد. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که مکانیزم انقباض بالای بتن AAS فقط بدلیل خروج بیشتر آب از بتن فوق نیست [۱۹].

انقباض در شرایط عملی به از دست دادن آب از حفره‌های مزو و نیز اندازه حفره‌های ماکرو بستگی دارد. اندازه حفره‌های ماکرو تعیین کننده سهولت خروج آب از حفره‌های مزو می‌باشد. Shi گزارش کرده است که حفره‌ها در سیمان OPC، توزیع اندازه پیوسته‌ای از ۵ تا ۱۲۰۰ nm دارد. در حالیکه در سیمان سرپاره فعال شده با سیلیکات سدیم حفره‌ها یا کمتر از ۱۰ nm هستند یا بزرگتر از ۲۰۰ nm [۲۱]. جدول ۴ طبقه‌بندی IUPAC را برای اندازه حفرات خمیرهای AAS و OPC را نشان می‌دهد.

جدول ۴- طبقه بندی اندازه حفرات در سیستم IUPAC برای خمیرهای AAS و OPC [۲۵]

روز	(۱/۲۵-۲۵ nm) حفره های مزو (%)		(۲۵-۵۰۰ nm) حفره های ماکرو (%)	
	AASP	OPCP	AASP	OPCP
۳	۷۴	۳۶,۴	۱۶,۶	۵۶,۷
۷	۷۶	۳۵,۲	۱۴,۹	۵۹,۶
۲۸	۸۲	۳۲,۷	۱۰,۴	۶۲,۲
۵۶	۸۱,۳	۲۴,۷	۱۲,۵	۶۹

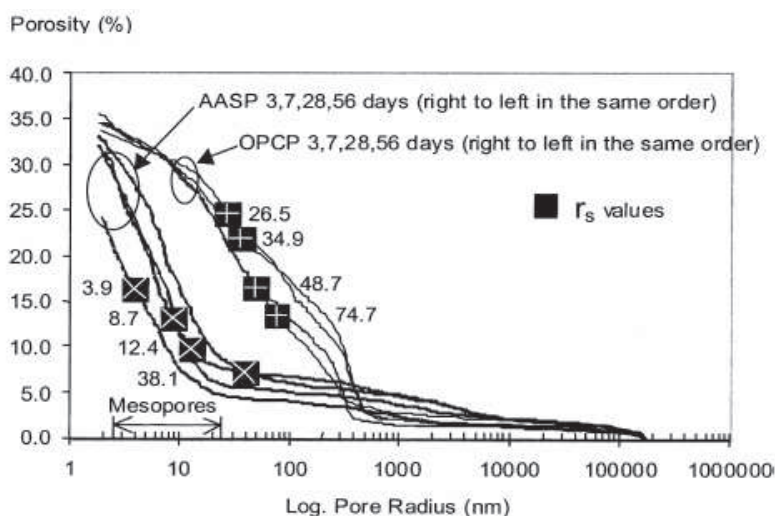
شکل ۴ منحنی توزیع تجمعی حفرات خمیرهای AAS و OPC را در روزهای ۳ و ۷ و ۲۸ و ۵۶ نشان می‌دهد [۲۵].

نسبت حفره‌های با اندازه مزو در سیمان AAS، ۷۴ تا ۸۲٪ است و در خمیر OPC، ۲۴/۷ تا ۳۶/۴٪ می‌باشد. بالاتر بودن حجم حفره‌های مزو در خمیر AAS انقباض خشک شدن بالاتر سیمان AAS را توجیه می‌کند [۲۵].

حفره‌های کاپیلاری شامل حفره‌های مزو و حفره‌های ماکرو هستند که حاوی آب پرکننده فضاها بین دانه‌های سیمان می‌باشند. در حالیکه حفره‌های میکرو جزئی از ژل سیلیکات کلسیم هیدراته هستند. پارامتر rs با عنوان شعاع حفره در جایی که سطح meniscus ایجاد می‌شود، تعریف کردند. سطح meniscus سطح مشترک بین آب و هوا است. حفره‌هایی با شعاع کمتر از rs پر از آب و حفره‌های بزرگتر از آن خشک در نظر گرفته می‌شوند. با پیشرفت فرآیند خشک شدن پارامتر rs کاهش می‌یابد. همچنین می‌دانیم که با کاهش rs،



نیروهای کاپیلاری در سطح meniscus بیشتر شده و انقباض خشک شدن بیشتر می‌شود [۲۵]. اگرچه نمونه‌های AAS رطوبت کمتری از نمونه‌های OPC از دست می‌دهند. اما با توجه به منحنی تجمعی، شعاع حفره در جایی که سطح meniscus تشکیل می‌شود، کوچکتر از خمیرهای OPC است [۲۵].



