المحاضرة الخامسة

# الإسمنت البورتلاندي

## لمحة تاريخية:

تعود كلمة "إسمنت" إلى الرومان حيث أطلقوا تسمية "Opus Caementitum" على تقنية البناء المأخوذة عن الإغريق والتي تُعرف بالجدران الصب (مكسرات حجارة مع الكلس الحي كمادة رابطة) وهي تقنية سبقت البيتون المعاصر.

انطلاقاً من كلمة Caementitum جاءت كلمة Cement بالانكليزية.

حصل التحول في مفهوم هذه الكلمة عندما سجل الانكليزي James Parker أثناء سعيه لإنتاج مادة رابطة مائية براءة اختراع عام 1796 تحت اسم الاسمنت الرومانيRoman Cement وانطلاقاً من هذا التاريخ أصبحت كلمة إسمنت تدل على المادة الرابطة المائية وليس على مسحوق الحجر والقرميد. تُعتبر سنة 1824 عام ميلاد الإسمنت البورتلاندي والذي سُمي بهذا الاسم تيمناً بالأحجار الأوليتية لجزيرة بورتلاند. انتشرت صناعة الإسمنت لاحقاً بسرعة في أوروبا وأُسس أول مصنع في فرنسا وألمانيا عام 1850 وفي الولايات المتحدة عام 1870 وفي سورية عام 1933 (معمل دمر).

### 5-1 مدخل:

يُعرف الإسمنت بأنه مادة رابطة هيدروليكية تتألف من سيليكات الكالسيوم وألومينات الكالسيوم وبعض المواد الأخرى يمكنها أن ترتبط مع نفسها أو تربط أجساماً صلبة أخرى لتشكيل كتلة متماسكة صلبة نتيجة تفاعلها مع الماء، لذلك دعيت مادة رابط هيدروليكية أي مائية لأن التصلب لايحصل إلا في وسط مائي أو بوجود الكمية الكافية من الماء.

### 5-2 المواد الأولية لصناعة الإسمنت:

**1- الأحجار الكلسية** الموجودة في الطبيعة والتي تحوي نسبة مرتفعة من كربونات الكالسيوم وهي المصدر الرئيسي لأكسيد الكالسيوم اللازم لصناعة الإسمنت. وبعض المكامن تتجاوز فيها نسبة كربونات الكالسيوم 90% وغالباً تحوي شوائب متنوعة مثل مركبات المغنيزيوم والحديد والألمنيوم والكبريت. بعض أنواع الشوائب يكون ضاراً ويجب تحديد نسبته في الأحجار الكلسية قبل الاستخدام، فمثلاً وجود المغنيزيوم بنسبة تزيد عن 5% تجعل الأحجار الكلسية غير مناسبة للاستعمال، ووجود مركبات كبريتية مثل كبريت الحديد بنسبة أكبر من 4% أو كبريتات الكالسيوم بنسبة أكبر من 3% يكون ضاراً بسبب تشكل $SO_2$ عند عملية الحرق في الفرن ولهذا الغاز تأثير مخرب ومخرش.

**2- الغضار** وهو من المواد الموجودة في الطبيعة وهو مصدر السيليكا وأكسيد الحديد وأكسيد الألمنيوم وهي الأكاسيد اللازمة لصناعة الإسمنت بتفاعلها مع أكسيد الكالسيوم. يجب أن يحوي الغضار نسبة من السيليكا لاتقل عن 65% – 55 وألا يقل مجموع أكاسيد الحديد والألمنيوم عن ( 0.40 – 0.33) من كمية السيليكا. تنتج المركبات المسؤولة عن تصلب وتماسك الإسمنت من تفاعل أكسيد الكالسيوم مع السيليكا، بينما يكون دور المركبات الأخرى الناتجة عن تفاعل أكسيد الكالسيوم مع أكسيد الألمنيوم وأكسيد الحديد ثانوياً في عملية التصلب واكتساب المقاومة العالية للإسمنت، مع ذلك فإن وجود أكاسيد الألمنيوم والحديد ضروري في عملية التصنيع لأن تفاعل

السيليكا مع أكسيد الكالسيوم صعب ويحتاج إلى حرارة عالية جداً، إن وجود أكاسيد الألمنيوم والحديد يساعد على تشكيل مزيج منصهر جزئياً بتفاعلها مع أكسيد الكالسيوم وهذا يسمح بتفاعل السيليكا مع أكسيد الكالسيوم بدرجة حرارة الفرن.

