

## บทที่ 3

### ทบทวนเอกสาร

#### 3.1 ปูนซีเมนต์อลูมินาสูง

ปูนซีเมนต์อลูมินาสูงเป็นชนิดหนึ่งของปูนซีเมนต์ซึ่งถูกพัฒนาขึ้นในฝรั่งเศสเมื่อตอนต้นของศตวรรษที่ 20 เพื่อเป็นการแก้ไขปัญหาของการถูกกัดกร่อนของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์จากซัลเฟต

ปูนซีเมนต์อลูมินาสูงมีความแตกต่างอย่างมากจากปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์คือเฟสที่สำคัญในปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ ได้แก่ แคลเซียมซิลิเกต (CS, C<sub>2</sub>S) และมีปริมาณของฟอสโตรแคลเซียมอลูมิเนต (C<sub>3</sub>A) น้อยโดยมีเฟสเฟอไรท์อยู่ด้วย ส่วนในปูนซีเมนต์อลูมินาสูงจะมีเฟสโมโนแคลเซียมอลูมิเนต (CA) เป็นส่วนมากและมีเฟสแคลเซียมอลูมิโนเฟอร์ไรท์ (CAF) ในสัดส่วนรองลงมา เฟส C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> ปกติจะพบในปริมาณที่น้อยแต่มันมีความสำคัญต่อปฏิกิริยาไฮเดรชันในตอนเริ่มต้นของเฟส CA ซึ่งเป็นเฟสที่สำคัญ ตารางที่ 1 แสดงปริมาณออกไซด์และเฟสต่างๆ ในปูนซีเมนต์อลูมินาสูง ซึ่งส่วนประกอบทางเคมีของปูนซีเมนต์อลูมินาสูงที่พบ นอกจาก CA และ C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> ยังพบ CA<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>S, C<sub>2</sub>AS และ CT อีกด้วยส่วนตารางที่ 2 แสดงเปอร์เซ็นต์ของออกไซด์ต่างๆ ในปูนซีเมนต์อลูมินาสูงตามมาตรฐานอังกฤษ BS915:PART2:1972\* ซึ่งมีสัดส่วนของอลูมินาต่อปูนขาวระหว่าง 0.85-1.3

##### 3.1.1 กรรมวิธีในการผลิต

3.1.1.1. วัตถุดิบ วัตถุดิบสำคัญที่ใช้ในปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์คือ หินปูนหรือหินเชออล์ (ให้ธาตุแคลเซียม) และหินเชลหรือดินเหนียว (ให้ธาตุซิลิกอนและอลูมิเนียม) แต่วัตถุดิบสำคัญที่ใช้ในปูนซีเมนต์อลูมินาสูงคือหินปูนและบอกไซด์ (Bauxite) ซึ่งเป็นหินที่มีอลูมินาสูง

3.1.1.2. การให้ความร้อน ในกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ วัตถุดิบที่ผสมกันอย่างดีแล้วจะถูกเผาไปจนถึงจุดใกล้หลอมละลายซึ่งเรียกว่าปูนเม็ด (Clinker) แต่ในกรณีของการผลิตปูนซีเมนต์อลูมินาสูงวัตถุดิบจะถูกเผาไปจนหลอมละลายและผสมกันอย่างสมบูรณ์ กระบวนการเผาของปูนซีเมนต์อลูมินาที่กล่าวข้างต้นเป็นวิธีการผลิตของประเทศอังกฤษซึ่งก็ใช้ในประเทศอื่นๆด้วย แต่ก็มีบางประเทศที่ไม่ได้เผาแบบนี้ขึ้นอยู่กับลักษณะของวัตถุดิบนั้นๆ

\* อ้างจาก Neville, 1975

ตารางที่ 1 แสดงปริมาณของออกไซด์และเฟสต่างๆในปูนซีเมนต์อัลูมินาสูง (Barnes, 1983)

| Oxide(%) <sup>a</sup>          |                  |                                | Crystalline phase <sup>b</sup> |                                |                 |   |                    |                   |         |         |             |
|--------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|---|--------------------|-------------------|---------|---------|-------------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CA                             | C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> | CA <sub>2</sub> | A | β-C <sub>2</sub> S | C <sub>2</sub> AS | Ferrite | Wustite | Pleochroite |
| 38-45                          | 3-8              | 8-16 <sup>c</sup>              | M                              | T                              | T               | - | m                  | M                 | M       | m       | M           |
| 48-55                          | 5-7              | 1.5-3.5                        | M                              | T                              | M               | t | m                  | M                 | -       | -       | -           |
| 68-73                          | <0.5             | <0.4                           | M <sup>d</sup>                 | T                              | M               | m | -                  | -                 | -       | -       | -           |
| 78-90                          | <0.3             | <0.2                           | M                              | T                              | m <sup>e</sup>  | M | -                  | -                 | -       | -       | -           |

<sup>a</sup> CaO is the main complement to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

<sup>b</sup> t = trace , M = major phase, m = minor phase

<sup>c</sup> A significant proportion of the iron oxide is in the FeO state

<sup>d</sup> In certain cements CA is a minor phase

<sup>e</sup> In certain cements CA<sub>2</sub> is not detected

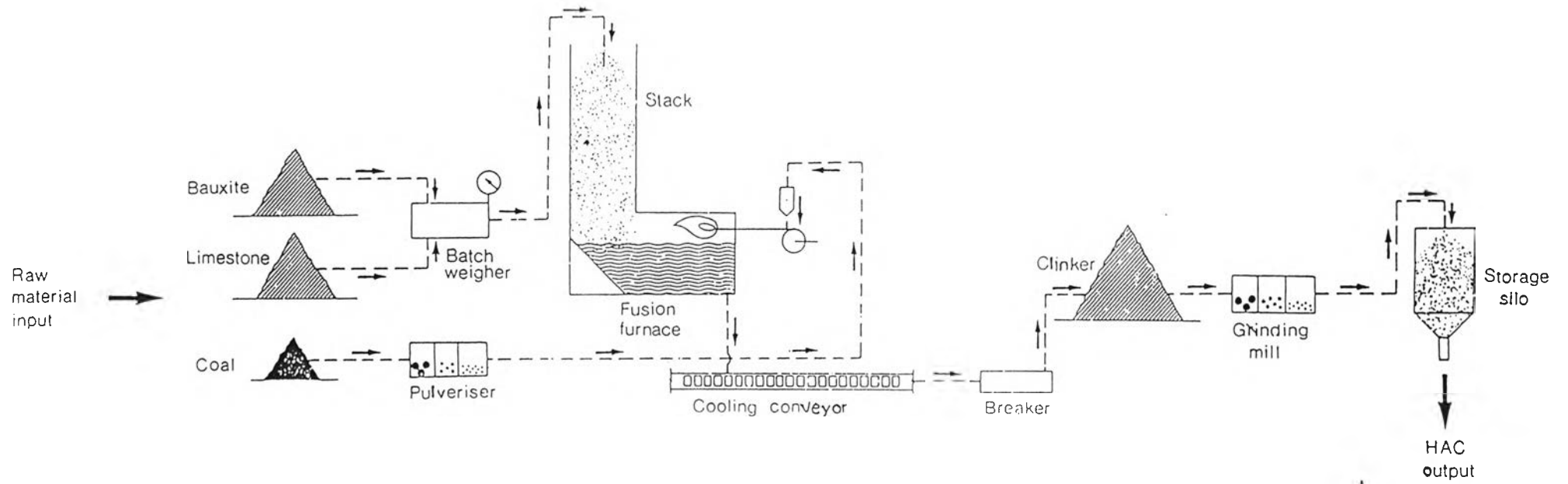
ตารางที่ 2 เปอร์เซ็นต์ออกไซด์ต่างๆในปูนซีเมนต์อัลูมินาสูงตามมาตรฐานของประเทศอังกฤษ (Neville, 1975)

| Oxide                          | Content (%) |
|--------------------------------|-------------|
| CaO                            | 35-39       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 37-41       |
| SiO <sub>2</sub>               | 3.5-5.5     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 9-12        |
| FeO                            | 4-6         |
| TiO <sub>2</sub>               | 1.5-2.5     |
| MgO                            | 1.5-1       |
| Insoluble residue              | 1           |

3.1.1.3. กระบวนการผลิต การผลิตปูนซีเมนต์อลูมินาสูงของประเทศอังกฤษ แสดงไว้ในรูปที่ 1 เตาเผาปูนเป็นรูปตัว L (L-shaped) วัตถุดิบ (บอไซด์และหินปูน) ถูกป้อนเข้าไปในเตาเผาผ่านทางปากปล่องที่อยู่ในแนวตั้งในรูปของมวลก้อนเพื่อที่จะให้ก๊าซที่ถูกเผาไหม้ผ่านไปได้อย่างอิสระ ดังนั้นวัตถุดิบละเอียดจะต้องถูกผสมกับปูนซีเมนต์และน้ำปริมาณเล็กน้อยเพื่อให้อยู่ในรูปของมวลก้อนขนาดประมาณ 100 มม. ก่อนที่จะถูกใส่เข้าไปในเตาเผา ที่ส่วนล่างของปล่องไฟวัตถุดิบจะถูกเผาโดยความร้อนจากการเผาถ่านหิน วัตถุดิบจะเกิดการคายน้ำ (Dehydrated) คายคาร์บอน (Decarbonated) และเกิดออกไซด์ของแคลเซียมและอลูมิเนียมขึ้นมา ในที่สุดมันจะหลอมละลายที่อุณหภูมิประมาณ 1600 °C และจะทำปฏิกิริยาซึ่งกันและกัน ต่อจากนั้นวัตถุดิบที่ถูกหลอมแล้วจะไหลต่อไปสู่เตาเผาส่วนที่อยู่ในแนวอนและส่งต่อไปยังสายพานซึ่งทำหน้าที่ลดอุณหภูมิของวัตถุดิบ ทำให้อุณหภูมิเป็นแผ่นราบซึ่งจะถูกทำให้แตกออกไปอยู่ในรูปของปูนเม็ด ปูนเม็ดจะถูกเก็บไว้ใน Stock Piles เพื่อให้ปูนเม็ดเย็นตัวลงอีกก่อนจะนำไปบดใน Grinding Mills ต่อไป ในกระบวนการผลิตปูนเม็ดอลูมินาสูงไม่มีวัตถุดิบเพิ่มเติมเหมือนอย่างกรณีของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ ซึ่งจะถูกเติมยิปซัมเพื่อหน่วงเวลาก่อตัวเพราะเวลาก่อตัวของปูนซีเมนต์อลูมินาสูงจะถูกควบคุมได้โดยส่วนประกอบภายในเอง คุณสมบัติของแร่บอไซด์ในหลายๆ ประเทศแสดงไว้ในตารางที่ 3 ส่วนตารางที่ 4 แสดงคุณสมบัติของส่วนประกอบภายในปูนซีเมนต์อลูมินาสูงในหลายๆ ประเทศ