شکل ۴- منحنی توزیع تجمعی حفرات خمیرهای OPC و AAS [۲۵]

۵- کاربردهای سیمان سرباره قلیا فعال

سیمان سرباره قلیا فعال کاربردهای مهمی در تولید محصولاتی از قبیل بلوک‌های سیمانی پیش ساخته با اندازه‌های مختلف، بتن‌های مقاوم در برابر خوردگی و حرارت، ملات‌ریزی و حبس کردن بازمانده‌های رادیواکتیو و فلزات سنگین دارد.

در این قسمت به توضیح مختصری در مورد کاربرد سیمان AAS در دفن فلزات سنگین مانند Pb^{+2} ، Cr^{+6} ، Zn^{+2} ، Cd^{+2} پرداخته می‌شود: سرباره شامل مقدار زیادی SiO_2 و Al_2O_3 است. در حضور محلول‌های قلیایی که برای فعال سازی آن به کار می‌روند، این اکسیدها در محلول حل شده و واحدهای تتراهدرال SiO_4 و AlO_4 تشکیل می‌دهند. با پیشرفت واکنش آب مخلوط به تدریج خارج شده و واحدهای تتراهدرال SiO_4 یا AlO_4 بهم متصل شده و پیش‌سازنده‌های پلیمری $-SiO_4-AlO_4-SiO_4-SiO_4-$ یا $SiO_4-AlO_4-SiO_4-$ تشکیل می‌دهند و جهت خنثی کردن کمبود بار مثبت Al^{+3} نسبت به Si^{+4} کاتیون‌های عناصر سنگین را در شبکه حبس و دفن می‌کنند [۲۷].

کارایی سیمان در دفن فلزات سنگین به ریز ساختار خمیر سیمانی، مخصوصاً توزیع اندازه حفرات و تخلخل‌ها بستگی دارد. حفره‌ها در سیمان‌های سرباره قلیا فعال بسیار کوچکتر از سیمان پرتلند بوده و مهاجرت محلول‌ها در بتن AAS سخت شده مشکل است [۲۸]. علاوه بر ریز ساختار، مقدار pH خمیر نیز نقش مهمی در فرآیند بی‌تحرك سازی بازی می‌کند. در محیط‌های با $pH > 12$ هیدروکسید فلزات سنگین با حلالیت بسیار کم، رسوب می‌کنند [۲۸]. در مخلوط‌های AAS مقدار این pH بسته به نوع فعال ساز و غلظت آن در رنج $12-13/7$ است. برخی از محققان معتقدند که علاوه بر فاز C-S-H مقدار اندکی از هیدروژلیت، هیدروگارت و زئولیت‌های سدیم در خمیر AAS وجود دارد [۲۷]. تشکیل زئولیت در خمیر AAS که در دفن فلزات سنگین نقش موثر دارد، بستگی به ترکیب شیمیایی سرباره داشته و نیاز به سیستمی با نسبت Al/Si بالا و Ca/Si پایین دارد [۲۷]. شرایط احیایی در خمیر سرباره هیدراته شده نیز نقش بسزایی در فرآیند بی‌تحرك سازی دارد. (برای مثال احیای مقداری از Cr^{+6} به Cr^{+3}). بنابراین خمیر سرباره قلیا فعال شرایط خوبی برای دفن فلزات سنگین دارد [۲۸].