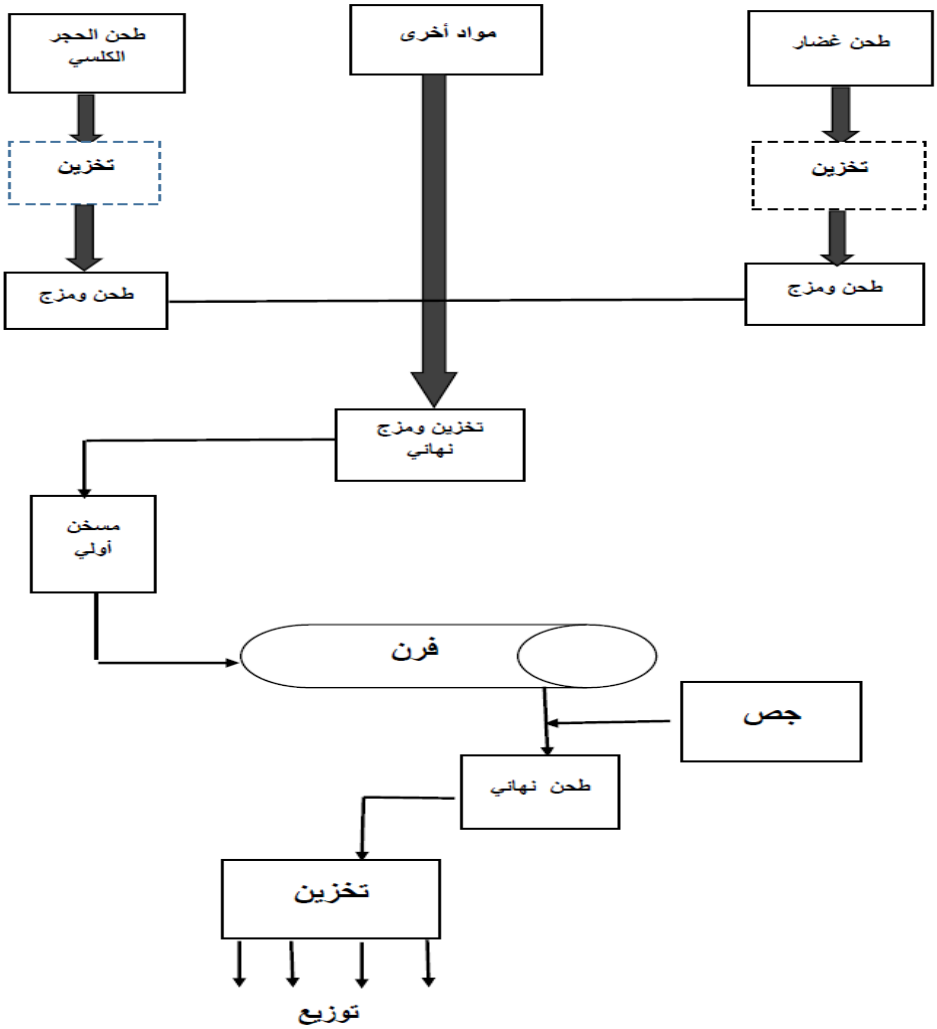
**3- المواد المساعدة** وهي المواد اللازم إضافتها إلى مزيج الأحجار الكلسية والغضار لتصحيح النسب وفق القيم المقبولة، فإذا كان الغضار فقيراً بالألمنيوم يُضاف بعض البوكسيت $Al_2O_3$ لرفع نسبة الألمنيوم، وإذا كان الغضار فقيراً بالحديد تُضاف أكاسيد الحديد، وإذا كان الغضار فقيراً بالسيليكا تُضاف الكمية المناسبة من السيليكا حتى تصبح هذه المواد ضمن المجال المناسب.

تُطحن المواد الأولية لتصبح ناعمة بالقدر الكافي لضمان إتمام التفاعلات اللازمة في الفرن، إذا لم يكن الطحن كافياً وكانت المواد الأولية خشنة وكبيرة الحجم فلا يحصل التفاعل التام المطلوب في الفرن، بل يحصل تفاعل جزئي على سطح الحبيبات عند تلامسها بينما يبقى الجزء الداخلي منها دون تفاعل وهذا ينعكس سلباً على صفات الإسمنت الناتج. فكلما زادت نعومة المواد الأولية كان الإسمنت الناتج أفضل، لكن الطحن الزائد يعني كلفة إضافية وهنا يجب إجراء موازنة بين مدى الطحن وانعكاسه على صفات الإسمنت للوصول إلى تحديد النعومة المثلى المقبولة.

### 3-5 صناعة الإسمنت البورتلاندي:

إن مبدأ عملية التصنيع هو تسخين المواد الأولية بعد طحنها في أفران دوارة لدرجة حرارة عالية تصل إلى الدرجة $1450C^{\circ}$ حيث تتفكك المواد الأولية ثم تتفاعل مع بعضها لتتشكل مركبات جديدة بشكل حبيبات صلبة قاتمة تدعى الكلينكر (Clinker). يُطحن الكلينكر بعد إضافة كمية قليلة من الجص فينتج الإسمنت البورتلاندي. تتألف المواد الأولية كما ذكرنا سابقاً من الأحجار الكلسية ومكونها الرئيسي هو كربونات الكالسيوم ومن الغضار ومكوناته الأساسية أكاسيد السيليكون والألمنيوم والحديد. يتم اختيار موقع المصنع عادة بالقرب من المكامن الطبيعية للمواد الأولية، تُطحن المواد الأولية كل على حدى ثم تُمزج بالنسبة المطلوبة بعد تحديد التركيب الكيميائي لها وإذا لم يكن تركيبها وفق النسبة المطلوبة فيتم تعديله بإضافة مواد أخرى ثم تدخل المواد إلى الفرن الدوار حيث تتم التفاعلات المؤدية إلى تشكل الكلينكر. يوضح المخطط (1-5) مراحل صناعة الإسمنت.