ตารางที่ 3 คุณสมบัติของแร่บอไซด์ในหลายๆ ประเทศ (Neville, 1975)

| Source of Bauxite        | Percentage content |                  |                  |                                |                                |         |                  |        |
|--------------------------|--------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------|------------------|--------|
|                          | Combined water     | Loss on ignition | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO     | TiO <sub>2</sub> | MgO    |
| France                   | 5-10               | 11.5-12.5        | 3.5-6            | 45-55                          | 20-25                          | 0.5-3   | 2.5-3.5          | -      |
| Greece                   | 1-3                | 11-12.5          | 2-3.5            | 50-58                          | 25-30                          | 0.5-3   | 2.5-3.5          | -      |
| Yugoslavia               | 3-8                | 18-20            | 2-3              | 50-55                          | 20-25                          | 0.5-3   | 2.5-3.5          | -      |
| Mixed (including Sunnam) | 3.5                | 24               | 3.5              | 56                             | 14                             | -       | 2.5              | -      |
| Limestone                | 0.1-2              | 42-43.5          | 0.5-1.5          | 0.25-1                         | 0.2-0.6                        | 53-55.5 | -                | 0.25-1 |



รูปที่ 1 แสดงกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์อลูมินาสูง (Neville, 1975)

ตารางที่ 4 แสดงคุณสมบัติของส่วนประกอบภายใน HAC ในหลายๆประเทศ (Neville, 1975)

| Country of Manufacture                          | Percentage content |                                |                  |                                |       |                  |                    | Color   | Remarks |
|---|--------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|------------------|--------------------|---|---------|
|   | CaO                | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | TiO <sub>2</sub> |                    |   |         |
| United Kingdom<br>France<br>Spain<br>Yugoslavia | 35-39              | 37-41                          | 3.5-5.5          | 9                              | 6     | 1.5-2            | Very dark<br>Gray  | No additions<br>During grinding                         |         |
| Czechoslovakia                                  | 35-39              | 39-44                          | 3.5-5.5          | 9-14                           | 0-1   | 1.5-2            | Yellow-brown       | Sintered  |         |
| Germany   | 38-42              | 44-51                          | 5-8              | 0-1                            | 0.5-2 | 1-2              | Very light<br>grey | Some content<br>Of SO <sub>3</sub> and<br>Metallic iron |         |
| United States                                   | 35-39              | 37-41                          | 8-10             | 4-6                            | 4-6   | 1.5-2            | Light<br>grey      | Some GGBS<br>Added during<br>Grinding                   |         |

ระหว่างการผลิตปูนเม็ดจะทำการตรวจสอบส่วนประกอบเคมีของวัตถุดิบและผลิตภัณฑ์ที่ผลิตเสร็จอย่างต่อเนืองเพื่อจะได้ปรับสัดส่วนของวัตถุดิบให้เหมาะสมก่อน ซึ่งในบางครั้งกระบวนการผลิตจะแตกต่างจากที่กล่าวไว้ข้างต้น ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับธรรมชาติของวัตถุดิบที่ใช้ วัตถุดิบที่อ่อนเกินไป อาจเกิดการแตกได้ในขณะที่เคลื่อนผ่านลงไปในปล่อง ดังนั้นในกรณีเช่นนี้จะใช้เตาเผาแบบหมุน (Rotary Kiln) คล้ายกับการผลิตปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ วัตถุดิบจะถูกบดและผสมเข้าด้วยกันก่อนถูกป้อนเข้าไปในเตาเผาแล้วหลอมละลายผ่านไปยังส่วนล่างของเตาเผาซึ่งจะถูกดักและทำให้เย็น ต่อจากนั้นจะถูกบดไปเป็นปูนเม็ด

การผลิต HAC อีกวิธีหนึ่งเป็นการบดวัตถุดิบให้ละเอียดแล้วนำมาผสมกัน นำไปเผาที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมละลาย ก็จะสามารถผลิต CA ได้ โดยในปี 1924 Decolland\* ได้จดลิขสิทธิ์สำหรับการผลิต HAC โดยการเผาที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมละลาย (เกิด Fusion<sup>1</sup> ไม่สมบูรณ์) ในเตาเผา

\* อ้างจาก Robson, 1962

<sup>1</sup> เป็นการเผาปูนซีเมนต์ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมละลายของวัตถุดิบ

แบบหมุนซึ่งเหมือนกับที่ใช้ในปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ แต่ถ้าวัตถุดิบมีแร่เหล็กปนอยู่มากจะทำให้การเผาด้วยทำได้ยากเพราะการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิขึ้น ๆ ลง ๆ เล็กน้อยจะทำให้เกิดวงแหวน (Ring) ไปกั้นแนวการไหลตลอดเตาเผา ดังนั้นการเผาด้วยวิธีนี้มักจะได้ผลดีเมื่อใช้กับวัตถุดิบที่มีปริมาณแร่เหล็กต่ำเท่านั้น กระบวนการเผาแบบนี้จะใช้กับวัตถุดิบที่บดละเอียดแต่จะต้องใช้เวลาในการเผาที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมละลายนานขึ้นเช่น ใช้เวลา 9-11 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 900-1100 °C หรือ 6-8 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 1000-1100 °C เป็นต้น การเผาด้วยกระบวนการ Sintering<sup>2</sup> นี้จะเหมาะสมมากขึ้นถ้าวัตถุดิบมีสารจำพวกเกลือของโลหะ (Alkali Metal Salts) แคลเซียมคลอไรด์ (Calcium Chloride) แคลเซียม ฟลูออไรด์ (Calcium Fluoride) ไครโอไลต์ (Cryolite) บอเรต (Borate) และออกไซด์หรือเกลือของตะกั่วหรือโครเมียมในปริมาณเล็กน้อย

### 3.1.2 ปัจจัยที่เหมาะสมของวัตถุดิบ

#### 3.1.2.1. ปริมาณซิลิกาของวัตถุดิบ

ปริมาณซิลิกาเป็นปัจจัยที่สำคัญในการคัดเลือกชนิดของวัตถุดิบสำหรับการนำมาผลิตปูนซีเมนต์อลูมินาสูง โดยใช้อัตราส่วนอลูมินาต่อซิลิกาในการพิจารณา การที่ต้องการให้ปูนซีเมนต์อลูมินาสูงมีการแข็งตัวอย่างรวดเร็วซึ่งเป็นคุณสมบัติที่ต้องการด้านการค้า วัตถุดิบจะต้องมีอัตราส่วนอลูมินาต่อซิลิกาที่สูงเพียงพอเพื่อควบคุมให้ปูนเม็ดมีปริมาณซิลิกาไม่เกิน 6%

#### 3.1.2.2 ปริมาณเหล็กออกไซด์, โทเทเนียม, แมกนีเซียม ของวัตถุดิบ

ปริมาณเหล็กออกไซด์ในแร่บอกไซต์ทั่วไปมักไม่มีความสำคัญเท่าปริมาณซิลิกา สารประกอบเหล็กที่มีอยู่ในปูนซีเมนต์อลูมินาสูงจะทำให้การพัฒนาทำล้างช้าแม้ว่ามันจะมีหน้าที่ช่วยให้โลหะหลอมได้ง่ายในการผลิตโดยการหลอมละลายและมีส่วนในการกำหนดเวลาที่ตัวของซีเมนต์ดังนั้นสัดส่วนที่สูงของเหล็กออกไซด์จึงสามารถอนุโลมได้ในปูนซีเมนต์อลูมินาสูงแต่อัตราส่วนอลูมินาต่อเหล็กออกไซด์ในแร่บอกไซต์ต้องไม่ต่ำเกินควรมิฉะนั้นการหลอมที่ลดลงจะเกิดขึ้นได้ แร่บอกไซต์ที่มีปริมาณเหล็กต่ำจะเหมาะสมสำหรับการผลิตปูนซีเมนต์อลูมินาสูงโดยกระบวนการ sintering มากกว่า

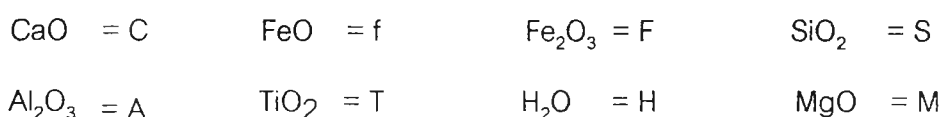
<sup>2</sup> เป็นการเผาปูนซีเมนต์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมละลายของวัตถุดิบ

โดยทั่วไปออกไซด์จะมีปริมาณไทเทเนียมประมาณ 3% สารประกอบไทเทเนียมในปูนเม็ด จะถูกมองว่าเป็นสารหน่วงจึงมีขีดจำกัดบนของปริมาณไทเทเนียมอย่างชัดเจน ซึ่งก็ยังสามารถจะอนุโลมให้ได้

หินปูนควรจะมีปริมาณแมกนีเซียมไม่เกิน 1% เนื่องจากมีผลต่อการพัฒนากำลังของซีเมนต์ ดังตัวอย่างจากการทดลองของ Eipeltaver (1955)\* ซึ่งเตรียมปูนซีเมนต์จากวัตถุดิบที่มีปริมาณซิลิกาสูงและเผาแบบ Sintering พบว่ากำลังลดลงเร็วเมื่อวัตถุดิบมีปริมาณแมกนีเซียมเพิ่มขึ้นระหว่าง 1-3%