1. Della M. Roy, Weimin Jiang "Chloride diffusion in ordinary, blended, and alkali activated cement pastes and its relation to other properties" *Cement & Concrete Research* 30 (2000) 1879-1884.
2. Ellis Gartner "Industrially interesting approaches to low CO₂ cements" *Cement & Concrete Research* 34(2004)1489-1498.
3. A. Fernandez-Jimenez, J. G. Palomo, F. Puertas "Alkali activated slag mortars Mechanical strength behaviour" *Cement & Concrete Research* 29 (1999) 1313-1321.
4. "Special inorganic cements" Ivan Older 1930.
5. T. Bakharev, J. G. Sanjayan, Y. Cheng "Effect of elevated temperature curing on properties of alkali activated slag concrete" *Cement & Concrete Research* 29(1999)1619-1625.
6. M. Palacios, F. Puertas "Effect of superplasticizer and shrinkage reducing admixture on alkali activated slag pastes and mortars" *Cement & Concrete Research* 35(2005)1358-1367.
7. A. R. Brough, M. Holloway, J. Sykes, A. Atkinson "Sodium silicate-based alkali activated slag mortars. Part II The retarding effect of additions of sodium chloride or malic acid" *Cement & Concrete Research* 30(2000)1375-1379.
8. Frank Collins, J. G. Sanjayan "Effects of ultra fine materials on workability and strength of concrete containing alkali activated slag as the binder" *Cement & Concrete Research* 29 (1999) 459-462.
9. Frank Collins, J. G. Sanjayan "Cracking tendency of alkali activated slag concrete subjected to restrained shrinkage" *Cement & Concrete Research* 30(2000)791-798.
10. Frank Collins, J. G. Sanjayan "Strength and shrinkage properties of alkali activated slag concrete containing porous coarse aggregate" *Cement & Concrete Research* 29 (1999) 607-610.
11. T. Bakharev, J. G. Sanjayan, Y. Cheng "Resistance of alkali activated slag concrete to carbonation" *Cement & Concrete Research* 31 (2001) 1277-1283.
12. Vladimir Zivica "Effect of type and dosage of alkaline activator and temperature on the properties of alkali activated slag mixtures" *Construction & Building Materials* 2006. www.elsevier.com.
13. T. Bakharev, J. G. Sanjayan, Y. Cheng "Effect of admixtures on properties of alkali activated slag concrete" *Cement & Concrete Research* 30 (2000) 1367-1374.
14. Frank Collins, J. G. Sanjayan "Workability and mechanical properties of alkali activated slag concrete" *Cement & Concrete Research* 29 (1999) 455-458.
15. J. I. Escalante Garcia, A.V. Gorokhovskiy "Effect of geothermal waste on strength and microstructure of alkali activated slag cement mortars." *Cement & Concrete Research* 33 (2003) 1567-1574.
16. Li. Yongde, Sun Yao "Preliminary study on combined alkali activated slag paste materials". *Cement & Concrete Research* 30 (2000) 963-966.
17. Frank Collins, J. G. Sanjayan "Strength and shrinkage properties of alkali activated slag concrete placed in to large column" *Cement & Concrete Research* 29 (1999) 659-666.
18. I. Lecomte, C. Henrist, M. Liegeois "Micro structural comparison between geopolymers, alkali activated slag cement and Portland cement" *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 3789-3797.
19. J. Schneider, M. A. Cincitto, H. Panepucci "29Si and 27Al high resolution NMR characterization of calcium silicate hydrate phases in activated blast furnace slag pastes" *Cement & Concrete Research* 31 (2001) 993-1001.
20. F. Puertas, A. Fernandez-Jimenez "Pore solution in alkali activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate" *Cement & Concrete Research* 34 (2004) 139-148.
21. Caijun Shi, J. A. Stegemann "Acid corrosion resistance of different cementing materials" *Cement & Concrete Research* 30 (2000) 803-808.
22. Wieslaw Kurdowski "The protective layer and decalcification of C-S-H in the mechanism of chloride corrosion of cement paste" *Cement & Concrete Research* 34 (2004) 1555-1559.
23. Wang Fu-sheng, Sun Rui-lian "Study on modification of high strength slag cement material" *Cement & Concrete Research* 35 (2005) 1344-1348.
24. T. Bakharev, J. G. Sanjayan, Y. Cheng "Alkali activation of Australian slag cements" *Cement & Concrete Research* 29 (1999) 113-120.
25. Frank Collins, J. G. Sanjayan "Effect of pore size distribution on drying shrinkage of alkali activated slag concrete" *Cement & Concrete Research* 30 (2000) 1401-1406.
26. A. R. Brough, A. Atkinson "Automated identification of the aggregate-paste interfacial transition zone in mortars of silica sand with Portland or alkali activated slag cement paste" *Cement & Concrete Research* 30 (2000) 849-854.
27. Z. Yunsheng, Sun Wei, Chen Lin "Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer" *Cement & Concrete Research* 2006.
28. Jan Deja "Immobilization of Cr⁶⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ in alkali activated slag binders" *Cement & Concrete Research* 32(2002) 1971-1979.