كانت معظم معامل الإسمنت تستعمل قديماً الطريقة الرطبة وذلك بإضافة الماء إلى المواد الأولية المطحونة للحصول على عجينة أكثر تجانساً وللتقليل من التلوث بالغبار، لكن هذه الطريقة تراجعت بسبب الكلفة الزائدة للطاقة الإضافية اللازمة لتبخير الماء المضاف وارتفاع أسعار الوقود واتجهت معظم المصانع إلى الطريقة الجافة. ومن التعديلات التي طرأت على صناعة الإسمنت استخدام الغازات الساخنة الخارجة من الفرن في تسخين المواد الأولية قبل أن تدخل إلى الفرن والهدف من ذلك هو توفير الطاقة اللازمة للتصنيع إذ تبلغ كلفة حرق المواد 40-60% من الكلفة الإجمالية لصناعة الإسمنت.




الشكل (1-5): مراحل العمل في صناعة الإسمنت

## 5-4 إنتاج كلينكر الإسمنت البورتلاندي:

تمر صناعة الإسمنت البورتلاندي عبر عدة مراحل:

- استخراج المواد الخام
- تهيئة المواد الخام
- تحضير الخليط الخام (خليط جاف – خليط نصف جاف – طين خام)
- حرق الكلينكر (طريقة جافة – طريقة نصف جافة – طريقة رطبة)
- تبريد الكلينكر
- طحن إلى إسمنت
- تعبئة وشحن

## 5-5 المواد الخام اللازمة لصناعة الإسمنت البورتلاندي:

يتألف كلينكر الإسمنت البورتلاندي بشكل رئيسي من الأكاسيد الرئيسة التالية:

$CaO = 63 – 70\%$ $\phi=66.5\%$

$SiO_2 = 19 – 24\%$ $\phi= 21.5\%$

$Al_2O_3 = 3 – 7\%$ $\phi= 5.5\%$

$Fe_2O_3 = 1 – 5\%$ $\phi= 2.5\%$

هذه الأكاسيد لاتوجد بالنسب المطلوبة في فلز أرضي واحد، لذا يصبح من الضروري اختيار خليط خام معين يؤمن الأكاسيد المذكورة بالنسب المطلوبة.

يتألف الخليط الخام عادة من مكونين أساسيين: ١- مكون كلسي ٢- مكون غضاري

في معظم الأحيان يصعب تأمين الخليط الخام بالتركيب المطلوب من المكونين الأساسيين، فتضاف مواد لضبط التركيب الكيميائي للخليط الخام، هذه المواد تدعى بالمواد المصححة.

- **المكون الكلسي:**

يُستخدم المكون الكلسي لتأمين CaO بالنسب المطلوبة في الخليط الخام، لإنتاج كلينكر بالتركيب المذكور أعلاه يجب أن تتراوح نسبة $CaCO_3$ في الخليط الخام: $CaCO_3$=(75-79%). لتأمين CaO في الخليط الخام يُستخدم في صناعة الإسمنت:

- الحجر الكلسي - الحوار - المارل (الطين الجيري)

- **المكون الغضاري:**

يُستخدم كمادة خام لتأمين الأكاسيد الرئيسة الثلاث $Fe_2O_3$، $Al_2O_3$، $SiO_2$ في الكلينكر، ونسبته في الخليط الخام الإسمنتي تقع ضمن المجال 21-25%.

بشكل عام يتألف الخليط الخام من:

$CaCO_3 = 75 – 79\%$ غضار =21 - 25%

يتوفر هذا المزيج طبيعياً في مادة المارل. لذا يُفضل استخدام المارل في صناعة الإسمنت.

- **المواد المصححة:**

في أغلب الأحيان يصعب تأمين نسب الأكاسيد الرئيسة $Fe_2O_3$، $SiO_2$ المطلوبة في الخليط الخام المنتج من المكون الكلسي والمكون الغضاري، في هذه الحالة وبهدف ضبط التركيب الكيميائي تُضاف مواد مصححة مثل الرمل الكوارتزي وبيريت الحديد.

**5-6 معايير المواد الأولية:**

حتى تتم التفاعلات الكيميائية المطلوبة وفق ماهو مخطط لها يجب أن تُحلل المواد الأولية الجاهزة للدخول إلى الفرن لتحديد كمية كل مادة والتأكد من أنها موجودة بنسبة مقبولة، فإذا كانت نسبة الأحجار الكلسية عالية فإن قسماً منها يتفاعل مع الغضار ويبقى قسم آخر غير متفاعل وهذا يسبب مشكلة كبيرة للإسمنت هي قابليته للانتفاخ أثناء عملية التصلب، وإذا كانت نسبة الأحجار الكلسية منخفضة فلا تتشكل كمية كافية من المواد الرابطة المسؤولة عن إكساب الإسمنت المتصلب مقاومة عالية. وهكذا نجد ضرورة تحديد نسب وكميات المواد الأولية

الداخلة إلى الفرن، ويتم هذا العمل باستمرار في معامل الإسمنت من خلال غرفة التحكم التي تصلها باستمرار نتائج التحليل الكيميائي فتقوم بتصحيح النسب باستخدام برنامج خاص على الحاسوب يعطي الأوامر بفتح أو إغلاق البوابات التي تدخل منها المواد الأولية إلى صومعة المزج بحيث يحقق التعديل المناسب على كميات المواد الأولية قبل دخولها إلى الفرن.إن هذه العملية هامة جداً في نجاح التصنيع وفي تحقيق استقرار مواصفات الإسمنت الناتج. ولضبط نسب المواد الأولية يجب أن تقع نسب المواد إلى بعضها في مجال محدد وفق معايير أو عوامل محددة، وأهم هذه المعايير:

**1- عامل الإشباع الكلسي** (L.S.F) وهو النسبة بين أكسيد الكالسيوم إلى الأكاسيد الأخرى بعد ضربها بأرقام ثابتة وفق العلاقة التالية:

$$L.S.F = \frac{CaO}{2.8(SiO_2)+1.18(Al_2O_3)+0.65(Fe_2O_3)}$$

أما باستعمال الإسمنت فإن قيمة البسط تتغير بسبب إضافة الجص إلى الكلينكر وتصبح قيمة البسط في العلاقة السابقة: $(CaO) - 0.7\ (SO_3)$، يجب أن يكون عامل الإشباع الكلسي في المجال (1.02 – 0.66)

**2- عامل السيليكا** (SR) وهو نسبة السيليكا إلى مجموع أكاسيد الحديد والألمنيوم ويُعطى بالعلاقة:

$$SR = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

والمجال المقبول لعامل السيليكا هو: (3 - 2)

**3- العامل الألومينى** (AR) وهو النسبة بين أكسيد الألمنيوم وأكسيد الحديد ويعطى بالعلاقة:

$$AR = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

يجب ألا يقل العامل الألومينى للإسمنت البورتلاندي العادي عن 0.66

تهتم المعايير والعوامل السابقة بنسب المواد الرئيسية في المواد الأولية ولاتتعرض للشوائب، بعض الشوائب ليس لها تأثير على مواصفات الإسمنت الناتج وبعضها الآخر له تأثير سيء. فوجود الفوسفور في المواد الأولية بنسبة تزيد عن 0.3% يؤدي إلى جعل أحد مكونات الكلينكر وهو سيليكات ثنائية الكالسيوم أكثر استقراراً ويحول ذلك دون تحولها إلى سيليكات ثلاثية الكالسيوم وهي المادة الأهم في الإسمنت. ومن ناحية أخرى إذا وُجد الرصاص في المواد الأولية بنسبة أكبر من 0.1% فهذا يؤخر عملية تصلب الإسمنت، وتقوم مركبات الفلور بدور مشابه للرصاص إذا كانت نسبتها أكبر من 0.2%.

## 5-7 مراحل صناعة الإسمنت:

تتضمن صناعة الإسمنت المراحل التسلسلية التالية:

### ◄ تحضير المواد الأولية:

إن حجم حبيبات المواد الأولية له تأثير كبير على التفاعلات الكيميائية التي تجري داخل الفرن، فمثلاً إذا كان حجم هذه الحبيبات كبيراً فإن التفاعلات لاتتم بشكل كامل خلال المدة التي تقضيها المواد في الفرن. ولذلك يجب سحق المواد الأولية وطحنها إلى درجة نعومة محددة قبل أن تمزج مع بعضها، حيث يتم المزج بالطريقة الجافة أو بالطريقة الرطبة، والفرق بين الطريقتين: أنه في الحالة الأولى تجري العمليات السابقة الذكر (التكسير، الطحن، الخلط) وتدخل المواد إلى الفرن وهي بالحالة الجافة، أما في الطريقة الرطبة فيتم خلط المواد الأولية وطحنها مع الماء بنسب تتراوح بين %(40-25) وذلك بهدف تسهيل عمليات الطحن والحصول على خليطة متجانسة وتُقدم بهذا الشكل إلى فرن الحرق. من المعلوم أن الطريقة الجافة توفر جزءاً ليس بالقليل من الوقود اللازم لحرق الكلينكر في الفرن، إذ أنه في الطريقة الرطبة يتم صرف طاقة حرارية زائدة لتبخير الماء الزائد، لكن الإسمنت المنتج بالطريقة الرطبة يكون عادة أكثر تجانساً وذا تركيب كيميائي ثابت.

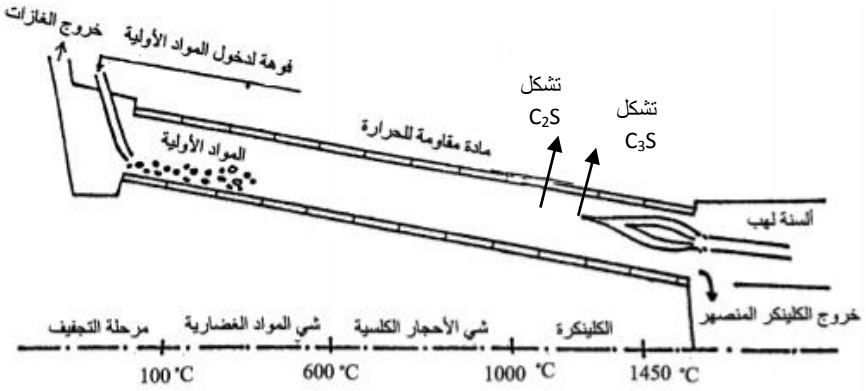
قبل إدخال المواد الأولية إلى الفرن يجب التأكد من العوامل التالية في الخليط:

- أن تكون نسب المواد الأولية صحيحة
- أن تكون المواد مطحونة إلى درجة كافية من النعومة
- أن يكون مزج المواد كافياً ليعطي خليطة متجانسة