### 3.1.3 องค์ประกอบทางเคมีและคุณสมบัติทางกายภาพ

ก่อนที่จะอธิบายองค์ประกอบทางเคมี ขอกำหนดตัวอักษรย่อแทนออกไซด์ต่าง ๆ ดังนี้



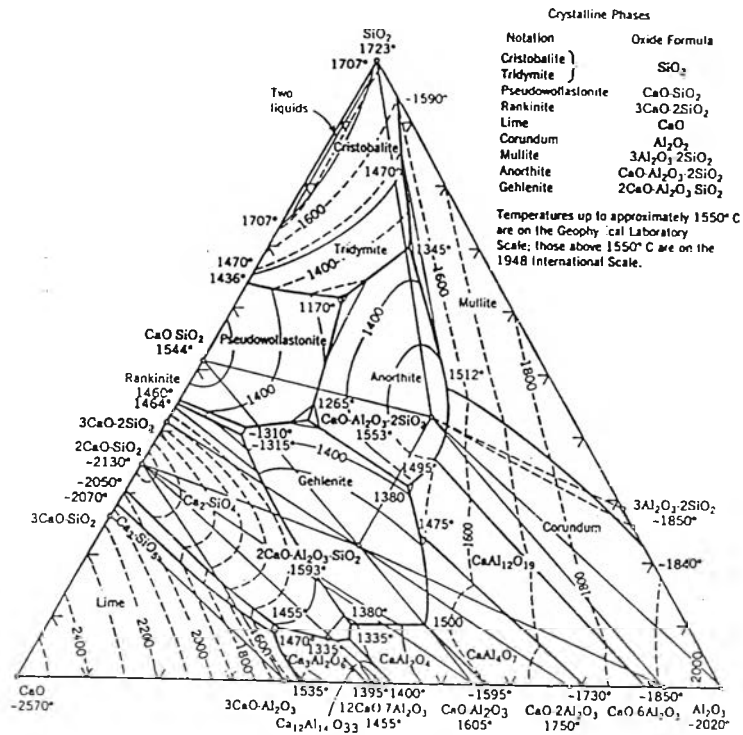
ดังนั้น CA จะแทนสารประกอบ  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  หรือ Monocalcium Aluminate และ  $\text{C}_4\text{AF}$  จะแทน  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  หรือ Tetracalcium Aluminoferrite

#### 3.1.3.1. ระบบ C-A-S

ระบบนี้ถูกพัฒนาขึ้นครั้งแรกโดย Shepherd และคณะ (1915)\* ดังแสดงแผนภาพในรูปที่ 2 เฟสที่แสดงในรูปเป็นเฟสที่พบทั้งปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์และปูนซีเมนต์อลูมินาสูง โดยทั่วไปไดอะแกรมนี้จะใช้กับปูนซีเมนต์อลูมินาสูงซึ่งปราศจากสารประกอบเหล็กเท่านั้น แต่สามารถใช้เป็นข้อมูลที่เป็นประโยชน์ สำหรับปูนซีเมนต์อลูมินาสูงซึ่งมีปริมาณเหล็กออกไซด์สูงได้โดยให้สมมติฐานที่เหมาะสมเพื่อจะจัดสรรปริมาณเหล็กออกไซด์ให้กับเปอร์เซ็นต์แคลเซียมและอลูมินาได้ถูกต้อง นอกจากนี้อาจจะใช้เฟสไดอะแกรมที่ประกอบด้วยแคลเซียมและอลูมินาเพียงสองอย่างเท่านั้นในการศึกษาเฟสที่เกิดขึ้นระหว่างการเผาวัตถุดิบดังแสดงในรูปที่ 3

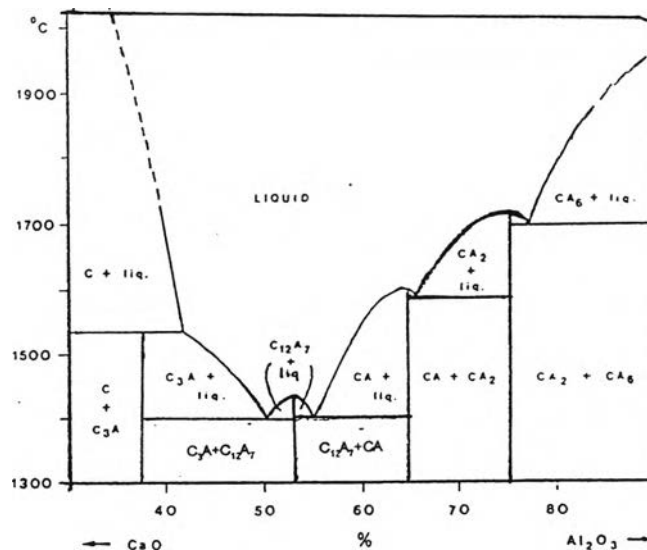
\* อ้างจาก Robson, 1962

\* อ้างจาก Robson, 1962



รูปที่ 2 โชนของซีเมนต์ในระบบ Lime - Alumina - Silica (Kirk และ Donald, 1982)

ช่วงต้นของการศึกษา องค์ประกอบที่เกิดจากการรวมตัวของคัลเซียมและอลูมินาคือ  $C_3A$ ,  $CA$ ,  $C_3A_5$ ,  $C_5A_3$  แต่จากการศึกษาในขณะนี้พบว่า  $C_3A_5$  ที่จริงก็คือ  $CA_2$  และ  $C_5A_3$  ก็คือ  $C_{12}A_7$  และมีการพบสารประกอบชนิดใหม่อีกก็คือ  $CA_6$  ส่วนสารประกอบของซิลิกาที่น่าสนใจในปูนซีเมนต์อลูมินาสสูง ก็มีเพียง  $\beta C_2S$  และ  $C_2AS$  (Gehlenite)



รูปที่ 3 เฟสไดอะแกรม แคลเซียม-อลูมินา (Barnes P., 1983)



### 3.1.3.2 สารประกอบในปูนซีเมนต์อลูมินาสูง

#### 3.1.3.2.1 อลูมินาและซิลิกา

$C_3A$  ที่กล่าวไปในตอนต้นโดยปกติไม่ได้เป็นองค์ประกอบในปูนซีเมนต์อลูมินาสูงแม้ว่าจะมีอยู่ในปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ และ  $CA_2$  ก็ไม่มีอยู่ในปูนซีเมนต์อลูมินาสูงด้วย แต่อาจจะเกิดขึ้นเมื่อผลิตคอนกรีตจากปูนซีเมนต์อลูมินาสูงและมวลรวมถูกทำให้ร้อนจนมีอุณหภูมิสูง องค์ประกอบทางเคมีที่มีซิลิกาและอลูมินาเป็นส่วนประกอบแสดงในตารางที่ 5

ตารางที่ 5 แสดงองค์ประกอบเคมีที่มีซิลิกาและอลูมินาเป็นส่วนประกอบ (Robson, 1962)

| สารประกอบ    | ปริมาณที่พบ   | คุณสมบัติ  |
|--------------|---|--|
| $C_{12}A_7$  | พบปริมาณน้อยแต่ถ้ามีอัตราส่วน C/A สูงขึ้นจะพบมากขึ้น  | ทำปฏิกิริยากับน้ำอย่างรวดเร็วถ้ามีมากจะทำให้ HAC แข็งตัวเร็ว   |
| $C_3A$       | มักไม่ค่อยพบแต่ถ้ามีอัตราส่วน C/A สูงมากจะพบมากขึ้น   | ทำปฏิกิริยากับน้ำอย่างรวดเร็วถ้ามีมากจะทำให้ HAC แข็งตัวเร็วแต่ให้กำลังน้อย  |
| CA           | พบปริมาณมากโดยเฉพาะถ้าปูนเม็ดเย็นตัวลงอย่างช้าๆ   | เป็นองค์ประกอบที่สำคัญที่สุดใน HAC และทำให้ HAC ก่อตัวเร็ว   |
| $CA_2$       | พบปริมาณน้อยแต่จะพบมากขึ้นเมื่อมีอัตราส่วน C/A ลดลงหรือเมื่อการผสมในขณะหลอมละลายให้เป็นเนื้อเดียวกันทางเคมีไม่สมบูรณ์ | ทำปฏิกิริยากับน้ำช้ามากในช่วงแรกและจะมีอัตราที่เร็วขึ้นเมื่อมี CA อยู่ด้วย   |
| $\beta C_2S$ | พบเมื่อมีปริมาณซิลิกาไม่เกิน 5%   | ทำปฏิกิริยากับน้ำอย่างช้าๆทำให้กำลังของคอนกรีตในช่วงแรกลดลงได้   |
| $C_2AS$      | พบเมื่อมีปริมาณซิลิกา มากกว่า 5%  | พบโลหะชนิดอื่นปนอยู่ด้วยเช่น แมกนีเซียม เฟอรัสออกไซด์และเฟอริกออกไซด์ซึ่งเฟสนี้ทำปฏิกิริยากับน้ำช้ามากทำให้คุณสมบัติการแข็งตัวเร็วลดลง |

### 3.1.3.2.2 องค์ประกอบที่มีเหล็กออกไซด์

ปูนซีเมนต์อลูมินาสูงส่วนมากจะมีสัดส่วนของเหล็กออกไซด์สูงถึงประมาณ 18% ทำให้สารประกอบเหล็กเป็นส่วนประกอบที่สำคัญของซีเมนต์ชนิดนี้ จากการศึกษาของ Akiyama (1934) \* พบว่าการเติมเฟอร์ริคออกไซด์ 10% จะทำให้คุณสมบัติทางไฮดรอลิกของปูนซีเมนต์เพิ่มขึ้นและยังได้แนะนำไว้ว่าการมีเหล็กออกไซด์จะทำให้ปูนซีเมนต์ก่อตัวเร็ว ในทางปฏิบัติก็พบว่าปูนซีเมนต์ที่มีปริมาณเหล็กสูงสามารถให้คุณสมบัติด้านกำลังอย่างน้อยก็เทียบเท่ากับปูนซีเมนต์ชนิดอื่น ๆ แต่ถ้ามีปริมาณเหล็กออกไซด์มากเกินไปจะทำให้กำลังลดลงได้

### 3.1.3.2.3 องค์ประกอบรอง

บอกไซด์ที่ใช้เป็นวัตถุเติมจะมีปริมาณของไทเทเนียมประมาณ 1-3% ทำให้ไทเทเนียมจะพบอยู่ในซีเมนต์ โดยปกติจะอยู่ในรูปแคลเซียมไทเทเนตต่อมาพบว่าเมื่อปูนซีเมนต์มีปริมาณสารประกอบเหล็กสูงบางส่วนของไทเทเนียมจะถูกรวมเป็นแคลเซียมเฟอร์โรไทเทเนต Kuhl และ Omar (1925) \* พบว่าปริมาณ  $TiO_2$  ที่สูงขึ้นถึง 4-5% จะมีผลกระทบที่เป็นประโยชน์ต่อคุณสมบัติของซีเมนต์แมกนีเซียมเป็นส่วนประกอบหนึ่งในปูนซีเมนต์อลูมินาสูงด้วยแต่สัดส่วนจะต่ำกว่า 1% ค่าความเป็นด่างของปูนซีเมนต์อลูมินาสูงประกอบด้วยไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมออกไซด์ซึ่งต่ำกว่าในปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ และปริมาณทั้งหมดมักไม่เกิน 0.3% (ในปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ 0.5-1.3%) โดยไฮดรอกไซด์อาจจะอยู่ในรูปของ  $2Na_2O \cdot 3CaO \cdot 5Al_2O_3$  และสารประกอบ  $3Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$  อาจจะไปเข้าใน  $C_2AS$  ความเป็นด่างบางส่วนจะละลายทันทีเมื่อปูนซีเมนต์ผสมกับน้ำ ซัลเฟอร์จะมีปริมาณไม่เกิน 0.15% ปูนซีเมนต์อลูมินาสูงที่เผาโดย Blast Furnace จะมีปริมาณซัลเฟอร์ที่สูงและอาจจะมีอยู่ถึง 0.5-1.0% ปูนซีเมนต์ที่ผลิตโดยวิธีนี้มักจะมีปริมาณ Free Metallic Iron สูงถึง 1% เนื่องจากการแยกตัวที่ไม่สมบูรณ์ของโลหะซึ่งเกิดจากการหลอมละลายที่ลดลงของวัตถุดิบ ซีเมนต์ที่ผลิตโดยวิธีอื่นก็จะมีปริมาณของ Free Metallic Iron เล็กน้อยเช่นกันแต่มาจากตัวกลางที่ใช้บด นอกจากนี้องค์ประกอบชนิดอื่น ๆ ของปูนซีเมนต์อลูมินาสูง ประกอบด้วยสารประกอบของแมงกานีส ฟอสฟอรัส และอื่น ๆ ในปริมาณเล็กน้อย ซึ่งมาจากวัตถุดิบ สารผสมเพิ่มและเชื้อเพลิงที่ใช้ผลิต

\* อ้างจาก Robson, 1962

จากสารประกอบต่างๆ ที่พบใน HAC ได้มีการศึกษาสัดส่วนของออกไซด์ต่างๆ เพื่อที่จะได้ผลิตภัณฑ์ซีเมนต์ที่มีคุณภาพตามที่ต้องการ ตารางที่ 6 แสดงเปอร์เซ็นต์ของออกไซด์ต่างๆใน HAC ของแต่ละประเทศและตัวอย่างของสัดส่วนที่ได้มีการแนะนำไว้มีดังนี้

Berl (1953)\*  $\text{SiO}_2$  : 0-12%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 45-70%,  $\text{CaO}$  : 28-47%

Biehl (1927)\*  $\text{SiO}_2$  : 5-10%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 35-55%,  $\text{CaO}$  : 35-45%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : 5-15%,  $\text{TiO}_2$  : 1-3%

Richter (1932)\*  $\text{SiO}_2 < 6\%$  และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 15\%$

ตารางที่ 6 แสดงเปอร์เซ็นต์ของออกไซด์ต่างๆใน HAC ของแต่ละประเทศ (Robson, 1962)

| Country of origin | Type of Manufacture            | Color           | $\text{SiO}_2$ % | $\text{Al}_2\text{O}_3$ % | $\text{CaO}$ % | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ % | $\text{FeO}$ % | $\text{TiO}_2$ % | $\text{MgO}$ % | S %   | $\text{SO}_3$ % | Metallic iron % |
|-------------------|--------------------------------|-----------------|------------------|---------------------------|----------------|---------------------------|----------------|------------------|----------------|-------|-----------------|-----------------|
| Germany           | Blast-furnace Reductive Fusion | Very Light Grey | 5-8              | 48-51                     | 39-42          | 0.1                       | <1.0           | 1.5              | 1.0            | 1.0   | 0.5             | 1.0             |
| U.S.A.            | Rotary kiln Fusion             | Light Grey      | 8-9              | 40-41                     | 36-37          | 5-6                       | 5-6            | <2.0             | 1.0            | 0.2   | 0.2             | Trace           |
| Hungary           | Brick kiln Furnace Sintering   | Light Brown     | 6-8              | 40-45                     | 37-42          | 12-14                     | Trace          | <2.0             | 1.0            | Trace | 0.5             | Trace           |
| Yugoslavia        | Reverberatory Furnace Fusion   | Grey            | 6-8              | 38-40                     | 36-39          | 8-10                      | 4-7            | <2.0             | 1.0            | Trace | 0.1             | Trace           |
| Spain             | Reverberatory Furnace Fusion   | Grey            | 4-5              | 36-38                     | 39-42          | 10-12                     | 4-5            | <2.0             | 1.0            | Trace | 0.1             | Trace           |
| England           | Reverberatory Furnace Fusion   | Grey            | 4-5              | 38-40                     | 36-39          | 8-10                      | 5-7            | <2.0             | 1.0            | Trace | 0.1             | Trace           |
| France            | Reverberatory Furnace Fusion   | Grey            | 3.5-4.5          | 38-40                     | 36-39          | 9-11                      | 4-6            | <2.0             | 1.0            | Trace | 0.1             | Trace           |

\* อ้างจาก Robson, 1962

ในทางปฏิบัติ ปูนซีเมนต์ออลูมินาสูงซึ่งมีปริมาณซิลิกาน้อยกว่า 5% จะประกอบด้วย 60% CA 10% C<sub>2</sub>S และปริมาณเล็กน้อยของ C<sub>2</sub>AS ปูนซีเมนต์ที่มีปริมาณซิลิกาที่สูงขึ้นอาจจะประกอบด้วย 15-25% C<sub>2</sub>AS และ C<sub>2</sub>S เล็กน้อยซึ่งมักจะปรากฏอยู่ในระบบ ternary eutectic CA-C<sub>2</sub>AS-C<sub>2</sub>S ปริมาณซิลิกาของปูนซีเมนต์จะมีช่วงที่กว้างมาก โดยทั่วไปประเทศเยอรมัน อเมริกาและยูโกสลาเวียจะมีสัดส่วนของปริมาณซิลิกาสูงสุด (มากถึง 20%) แต่ในสเปน อังกฤษและฝรั่งเศสมีประมาณ 5-10%

### 3.1.3.3 คุณสมบัติทางกายภาพของปูนซีเมนต์ออลูมินาสูง

HAC สามารถแบ่งได้เป็น 3 กลุ่มดังแสดงในตารางที่ 7 ตามปริมาณออลูมินาและเหล็กออกไซด์ที่เป็นส่วนประกอบ โดยซีเมนต์ที่มีปริมาณออลูมินาสูงกว่าจะเหมาะสมสำหรับการใช้งานที่อุณหภูมิสูงๆ

ตารางที่ 7 ส่วนประกอบทางเคมีและช่วงของคุณสมบัติสำหรับ HAC (ACI 225R-85)

|  | Low purity | Intermediate purity | High purity |
|--|------------|---------------------|-------------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %   | 39-50      | 54-66               | 70-90       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %   | 7-16       | 1-3                 | 0.0-0.4     |
| CaO %  | 35-42      | 26-36               | 9-28        |
| SiO <sub>2</sub> %   | 3-9        | 3-9                 | 0-0.5       |
| Wagner surface, m <sup>2</sup> /kg   | 140-180    | 160-200             | >220        |
| Blaine surface, m <sup>2</sup> /kg   | 260-440    | 320-1000            | 360-1150    |
| Setting time   |            |                     |             |
| Vicat initial( hr:min)   | 3.00-9.00  | 3.00-9.00           | 0.30-6.00   |
| Minimum compressive strength<br>(ASTM C 109,50-mm (2-in.) cubes),Mpa (ksc) |            |                     |             |
| 1 day  | 24.1 (246) | 41.4 (422)          | 17.2 (175)  |
| 7 days   | 41.4 (422) | 58.6 (597)          | 34.5 (352)  |
| 28 days  | 48.3 (492) | 68.9 (702)          | -           |