### ◄ مرحلة الحرق:

تتم في أفران خاصة دوارة ذات شكل أسطواني قطرها 4-8m وطولها يصل حتى 180m في الطريقة الرطبة، أما في الطريقة الجافة وباستعمال المسخنات الأولية فيبلغ طوله 60-80m على الأغلب. يكون الفرن مصنوعاً من الفولاذ المبطن من الداخل بطبقة من الآجر المقاوم للحرارة لحماية الفولاذ من الانصهار، يبقى العمل في الفرن مستمراً ليلاً نهاراً دون توقف حتى تخرب طبقة الآجر نتيجة الحرارة العالية والاحتكاك المستمر مع المواد الأولية وقد يستغرق ذلك نحو السنة فيوقف الفرن عن العمل ريثما يتم استبدال طبقة الآجر بطبقة جديدة، وقد تزيد استطاعة هذه الأفران عن 5000 t/day. يميل محور الفرن بضع درجات على الأفق وتدخل المواد الأولية من طرفه العلوي وتنتقل هبوطاً في الفرن بسبب حركته الدورانية حول محوره بمعدل (3-1) دورة/دقيقة، وتصل المواد إلى الطرف الآخر من الفرن بعد (1.5-1) ساعة بالطريقة الجافة، و (2.5-2) ساعة بالطريقة الرطبة.

يتم تسخين الفرن من الطرف السفلي باستعمال الوقود السائل أو الغاز الطبيعي أو الفحم الحجري، وتنتقل الغازات الساخنة صعوداً في الفرن وتلامس المواد الأولية فتسخنها وتنطلق من الطرف العلوي. وعلى ذلك يمكن تقسيم الفرن إلى أربع مناطق اعتماداً على التغيرات الكيميائية والفيزيائية التي تحصل في المواد الأولية كما هو موضح في الشكل رقم (2-5).




الشكل (2-5): مراحل الحرق في الفرن

1- منطقة نزع الماء (التجفيف): وفيها يتم نزع الماء الحر المرافق للمواد الأولية والماء المرتبط فيزيائياً وتصل درجة الحرارة إلى $100C^{\circ}$.

2- منطقة شي المواد الغضارية: وتصل درجة الحرارة حتى $600C^{\circ}$ حيث يتم نزع الماء المرتبط كيميائياً بالبلورات، ويتحول الغضار إلى الأكاسيد المكونة له حسب المعادلة:

مواد غضارية $\xrightarrow{100\text{-}600C^{\circ}}$ أكاسيد الغضار: $SiO_2$، $Al_2O_3$، $Fe_2O_3$

هذه الأكاسيد ذوات قدرة على التفاعل مع أكسيد الكالسيوم CaO وهي شرهة له، وتبدأ هذه العملية عندما تتجاوز درجة الحرارة $550C^{\circ}$ أي عندما يتحرر أكسيد الكالسيوم.

3- مرحلة تفكيك الأحجار الكلسية (التكليس): وهذه العملية تتم بالبداية ببطء. أما التحرر الكامل (التحطم الكامل للحجر الكلسي) فتتم ضمن المجال الحراري $C^{\circ}$(900-1000).

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

4- منطقة تشكيل الكلينكر: وفيها ترتفع درجة الحرارة إلى أعلى حد لها وتصل حتى $1450C^{\circ}$ وتتفاعل الأكاسيد مع بعضها، إذ تتشكل أولاً ألومينات وحديدات الكالسيوم وينصهر جزء منها بحدود (20-30%) ابتداءً من الدرجة $1350\ C^{\circ}$ وهذا مهم جداً لإتمام بقية التفاعلات بين السيليكا وأكسيد الكالسيوم لتكوين أنواع من سيليكات الكالسيوم المطلوب وجودها كجزء أساسي وكبير من الكلينكر.

$$CaO + \begin{cases} SiO_2 \\ Al_2O_3 \\ Fe_2O_3 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} 2CaO.SiO_2 = C_2S \\ 3CaO.Al_2O_3 = C_3A \\ 4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3 = C_4AF \end{cases}$$

$$CaO + 2CaO.SiO_2 \xrightarrow{1300\text{-}1450C^\circ} 3CaO.SiO_2 = C_3S$$

5- منطقة التبريد: وهي المنطقة النهائية في أسفل الفرن التي يمر منها الكلينكر أثناء خروجه من الفرن. إن خروج الكلينكر الساخن إلى درجة تفوق $1400C^\circ$ يشكل مشاكل عملية وفنية يجب التغلب عليها، فإذا بقي الكلينكر ساخناً وتُرك ليبرد ببطء فإن قسماً من مكوناته يتفكك تدريجياً وهذا يؤثر سلباً على صفات الإسمنت الناتج، ومن ناحية أخرى فإن التعامل مع الكلينكر الساخن جداً يكون صعباً بعد خروجه من الفرن، لذلك يجب تخفيض درجة حرارة الكلينكر أثناء خروجه من الفرن وذلك بإمرار تيار هواء بارد يخفض درجة حرارة الكلينكر إلى نحو $800\text{-}900C^\circ$.