### 3.1.4 ความต้านทานต่อสารเคมี

ได้มีการศึกษาและพัฒนา HAC สำหรับการใช้ในสภาพที่มีซัลเฟตสูงอย่างเช่นในน้ำทะเลหรือใช้ในสภาพที่ต้องเผชิญกับกรดอ่อนๆ ซึ่งผลการศึกษพบว่ามีความต้านทานสูงกว่าปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ ตารางที่ 10 แสดงสารเคมีที่ HAC สามารถต้านทานได้ ค่าความพรุนในคอนกรีตเป็นปัจจัยที่สำคัญที่มีผลต่อความต้านทานต่อสารเคมี จากการทดสอบ หาค่าความพรุนเมื่อมอร์ต้าและคอนกรีตอยู่ในสภาพปกติและอยู่ในสภาพที่มีสารเคมี พบว่า HAC จะมีค่าความพรุนที่เปลี่ยนแปลงไปน้อยกว่าปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์มากที่อัตราส่วนน้ำต่อซีเมนต์เดียวกัน แต่ความพรุนของ HAC ที่เกิดจากการคอนเวอร์ชัน (Conversion) จะทำให้ความต้านทานต่อสารเคมีลดลง สาเหตุที่ทำให้ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์มีความต้านทานสารเคมีต่ำคือ การที่  $\text{Ca(OH)}_2$  ที่มีในซีเมนต์สามารถละลายในสภาพกรดได้ แต่สำหรับ HAC ซึ่งมี  $\text{AH}_3$  จะยังไม่สามารถละลายออกมาได้ ซึ่งจากเหตุผลนี้จึงทำให้ HAC มีความต้านทานสารเคมีสูงกว่า ในทางกลับกัน HAC จะมีความต้านทานต่อสารเคมีต่ำในสภาพต่าง เช่น โซเดียม และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เนื่องจาก  $\text{AH}_3$  สามารถละลายออกมาได้ ส่วนปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์จะมีความต้านทานสูงกว่า เพราะ  $\text{Ca(OH)}_2$  จะไม่ละลาย การที่ CA ใน HAC ไม่ปล่อย Free Lime ออกมาระหว่างการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันเหมือนอย่าง CS ในปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ สิ่งนี้ทำให้ HAC มีความต้านทานต่อสารเคมีสูง ความต้านทานต่อซัลเฟตใน HAC จะลดลงเมื่อเกิดคอนเวอร์ชันโดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าเป็นแมกนีเซียมซัลเฟต โดยผลของปฏิกิริยานี้จะทำให้ค่าความชื้นได้ของน้ำเพิ่มขึ้น เหตุผลสำหรับเรื่องนี้น่าจะเกิดจากความพรุนที่เพิ่มขึ้นหลังเกิดคอนเวอร์ชัน ส่วนความต้านทานต่อกรดยังคงไม่เปลี่ยนแปลง ซึ่งเหตุผลน่าจะมาจากการไม่มีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นเลย

ตารางที่ 8 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพของปูนซีเมนต์อลูมินาสูง (Robson, 1962)

| คุณสมบัติ                           | ค่าทั่วไป   | หมายเหตุ  |
|-------------------------------------|---|---|
| สี                                  |   | ขึ้นอยู่กับกระบวนการผลิต ชนิดของแบริบออกไซด์และปริมาณเหล็กในซีเมนต์ โดยถ้ามีมากสีจะเข้มมากแต่ถ้ามีน้อยสีจะสว่างขึ้น   |
| ความถ่วงจำเพาะ                      | 3-3.25  | สัมพันธ์กันกับสารประกอบเหล็กเนื่องจากมีความถ่วงจำเพาะ (3.7-4.0) สูงกว่าพวกอลูมินาและซิลิกา (ต่ำกว่า3)   |
| ความหนาแน่น<br>(Loose bulk density) | 60-65 ปอนด์/ฟุต <sup>3</sup>  | ถ้ามีปริมาณสารประกอบเหล็กสูงก็มีแนวโน้มที่จะสูงขึ้นด้วย   |
| ความละเอียด                         | 2500-4000 ซม. <sup>2</sup> /ก.  | HAC ที่เผาแบบ fusion จะมีความแน่นและแข็งมากดังนั้นจะเปลืองพลังงานในการบดสูง ประมาณ 50% โดยน้ำหนักจะมีเส้นผ่าศูนย์กลางน้อยกว่า 30 ไมครอน (ดูตารางที่ 9 ประกอบ) |
| ความอยู่ตัว                         | ต่ำกว่า 0.05%   | เป็นการหาปริมาณการขยายตัวเนื่องจากซัลเฟตซึ่งอาจปนมาจากเชื้อเพลิง  |
| กำลังรับแรงอัด                      | 1วัน: >42 นิวตัน/มม. <sup>2</sup><br>3วัน: >49 นิวตัน/มม. <sup>2</sup>      | ใช้อัตราส่วนน้ำต่อซีเมนต์ 0.4<br>อัตราส่วนซีเมนต์ต่อทราย 1:3  |
| เวลาก่อตัว                          | เริ่มต้น : 2-6 ชั่วโมง<br>สุดท้าย : < 2 ชั่วโมง<br>หลังจากการก่อตัวเริ่มต้น |   |
| การเก็บรักษา                        |   | การดูความชื้นของปูนซีเมนต์อลูมินาสูงจะต่ำกว่าปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์มาก  |

ตารางที่ 9 ผลของการทดสอบ Sieve Test ของปูนซีเมนต์อลูมินาสูง (Robson, 1962)

| Sieve                     | % Retained |
|---------------------------|------------|
| Aperture 0.10 mm          | 1-5        |
| B.S. No 170 (0.089 mm)    | 2-6        |
| A.S.T.M No 200 (0.074 mm) | 5-10       |
| A.S.T.M No 325 (0.044 mm) | 14-20      |

### 3.1.5 ปฏิกริยาไฮเดรชัน

HAC เมื่อเกิดปฏิกริยาเคมีกับน้ำจะแข็งตัวและจะคงความอยู่ตัวเมื่อมีน้ำอยู่ ปฏิกริยาไฮเดรชันของ CA ซึ่งเป็นสารประกอบหลักในปูนซีเมนต์ มีอัตราเร็วของปฏิกริยาการพัฒนากำลังสูงสุด โดยผลที่ได้จะอยู่ในรูป  $CA \cdot 10H$ ,  $C_2A \cdot 8H$  ปริมาณเล็กน้อย และ  $Al_2O_3 \cdot aq$  (Alumina Gel) โครงสร้างผลึกของ  $CA \cdot 10H$  จะอยู่ในรูป hexagonal ซึ่งมีผลต่อการคอนเวอร์ชัน เพราะรูปผลึกนี้ไม่มีความอยู่ตัวทั้งในอุณหภูมิปกติและอุณหภูมิสูงโดยจะเปลี่ยนรูปมาเป็น  $C_3A \cdot 6H$  และ  $Al_2O_3 \cdot aq$  ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบ cubic การเปลี่ยนรูปของ  $CA \cdot 10H$  จะมากขึ้นเมื่อปริมาณความเป็นด่างสูงขึ้น ส่วนประกอบ  $C_5A_3$  หรือ  $C_4A_7$  เมื่อทำปฏิกริยากับน้ำแล้ว จะเปลี่ยนรูปเป็น  $C_2A \cdot 8H$  ส่วน  $C_2S$  ที่เกิดการไฮเดรชันแล้วจะเกิดเป็นแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรตซึ่งจำนวนโมเลกุลของน้ำยังไม่เป็นที่ทราบ ปริมาณน้ำของการไฮเดรชันใน HAC จะใช้ประมาณ 50% ของน้ำหนักซีเมนต์ ค่านี้เกือบจะเป็นสองเท่าของน้ำที่ใช้ในปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์

### 3.1.6 Conversion และผลที่เกิดขึ้น

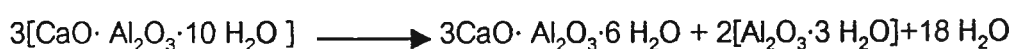
ปัญหาสำคัญที่เกิดขึ้นกับ HAC ก็คือการคอนเวอร์ชันซึ่งผลของปฏิกริยานี้จะทำให้กำลังของปูนซีเมนต์ลดลงอย่างมากในภายหลังภายใต้สภาพอากาศร้อนชื้นและอุณหภูมิสูง ส่วนประกอบที่สำคัญใน HAC ก็คือ CA เมื่อคอนกรีตถูกเทเข้าแบบในรูปของเหลวที่อุณหภูมิปกติ ปฏิกริยาเคมีจะ

เกิดขึ้นโดยจะผลิต  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  ขึ้นก่อน ต่อจากนั้นไม่กี่ชั่วโมง  $\text{CA} \cdot 10\text{H}$  ก็เกิดตามมา บางส่วนของ  $\text{C}_2\text{A} \cdot 8\text{H}$  จะเกิดขึ้นด้วย แต่แทบจะไม่เกิน 1 หรือ 2% ซึ่งปริมาณขึ้นกับค่าความเป็นด่างที่มี และถ้าปฏิกิริยาไฮเดรชันดำเนินต่อเนื่องไปที่อุณหภูมิสูงขึ้น ( $45^\circ\text{C}$ ) สารประกอบ  $\text{C}_3\text{A} \cdot 6\text{H}$  ก็จะเกิดมากขึ้น

ตารางที่ 10 แสดงสารเคมีที่ HAC สามารถต้านทานได้ (Neville, 1975)

| Type of acid | Industrial use     | Concentration |
|--------------|--------------------|---------------|
| Sulphuric    | Gas-washing plant  | Above pH 4    |
| Sulphurous   | Bleaching chambers | Above pH 4    |
| Lactic       | Dairy              | Up to 1%      |
| Tannic       | Tannery            | Up to 1%      |
| Humic        | Peaty waters       | Up to 1%      |
| Carbonic     | Mineral waters     | Up to 1%      |
| Butyric      | Brewery            | Up to 1%      |

โครงสร้างผลึกของสารประกอบ  $\text{CA} \cdot 10\text{H}$  และ  $\text{C}_2\text{A} \cdot 8\text{H}$  จะมีรูปร่างเป็น hexagonal ณ อุณหภูมิห้อง ในขณะที่  $\text{C}_3\text{A} \cdot 6\text{H}$  มีรูปเป็น cubic แต่ ณ อุณหภูมิสูงโครงสร้างผลึกรูป cubic เท่านั้นที่จะคงรูปอยู่ได้ ซึ่งโดยธรรมชาติรูปผลึก hexagonal จะเปลี่ยนรูปไปเป็น cubic เอง ดังนั้นสารประกอบสุดท้ายของปฏิกิริยาไฮเดรชันจะอยู่ในรูป cubic ปฏิกิริยาการคอนเวอร์ชันแสดงได้ดังสมการดังนี้



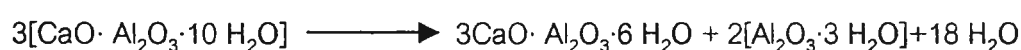
ซึ่งปฏิกิริยานี้เกิดในสภาพที่มีน้ำอยู่เท่านั้นแม้ว่าผลของปฏิกิริยาจะมีน้ำเกิดขึ้นก็ตาม ตัวอย่างของมอร์ตาร์ที่หนากว่า 2.5 เซนติเมตร ความชื้นสัมพัทธ์ที่อยู่ภายในจะยังคงมีเทียบเท่า 100% โดยไม่



คำนึงถึงความชื้นในอากาศรอบนอก ดังนั้นการคอนเวอร์ชันสามารถเกิดขึ้นได้ รูปผลึก hexagonal ของ  $C_3A \cdot 6H$  จะคงตัวในสารละลาย  $Ca(OH)_2$  แต่ทำปฏิกิริยากับสารละลายผสมระหว่าง  $Ca(OH)_2$  และ  $CaSO_4$  ซึ่งเกิดสารประกอบใหม่คือ  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$  ที่อุณหภูมิ  $25^\circ C$  และสูงกว่า การลดลงของกำลังในซีเมนต์เนื่องจากการคอนเวอร์ชันยังไม่เป็นที่ทราบอย่างแน่นอนนักแต่ได้มีการให้เหตุผลที่สามารถอธิบายปรากฏการณ์นี้ได้อย่างใกล้เคียงในเทอมของความหนาแน่นของแคลเซียมอลูมิเนตไฮดรต และความหนาแน่นของส่วนประกอบที่เกี่ยวข้อง ดังนี้

|                       |               |             |        |
|-----------------------|---------------|-------------|--------|
| $CA \cdot 10H$        | มีความหนาแน่น | 1.72 - 1.78 | ก./มล. |
| $C_2A \cdot 8H$       | มีความหนาแน่น | 1.95        | ก./มล. |
| $C_3A \cdot 6H$       | มีความหนาแน่น | 2.52 - 2.53 | ก./มล. |
| $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ | มีความหนาแน่น | 2.40        | ก./มล. |

พิจารณาสมการการเกิดคอนเวอร์ชัน คือ



พิจารณาน้ำหนักที่สอดคล้องกับสมการนี้คือ

$$1014 \qquad \longrightarrow \qquad 378 \qquad + \qquad 312 \qquad + \qquad 324$$

หารแต่ละน้ำหนักด้วยความหนาแน่นจะได้สัดส่วนประกอบโดยปริมาตร

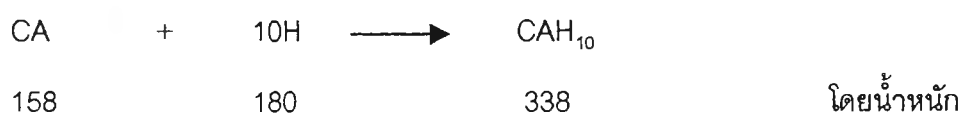
$$1 \qquad \longrightarrow \qquad 0.261 \qquad + \qquad 0.228 \qquad + \qquad 0.568$$

จะเห็นว่า 1 มิลลิตร ของ  $Ca \cdot 10H$  จะเปลี่ยนเป็นส่วนที่เป็นของแข็ง 0.489 มิลลิตร และส่วนที่เป็นน้ำ 0.568 มิลลิตร สรุปได้ว่าการเปลี่ยนแปลงรูปผลึก hexagonal ไปเป็น cubic ภายใต้สภาพปริมาตรรวมทั้งหมดคงที่ทำให้ความพรุนในเฟสมากขึ้น จากการศึกษาซีเมนต์เฟสพบว่าที่อัตราส่วนน้ำต่อซีเมนต์ต่ำๆปูนซีเมนต์จะมีค่าความพรุนในซีเมนต์เฟสลดลง ซึ่งอธิบายได้ว่าการเกิดคอนเวอร์ชันในซีเมนต์เฟสจะถูกชะลอด้วยการเกิดปฏิกิริยาไฮดรชันของซีเมนต์แห้งไปพร้อมๆกันหรือกล่าวได้อีกแบบหนึ่งว่าน้ำจะถูกใช้ไปในปฏิกิริยาไฮดรชันแทน นอกจากนี้ยังมีเหตุผลอีกข้อหนึ่งก็คือผลึกของอลูมินาที่ถูกคอนเวอร์ชันแล้วซึ่งมีอัตราส่วนน้ำต่อซีเมนต์ต่ำกว่าจะมีขนาดเล็กกว่าผลึกอลูมินาที่มีอัตราส่วนน้ำ

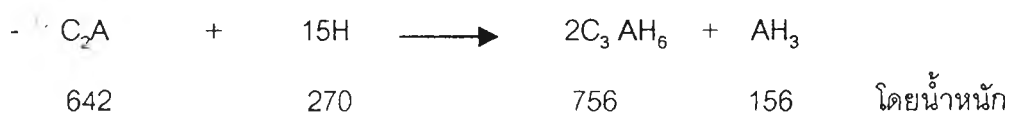
ต่อซีเมนต์สูงกว่า ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดคอนเวอรชันอีกตัวหนึ่งก็คือ อุณหภูมิซึ่งถ้าอุณหภูมิของซีเมนต์เฟสที่สูงขึ้นการเกิดคอนเวอรชันก็มากขึ้นตามไปด้วยซึ่งส่งผลทำให้กำลังของปูนซีเมนต์ลดลง

ส่วนประกอบส่วนใหญ่ของ HAC มักจะประกอบด้วย 50% CA 30% C<sub>2</sub>A และ 20% สารเจือย สามารถอธิบายปฏิกิริยาไฮเดรชันได้ดังนี้

- ที่อุณหภูมิต่ำ (10 °C)



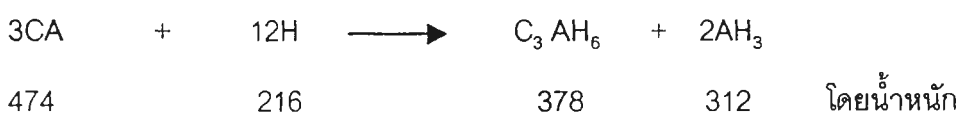
$$\text{ปริมาณน้ำ/ปริมาณซีเมนต์} = 180/158 = 1.14$$



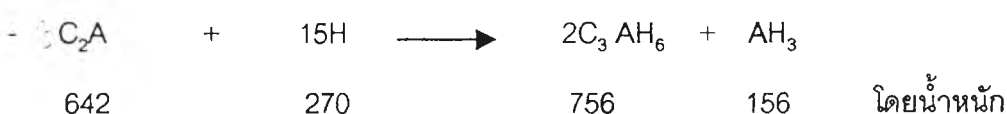
$$\text{ปริมาณน้ำ/ปริมาณซีเมนต์} = 270/642 = 0.421$$

ดังนั้นปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ/ปริมาณซีเมนต์ =  $0.50 \cdot 1.14 + 0.30 \cdot 0.421 = 0.7$

- ที่อุณหภูมิสูง (50 °C)



$$\text{ปริมาณน้ำ/ปริมาณซีเมนต์} = 216/474 = 0.456$$



$$\text{ปริมาณน้ำ/ปริมาณซีเมนต์} = 270/642 = 0.421$$

ดังนั้นปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ/ปริมาณซีเมนต์ =  $0.50 \cdot 0.456 + 0.30 \cdot 0.421 = 0.354$

จะเห็นว่าปริมาณน้ำต่อซีเมนต์ที่ไม่ทำให้เกิดการคอนเวอรชันของเฟส CA ที่อุณหภูมิสูงมีค่าเท่ากับ 0.354 และจากตารางที่ 11 แสดงค่ากำลังรับแรงอัดของคอนกรีต HAC ที่อุณหภูมิสูงและค่าที่อัตราส่วนน้ำต่อซีเมนต์ต่างๆ พบว่าที่อัตราส่วนน้ำต่อซีเมนต์เท่ากับ 0.4 กำลังรับแรงอัดมีค่าเท่ากับ 40 MPa ซึ่งเป็นค่าน้อยสุดที่ยอมให้ของการออกแบบ ดังนั้นในการผสม HAC จึงมักจะกำหนดให้อัตราส่วนน้ำต่อซีเมนต์ไม่เกิน 0.40

ตารางที่ 11 ค่าเฉลี่ยของกำลังรับแรงอัดคอนกรีต HAC จาก 39 ตัวอย่าง(Bames,1983)

| Total w/c ratio | Curing       |               |
|-----------------|--------------|---------------|
|                 | 24 hr, 18 °C | 5 days, 38 °C |
|                 | Average(Mpa) | Average(Mpa)  |
| 0.35            | 74.8         | 51            |
| 0.4             | 66.8         | 40.5          |
| 0.5             | 59.4         | 25.6          |

### 3.1.7 การพัฒนาปูนซีเมนต์อลูมินาสูง เพื่อป้องกันการเกิด Conversion

เป็นที่ทราบกันดีว่าการลดลงของกำลังในคอนกรีต HAC ในสภาพอากาศร้อนและชื้นมีสาเหตุมาจากปฏิกิริยาทางเคมีที่เรียกว่าคอนเวอร์ชัน คือการเปลี่ยนรูปจากผลึก  $CAH_{10}$  กับ  $C_2AH_8$  ไปเป็น  $C_3AH_6$

ดังนั้นจึงได้มีการเติม Ground Granulated Blast Furnace Slags (GGBS) ลงใน HAC เพื่อแก้ไขหรือยับยั้งการเกิดคอนเวอร์ชันซึ่งปูนซีเมนต์ที่เกิดจากการผสม HAC กับ GGBS มีชื่อทางการค้าใหม่ว่า BRECEM (สถาบัน The Building Research Establishment (BRE) ได้ทำการวิจัยนี้) ผลการวิจัยพบว่า GGBS จะกระตุ้นก่อให้เกิด  $C_2ASH_8$  ใน BRECEM ซึ่งจะช่วยขัดขวางการเกิดคอนเวอร์ชัน และเป็นเฟสที่ให้กำลังแก่คอนกรีตด้วย โดยได้ทำการทดลองวิจัยอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 10 ปี พบว่า  $C_2ASH_8$  ก็ยังคงอยู่ในซีเมนต์เฟสดี แสดงว่าเฟสนี้มีความคงตัวที่ดี