◄ **العمليات النهائية:**

تُطحن حبات الكليلنكر بعد إضافة الجص إليها بنسبة نحو 3% في مطاحن دوارة ذات كرات فولاذية. المطاحن هي اسطوانات فولاذية تدور حول محورها فتصدم الكرات الفولاذية حبات الكلينكر فتسحقها وتحولها إلى مسحوق ناعم ويترافق ذلك مع ازدياد المساحة السطحية لواحدة الوزن من الإسمنت، ويستمر الطحن حتى الوصول إلى مساحة سطحية كبيرة تبلغ $(3000\text{-}3500)Cm^2/g$. أثناء طحن الإسمنت يجب التأكد فيما إذا وصل الإسمنت إلى درجة كافية من النعومة، بحيث إذا مُرر الإسمنت المطحون على منخل ذي فتحة 0.08 mm فيجب ألا يتجاوز المحجوز على المنخل أكثر من 13% أو أن يكون السطح النوعي للإسمنت مساوياً أو يزيد $3000cm^2/g$.

بعد انتهاء عملية الطحن يُخزن الإسمنت في صوامع خاصة تدعى "Silos" ويُحرك الإسمنت ضمن الصومعة بواسطة الهواء المضغوط لضمان التجانس. ثم يُعبأ بأكياس سعة $50 \pm 1Kg$ ويُسجل على الأكياس اسم المعمل ونوع الإسمنت وتاريخ الإنتاج ومدة الصلاحية وتُخزن الأكياس بعيداً عن الرطوبة.

بينت التجارب أن الإسمنت العادي وفي شروط الحفظ الطبيعية يفقد بعد مرور ثلاثة أشهر بحدود 20% من مقاومته، وبعد ستة أشهر يفقد بحدود 30%، وبعد سنة يفقد بحدود 40%. ولذلك فعند استخدام مثل هذا الإسمنت يجب زيادة مدة الجبل مرتين إلى أربع مرات، مع إضافة مسرعات تصلب أو يتم تنشيط الإسمنت.

**5-8 التركيب الكيميائي للإسمنت البورتلاندي:**

يتألف الإسمنت من نحو 97% كلينكر والباقي هو الجص، ويتألف الكلينكر من أربعة مكونات رئيسة تنتج من تفاعل الأكاسيد الرئيسة مع بعضها وهي $CaO$ و $SiO_2$ و $Al_2O_3$ و $Fe_2O_3$ بالإضافة إلى مواد أخرى موجودة بنسب ضئيلة تعد شوائباً مثل أكاسيد المغنيزيوم والصوديوم والبوتاسيوم والمنغنيز.

مكونات الكلينكر الأربعة هي: سيليكات ثلاثية الكالسيوم $Ca_3SiO_5$ وسيليكات ثنائية الكالسيوم $Ca_2SiO_4$ وألومينات ثلاثية الكالسيوم $Ca_3Al_2O_6$ وألومينات وحديدات رباعية الكالسيوم $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$.

توجد هذه المواد بنسب مختلفة وتتغير النسب باختلاف معايير المواد الأولية وباختلاف درجة حرارة الحرق ومدة بقاء المواد في الفرن. يبين الجدول (1-5) مكونات الإسمنت البورتلاندي العادي والنسب الوزنية المئوية التقريبية لها.

| اسم المادة | صيغتها الكيميائية | الرمز الخاص | النسبة الوزنية % |
|---|---|---|---|
| **سيليكات ثلاثية الكالسيوم (أليت)** | $Ca_3SiO_5$ | $C_3S$ | 50 |
| **سيليكات ثنائية الكالسيوم (بيليت)** | $Ca_2SiO_4$ | $C_2S$ | 25 |
| **ألومينات ثلاثية الكالسيوم (ألومينات)** | $Ca_3Al_2O_6$ | $C_3A$ | 12 |
| **ألومينات وحديدات رباعية الكالسيوم (فيريت ألومينات)** | $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$ | $C_4AF$ | 8 |
| **كبريتات الكالسيوم المائية (الجص)** | $CaSO_4.2H_2O$ | $C\bar{S}H_2$ | 3 |
| **مواد أخرى وشوائب** | - | - | 2 |

الجدول (1-5): التركيب الكيميائي للإسمنت البورتلاندي العادي

بهدف تبسيط صيغ أطوار الكلينكر يُرمز في كيمياء الإسمنت إلى الأكاسيد بالأحرف الأولى وذلك على النحو التالي:

| الأكسيد | CaO | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | MgO | $SO_3$ | $Na_2O$ | $K_2O$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| الرمز | C | S | A | F | M | $\bar{S}$ | N | K | H |

الجدول (2-5): الرموز الخاصة بكيمياء الإسمنت

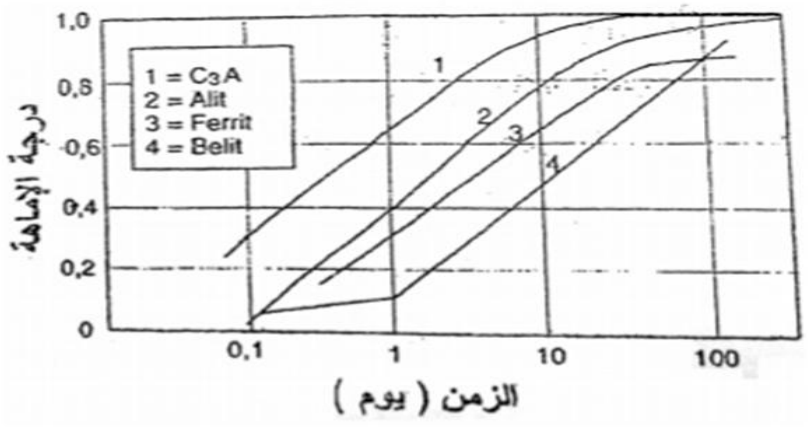
## 5-9 الصفات العامة لمكونات الإسمنت:

تعود عملية تصلب الإسمنت بعد مزجه بالماء إلى تفاعل كل مكون من مكونات الإسمنت الرئيسة الأربعة مع الماء، هذه التفاعلات تدعى تفاعلات الإماهة وهي تختلف من مكون لآخر فبعضها يكون سريعاً وبعضها يكون بطيئاً وبعضها يعطي نواتج لها دور كبير في تماسك وصلابة الحجر الإسمنتي وبعضها يعطي نواتج لها دور ثانوي في التماسك والصلابة، وبعضها ينشر حرارة كبيرة عندما يتفاعل مع الماء وبعضها يعطي حرارة أقل. لذلك يمكن القول إن صفات الإسمنت العامة ستختلف باختلاف نسب المكونات الداخلة في تركيبه، ومعرفة هذه النسب تمكننا من التنبؤ بالصفات العامة لصنف معين من أصناف الإسمنت.

## 5-10-1 سرعة التفاعل مع الماء (تفاعلات الإماهة):

تتفاعل مكونات الإسمنت مع الماء بسرعات مختلفة فأسرعها تفاعلاً مع الماء $C_3A$ يليه $C_3S$ و$C4AF$ ثم $C2S$ الذي يتفاعل ببطء مع الماء. أما عندما توجد هذه المواد مع بعضها في الإسمنت وبوجود الجص فإن الجص يبطئ تفاعل $C_3A$ و $C_4AF$.

يوضح الشكل (3-5) الكميات النسبية المتفاعلة من كل مادة بدلالة الزمن منذ لحظة مزج الإسمنت مع الماء، فالتفاعلات مع الماء تبدأ سريعة ثم تتباطأ مع الزمن حتى ينتهي التفاعل بعد أشهر، بعد نحو ثلاثة أيام يتفاعل معظم $C_3A$، ويتفاعل نحو نصف كمية $C_3S$، وكمية أقل من النصف من $C_4AF$، وكمية قليلة جداً من $C_2S$.




الشكل (3-5): تغير درجة الإماهة لمكونات الإسمنت بدلالة الزمن

### 5-10-2 الحرارة المنتشرة من تفاعلات الإماهة

عندما يتفاعل أي مكون من مكونات الإسمنت مع الماء تنتشر حرارة إلى الوسط الخارجي، أي أن $\Delta H$ لها قيمة سالبة لكن قيمتها العددية تختلف من مكون إلى آخر، وفي الإسمنت يُعبَر عن حرارة الإماهة بكمية الحرارة المنتشرة عندما يتفاعل غرام واحد من الإسمنت (أو من مكون من مكوناته) مع الماء تفاعلاً تاماً.

تنتشر معظم كمية الحرارة في الأيام الأولى من بدء التفاعل مع الماء لأن التفاعلات تكون أسرع في الأيام الأولى ثم يتناقص معدل انتشار الحرارة مع مرور الزمن وحتى انتهاء التفاعل. إن انتشار كمية كبيرة من الحرارة في المراحل الأولى من تصلب الإسمنت يؤدي إلى حصول تشققات بعد التصلب تدعى بالتشقق الحراري، ويظهر ذلك في الكتل الإسمنتية الكبيرة نتيجة التفاوت في درجات الحرارة بين مركز الكتلة وسطحها، فإذا انتشرت كمية كبيرة من الحرارة في جوف الكتلة الخرسانية كبيرة الأبعاد فإن الحرارة تتراكم في داخل الكتلة وترتفع درجة حرارتها بينما يبرد السطح نتيجة تماسه مع الهواء ويتم التصلب مع وجود الفارق في درجات الحرارة وعندما ينتهي التفاعل وتبرد المناطق الداخلية من الخرسانة فإنها تتقلص مما يؤدي إلى ظهور التشققات الحرارية.

عند تفاعل الإسمنت مع الماء ينشر $C_3A$ أكبر كمية من الحرارة يليه $C_3S$ ثم $C_4AF$ وأخيراً $C_2S$ يبين الجدول التالي كمية الحرارة المنتشرة لكل مكون من مكونات الإسمنت مقدراً بالجول لكل غرام من المادة.

الجدول (3-5) حرارة إماهة مكونات الإسمنت

| المركب | حرارة الإماهة j/g |
|---|---|
| $C_3A$ | 1160 |
| $C_3S$ | 490 |
| $C_4AF$ | 460 |
| $C_2S$ | 225 |

لحساب كمية الحرارة الكلية المنتشرة من تفاعل 100 g من الإسمنت تفاعلاً تاماً يجب معرفة النسب المئوية الوزنية لكل مكون من مكوناته ثم التعويض في العلاقة التالية علماً أن الزمن اللازم لانتهاء التفاعل يصل إلى نحو سنة.

$$\Delta H = 490(C_3S) + 225(C_2S) + 1160(C_3A) + 460(C_4AF)$$ (الكلية بعد سنة)

أما بعد ثلاثة أيام فيتفاعل نحو نصف $C_3S$ ونحو خمس $C_2S$ ومعظم $C_3A$ لذلك يجب أن تتغير قيم الأرقام الثابتة في العلاقة المذكورة أعلاه لتصبح:

$$\Delta H = 240(C_3S) + 50(C_2S) + 880(C_3A) + 290(C_4AF)$$ (بعد ٣ أيام)