## 3.2 ขยะอุตสาหกรรมที่ใช้ในการวิจัยนี้

### 3.2.1 ซิลิกา - อลูมินาที่ใช้แล้ว (Spent Silica - Alumina)

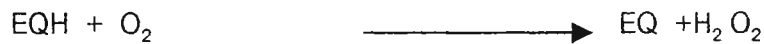
ซิลิกา-อลูมินาที่ใช้แล้วเป็นของเสียที่ได้จากกระบวนการผลิตสารประกอบไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งกระบวนการผลิตนั้นเกิดจากก๊าซไฮโดรเจนและออกซิเจนทำปฏิกิริยากันโดยมีสาร

Working Solution (EQ) ซึ่งเป็นสารละลายที่เกิดจากสารประกอบในกลุ่มแอนทราควินโอน โดยที่สาร Working Solution เป็นสารที่ทำให้เกิดการรวมตัวของก๊าซทั้งสอง ในขณะที่สาร Working Solution เมื่อใช้ครบ 1 รอบ จะก่อให้เกิดความชื้นและสิ่งสกปรกจึงต้องให้สารซิลิกา-อลูมินาในการดูดความชื้น และสิ่งสกปรก ในกระบวนการนี้เองทำให้เกิดซิลิกา-อลูมินาที่ชื้นแล้วขึ้น ปฏิกริยาที่เกี่ยวข้องเป็นดังนี้

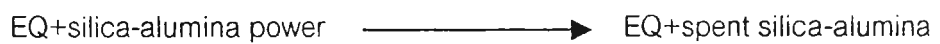
ปฏิกริยาไฮโดรจีเนชัน



ปฏิกริยาออกซิเดชัน



ปฏิกริยา



ตารางที่ 12 แสดงส่วนประกอบซิลิกา-อลูมินาที่ชื้นแล้ว

(ข้อมูลจากโรงงานผลิตสารประกอบไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จ. ระยอง)

| ส่วนประกอบ                     | ปริมาณ  |           |
|--------------------------------|---------|-----------|
|                                | มก./ก.  | %         |
| Aluminium oxide                | 550-630 | 55.0-63.0 |
| Silicium oxide                 | 120-160 | 12.0-16.0 |
| Water soluble salt             | 70-130  | 7.0-13.0  |
| Humidity                       | 100     | 10        |
| Ethyl tetrahydro anthraquinone | 23.08   | 2.31      |
| Ethyl anthraquinone            | 9.85    | 0.99      |
| Ethyl dihydroxy anthraquinone  | 6.61    | 0.66      |

สารแอนทราควินโอนมีสูตรทางเคมีทั่วไปคือ  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$  มีลักษณะเป็นผลึกรูปเข็ม มีจุดหลอมเหลวที่  $286^\circ\text{C}$  ถูกใช้ในอุตสาหกรรมผลิตสีย้อมและเม็ดสี เป็นสารเติม (additive) ในการผลิตกระดาษ เป็นสารเร่งปฏิกริยาในการผลิตน้ำมันพืช เป็นตัวเร่งในการเคลือบนิกเกิลด้วยไฟฟ้าและใช้

เป็นสารไล่นก NTP Board of Scientific Counselor's Technical Report Review Subcommittee on May 21, 1999 รายงานการศึกษาความเป็นพิษของแอนทราควินโนน โดยนำสารแอนทราควินโนน ให้นุและลูกหนูทั้งเพศผู้และเพศเมียกินในปริมาณและระยะเวลาต่างๆพบว่า สารแอนทราควินโนนไม่มีความเป็นพิษ

### 3.2.2 Blast Furnace Slags

เป็น By-Products จากกระบวนการผลิตเหล็กจากสินแร่เหล็ก โดยเกิดขึ้นในระหว่างที่แร่เหล็ก (Iron Ore) เปลี่ยนรูปไปเป็นเหล็ก (Pig Iron) ซึ่งในตอนแรก Blast Furnace Slag จะออกมาจากเตา หลอมในลักษณะของเหลวร้อน และต่อมาถ้าถูกทำให้เย็นตัวลงอย่างช้าๆในอากาศจะได้ผลิตภัณฑ์ที่แน่นซึ่ง เรียกว่า Air-Cooled Slag แต่ถ้าทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็วโดยการฉีดน้ำจะสร้างผลิตภัณฑ์ที่เบาที่เรียกว่า Foamed Slag

Foamed Slag มักจะถูกบดให้เป็นผงเพื่อใช้เติมในปูนซีเมนต์ โดยการเติมมีได้ 2 แบบ คือ การ บดร่วมกับปูนเม็ดหรือการบดก่อนแล้วค่อยนำไปผสมในปูนซีเมนต์ ข้อดีของซีเมนต์ที่ผสม Slag นี้ก็คือ มีความต้านทานต่อซัลเฟตและค่าความเป็นด่างสูงขึ้น ราคาถูกและค่าความชื้นต่ำ นอกจากนี้การผลิต Slag ชนิดนี้จะช่วยลดปัญหามลภาวะทางอากาศอีกด้วย การใช้งาน GGBS ปริมาณการใช้จะอยู่ใน ช่วง 25-65% แต่สำหรับปูนซีเมนต์ที่ทนซัลเฟตสูงจะผสม Slag สูงถึง 85%

ในงานวิจัยนี้จะใช้ Foamed Slag ซึ่งจะนำไปบดให้ละเอียดก่อนผสมกับปูนซีเมนต์ ซึ่งมีชื่อ เรียกทางการค้าว่า Ground Granulated Blast-Furnace Slags (GGBS) ตารางที่ 13 แสดงคุณสมบัติ ทางกายภาพและเคมีของ GGBS ที่มาจากแหล่งกำเนิดต่าง ๆ กัน โดยชนิด A มาจาก Sault Ste. Marie, Ontario ชนิด B มาจาก U.S.A. และชนิด C มาจาก Hamilton , Ontario

#### ข้อคำนึงการใช้ GGBS

- 1) เวลาการก่อตัวของคอนกรีตที่ผสมด้วย GGBS จะช้ากว่าคอนกรีตทั่ว ๆ ไป
- 2) กำลังอัดในช่วงต้นจะพัฒนาช้าและการบ่มจะมีผลอย่างมาก

ตารางที่ 13 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของ GGBS ที่มาจากแหล่งต่าง ๆ กัน

(Douglas และ Brandstetr, 1990)

| Description of test                            | Slag A | Slag B | Slag C |
|--|--------|--------|--------|
| Fineness                                       |        |        |        |
| Passing, 45 $\mu\text{m}$ , %                  | 97     | 99     | 83     |
| Surface area ,Blaine, $\text{m}^2 / \text{kg}$ | 460    | 540    | 418    |
| Chemical analysis, %                           |        |        |        |
| $\text{SiO}_2$                                 | 38.00  | 35.10  | 38.8   |
| $\text{Al}_2 \text{O}_3$                       | 8.74   | 9.34   | 6.55   |
| $\text{Fe}_2 \text{O}_3$                       | 0.55   | 0.98   | 1.30   |
| CaO  | 32.00  | 40.10  | 35.10  |
| MgO  | 18.60  | 9.62   | 12.10  |
| $\text{SO}_3$                                  | 2.45   | 2.90   | 3.30   |
| $\text{K}_2 \text{O}$                          | 0.76   | 0.22   | 0.47   |
| $\text{Na}_2 \text{O}$                         | 0.22   | 0.18   | 0.37   |
| Loss on ignition                               | 1.98   | 1.84   | 0.84   |
| Glass content                                  | 90.3   | 88.1   | 88.3   |
| Compressive strength of 7 days                 | 18.7   | 27.8   | 16.5   |
| Mortars (50%PC) 28 days                        | 31.4   | 39.5   | 27.7   |
| ASTM C989 ,Mpa                                 |        |        |        |
| Slag activity index, 7 days                    | 69.8   | 104.1  | 61.6   |
| % (ASTM C 989) 28 days                         | 100.0  | 125.8  | 88.2   |

### 3.2.3 ตะกอนโลหะหนัก

ใช้ตะกอนนิกเกิลไฮดรอกไซด์ที่ได้จากการตกตะกอนโลหะในน้ำเสียจากการชุบอุปกรณ์ยึดจับหรือคลิปของโรงงานผลิตแท้ม มีกระบวนการผลิตคือ การเตรียมชิ้นงานโดยทำความสะอาดด้วยการล้างน้ำก่อนที่จะนำไปทำการชุบหรือเคลือบด้วยวิธีทางไฟฟ้า โดยสารละลายที่ใช้ในการชุบมีสาร

ละลายนิกเกิลเป็นส่วนประกอบ ได้แก่ นิกเกิลซัลเฟต ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) และนิกเกิลคลอไรด์ ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) โดยมีกรดบอริก ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) เป็นตัวควบคุมพีเอช ซึ่งตะกอนโลหะหนักนี้จะใช้เพื่อตรวจสอบคุณภาพเบื้องต้นตามมาตรฐานกรมโรงงานอุตสาหกรรมในการทำเสถียรตะกอนโลหะหนักให้เบื้องต้น

กาญจนา (2542) ได้ทำการวิเคราะห์ส่วนผสมของตะกอน ด้วยการวิเคราะห์ EDX ที่ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ได้ผลดังนี้

|    |        |    |        |    |        |
|----|--------|----|--------|----|--------|
| C  | 17.04% | S  | 0.41%  | O  | 47.52% |
| Ca | 7.77%  | Na | 0.45%  | Fe | 0.91%  |
| Mg | 0.39%  | Ni | 22.89% | Al | 0.42%  |
| Si | 1.96%  | P  | 0.24%  |    |        |

ขวัญเรือน (2540) ได้ทำการวิเคราะห์ตะกอนโดยการย่อยด้วยกรดแก่ 5 ชนิด ตามมาตรฐาน ASTM E 841-81 ได้ปริมาณโลหะหนักเป็นดังแสดงด้านล่างและจากการวิเคราะห์ครั้งสุดท้ายพบว่ามีปริมาณนิกเกิลในตะกอนทั้งหมด 48.81%

| ชนิดโลหะหนัก | ปริมาณ (มิลลิกรัมต่อกรัมของตะกอน) |
|--------------|-----------------------------------|
| โครเมียม     | 1.15                              |
| ปรอท         | 1.14                              |
| เหล็ก        | 143.2                             |
| ทองแดง       | 35.0                              |
| นิกเกิล      | 488.1                             |