مثال: ماهي كمية الحرارة المنتشرة عند إماهة 25 g من الإسمنت بعد 3 أيام ؟ أو بعد سنة ؟ للإسمنت الذي له التركيب التالي:

$$C_4AF = 10\% \ , C_3A = 10\% \ , C_2S = 15\% \ , \ C_3S = 60\%$$

ماهي النسبة المئوية لكمية الحرارة المنتشرة بعد 3 أيام ؟

1- كمية الحرارة المنتشرة بعد 3 أيام من أجل 100 g اسمنت هي:

$$\Delta H = 240(60) + 50(15) + 880(10) + 290(10) = 26850\ J$$ (بعد ٣ أيام)

كمية الحرارة المنتشرة من أجل تفاعل 25 g اسمنت بعد 3 أيام هي:

$$(26850 \times 25)/100 = 6712.5\ J$$

2- كمية الحرارة المنتشرة بعد سنة من أجل تفاعل تام لكمية 100 g اسمنت هي:

$$\Delta H = 490(60) + 225(15) + 1160(10) + 460(10) = 48975\ J$$ (الكلية بعد سنة)

كمية الحرارة المنتشرة من أجل تفاعل 25 g اسمنت تفاعلاً تاماً هي:

$$(48975 \times 25)/100 = 12243.75\ J$$

3- النسبة المئوية لكمية الحرارة المنتشرة بعد 3 أيام هي:

$$(6712.5 \times 100)/12243.75 = 54.82\ \%$$

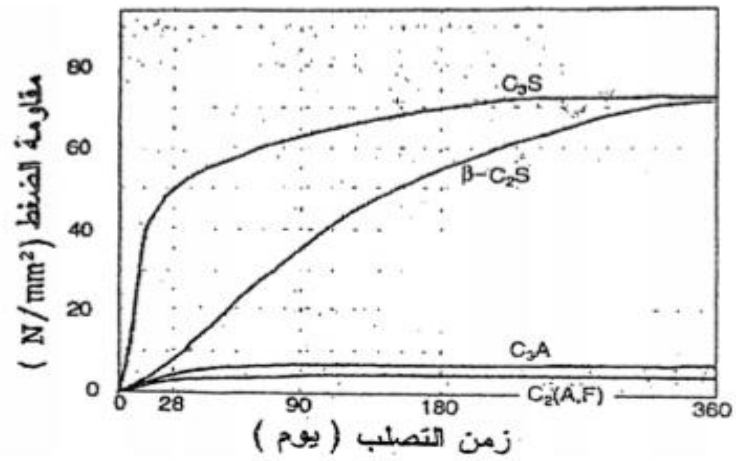
أي أن كمية الحرارة المنتشرة في الأيام الثلاثة الأولى تتجاوز نصف كمية الحرارة الكلية المنتشرة خلال سنة.

### 5-10-3 المقاومة على الضغط:

تدل قيمة "المقاومة على الضغط" على مدى قدرة تحمل عينة قياسية للضغط الخارجي المطبق عليها، وكلما كان تماسك ومتانة القطعة الإسمنتية المتصلبة كبيراً كانت أكثر قدرة على مقاومة الضغوط والقوى الخارجية المؤثرة عليها. تكسب الخرسانة الإسمنتية قوة تماسك بسبب التفاعلات الكيميائية بين مكونات الإسمنت الرئيسة والماء والتي تؤدي إلى تشكل مواد جديدة تتشابك مع بعضها مع مرور الزمن فتزداد مقاومة الخرسانة للضغط تدريجياً وحتى انتهاء التفاعل.

تُقاس عملياً قيمة المقاومة على الضغط لعينة من الخرسانة بوضعها ضمن مكبس هيدروليكي مجهز بمؤشر أو عداد رقمي يسجل قيمة القوة المطبقة على العينة كالجهاز الموضح في الشكل (4-5)، تزداد القوة تدريجياً وحتى لحظة انكسار العينة وتسجل عندها القيمة العظمى للقوة. بتقسيم القوة على سطح العينة نحصل على قيمة الضغط المطبق ويُقدر عادة إما بالكيلو غرام لكل $cm^2$ ( $Kg / cm^2$) أو بالنيوتن لكل $mm^2$ ( $N / mm^2$). تساهم مكونات الإسمنت الأربعة في اكتساب الخرسانة مقاومة على الضغط لكن بنسب متفاوتة. يبين الشكل (5-5) تطور مقاومة مكونات الإسمنت مع الزمن.

الشكل (4-5): جهاز اختبار مقاومة الإسمنت على الضغط




الشكل (5-5): تطور مقاومة مكونات الإسمنت مع الزمن

يُلاحظ من الشكل أن$C_3S$ هو المساهم الأكبر في المقاومة وأنه يبدي مقاومة عالية في الأيام الأولى (مقاومة مبكرة)، بينما $C_2S$ لايبدي مقاومة مبكرة تُذكر وتبدأ مساهمته الفعلية في المقاومة بعد نحو أسبوعين ثم تزداد مساهمته في المقاومة مع الزمن حتى تقارب مقاومته مقاومة $C_3S$. أما $C_3A$ و $C_4AF$ فمساهمتهما في المقاومة ضئيلة.