ธนิยา (2540) ได้ทำการวิเคราะห์ตะกอนโดยการย่อยด้วยกรดแก่ 5 ชนิด ตามมาตรฐาน ASTM E 841-81 ภายหลังจากการล้างด้วยน้ำกลั่นและกรดอ่อน ได้ผลดังนี้

| สารชะตะกอน  | pH   | %นิกเกิลในตะกอน |
|---|------|-----------------|
| ตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำกลั่น   | 8.62 | 43.2            |
| ตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำกลั่นและล้างด้วย 0.1N $\text{H}_2\text{SO}_4$ | 7.42 | 42.3            |

เมื่อพิจารณาตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรมฉบับที่ 6 พ.ศ. 2540 นิกเกิลไม่จัดเป็นของเสียอันตราย แต่ได้กำหนดเป็นประเภทของเสียอันตรายจากแหล่งกำเนิดไม่จำเพาะประเภทหรือไม่จำเพาะชนิดซึ่งรวมถึงกากตะกอนระบบบำบัดน้ำเสียจากการชุบโลหะทุกชนิดเป็นสิ่งปฏิภูลที่ต้องดำเนินการกำจัดตามที่กำหนดรวมถึงต้องแจ้งชนิดรายละเอียด พร้อมทั้งวิธีการเก็บทำลายฤทธิ์ตามประกาศ ดังนั้นตะกอนที่มีนิกเกิลนี้ควรจะทำกรบำบัดให้ได้ตามมาตรฐานก่อนนำไปทิ้งต่อไป

### 3.3 การศึกษาที่เกี่ยวข้องกับการวิจัย

จากการรวบรวมผลงานวิจัยเกี่ยวกับการผลิตและพัฒนาปูนซีเมนต์อลูมินาสูง โดยการนำ GGBS มาเป็นวัสดุผสมเพิ่ม สามารถสรุปผลงานวิจัยในช่วงปี 1988-1999 ได้ดังนี้

Edmonds และ Majumdar (1988) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาไฮเดรชันของการผสม CA กับ GGBS ซึ่งเชื่อว่าจะสามารถยับยั้งการเกิดคอนเวชันได้โดยการศึกษาจะใช้เครื่องมือ Conduction Colorimetry, X-ray Diffraction (XRD) และ Thermal Analysis วิธีการทดลองเริ่มจากการเตรียม CA จากของผสมระหว่าง  $\text{CaCO}_3$  กับ Corundum แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ  $1350^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 5 ชั่วโมง แล้วนำไปวิเคราะห์โดย XRD พบว่าเกิดสารประกอบ CA ซึ่งบริสุทธิ์แต่อาจจะมีปริมาณ  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  จำนวนเล็กน้อย ( $< 2\%$ ) ส่วน GGBS จะถูกบดจนมีพื้นที่ผิวจำเพาะ  $4400 \text{ ซม.}^2/\text{ก.}$  แล้วนำไปวิเคราะห์หาส่วนประกอบ นำ CA กับ GGBS มาผสมกันที่อัตราส่วน 1:1 ปริมาณ 5 กรัม แล้วผสมน้ำในอัตราส่วนน้ำต่อซีเมนต์เท่ากับ 0.4 ที่อุณหภูมิ  $4^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$  และ  $40^\circ\text{C}$  ใน Conduction Colorimeter โดยข้อมูลจะถูกเก็บและประมวลผลในไมโครคอมพิวเตอร์ วัดปริมาณของ CA  $\text{CAH}_{10}$ ,  $\text{C}_3\text{AH}_6$  และ  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  โดยวิธี Quantitative X-ray Diffraction Analysis (QXRD) ณ เวลาต่างๆระหว่างการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชัน หลังจากที่ได้ตัวอย่างถึงเวลาก่อนแล้วตัวอย่างจะถูกบดใน Micronising Mill พร้อมกับอะซิโตน ปริมาณของส่วนประกอบต่าง ๆ ที่มีอยู่จะถูกหาโดยวิธี XRD ผลการทดลองพบว่าเมื่อเติมน้ำให้ส่วนผสม CA / GGBS ปฏิกิริยาแรกของการไฮเดรชันที่เกิดขึ้นคือ CA เปลี่ยนรูปเป็น  $\text{CAH}_{10}$  ต่อจากนั้น GGBS จะทำปฏิกิริยากับแคลเซียมไฮดรอกไซด์แล้วเกิดผลึกที่ไฮเดรตซึ่งมีซิลิกา รวมอยู่ด้วย แต่ปฏิกิริยาจะเกิดช้ามากในช่วงเดือนแรก ที่อุณหภูมิ  $4^\circ\text{C}$  และ  $20^\circ\text{C}$  ปฏิกิริยาไฮเดรชันของ slag จะผลิต  $\text{CAH}_{10}$  ในขณะที่ อุณหภูมิ  $40^\circ\text{C}$  จะผลิต  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  สารประกอบเหล่านี้จะไปดึงแคลเซียมไฮดรอกไซด์ออกมาจากสาร



ละลายดังนั้นจะไปหยุดการคอนเวอชันของ  $CAH_{10}$ ,  $C_2AH_8$  ไปเป็น  $C_3AH_6$  จากผลการทดลองข้างต้น ทำให้สามารถคาดได้ว่าการเติม GGBS ลงไปผสมใน HAC จะช่วยลดการเกิดคอนเวอชันได้

Majumdar และคณะ(1989) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาเคมีของการไฮเดรชันและคุณสมบัติทางกลของการผสม HAC กับ GGBS โดยการศึกษาจะใช้เครื่องมือ Conduction Colorimetry และ XRD วิธีการทดลองเริ่มจากการวัดส่วนประกอบทางเคมีและเฟส CA กับ  $C_{12}A_7$  ด้วยเครื่อง QXDA ส่วน GGBS ที่ใช้มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 4380  $cm^2/g$  เตรียมตัวอย่างผสมอัตราส่วน 1:1 โดยมวลของ HAC กับ GGBS และผสมน้ำในอัตราส่วน น้ำต่อซีเมนต์เท่ากับ 0.3 ที่อุณหภูมิ 4 °C , 20 °C และ 40 °C ภายใต้ไนโตรเจนใน Conduction Colorimeter พร้อมทั้งมีการศึกษาปฏิกิริยาไฮเดรชันโดยใช้ QXDA เพื่อหาปริมาณ CA,  $C_{12}A_7$ ,  $CAH_{10}$ ,  $C_2AH_8$ ,  $C_3AH_6$  และ  $C_2ASH_8$  ส่วนการทดสอบคุณสมบัติทางกลจะใช้ตัวอย่างที่อัตราส่วน 1:1 โดยมวลรวมของ HAC กับ GGBS ที่อัตราส่วนน้ำต่อซีเมนต์ 0.3 กับ 0.4 นำมาหล่อเป็นลูกบาศก์ซีเมนต์เพสต์ขนาด 10 มม. ลูกบาศก์จะถูกบ่มในอากาศชื้นเป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นจะถอดแบบนำไปแช่น้ำที่อุณหภูมิ 20 °C และ 40 °C เมื่อครบเวลาที่กำหนดจะนำมาหาค่ากำลังอัด เปรียบเทียบกับซีเมนต์เพสต์ที่ทำจาก HAC อย่างเดียว และหล่อลูกบาศก์ซีเมนต์มอร์ต้าขนาด 70.7 มม. อัตราส่วนซีเมนต์ต่อทราย 1:3 และ HAC ต่อ GGBS 1:1 นำไปบ่มในอากาศชื้น 24 ชั่วโมง แล้วนำไปแช่น้ำที่อุณหภูมิ 20 °C เมื่อครบกำหนดนำมาวัดกำลังรับแรงอัด สำหรับการทดสอบคอนกรีตได้หล่อลูกบาศก์คอนกรีตขนาด 100 มม. ที่อัตราส่วน 1:2.4:3.6 ของซีเมนต์ : ทราย : มวลรวม ซึ่งใช้ซีเมนต์ผสม 1:1 โดยมวลของ HAC : GGBS โดยมีอัตราส่วนน้ำต่อของแข็ง 0.45 กับ 0.56 นำไปบ่มในอากาศชื้น 24 ชั่วโมง ต่อจากนั้นจึงนำไปบ่มใต้น้ำ ที่อุณหภูมิ 20 °C และ 38 °C เมื่อครบกำหนดนำไปทดสอบกำลังรับแรงอัด ผลการทดลองพบว่า เมื่อเติม GGBS ลงใน HAC จะทำให้การลดลงของกำลังในคอนกรีต HAC ภายใต้สภาพอากาศร้อนและชื้นหมดไป นอกจากนี้ผลการทดลองยังยืนยันว่าการลดลงของกำลังที่อุณหภูมิสูง เนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของความพรุนดังเช่น ที่อุณหภูมิ 40 °C ซีเมนต์เพสต์ผสมจะมีกำลังเพิ่มขึ้นในขณะที่ความพรุนลดลง การเติม GGBS ในแคลเซียมอลูมิเนตที่มีน้ำอยู่จะทำให้เกิดการก่อตัวของ  $C_2ASH_8$  ซึ่งเป็นเฟสที่ตรวจพบในการทดลองก่อนหน้านี้เหมือนกัน โดยที่อัตราส่วน 1:1 โดยมวล HAC : GGBS ที่อัตราส่วน w/s 0.3 และเก็บใต้น้ำ

อุณหภูมิ  $40^{\circ}\text{C}$  จะพบเฟส  $\text{C}_3\text{AH}_6$  ซึ่งก่อตัวขึ้นในช่วงแรกแต่จะน้อยลง ในเวลาต่อมา โดยเปลี่ยนรูปไปเป็น  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  จนในเวลา 180 วัน  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  จะกลายเป็นเฟสส่วนใหญ่ในซีเมนต์ และใน 1 ปี  $\text{C}_3\text{AH}_6$  จะไม่พบในซีเมนต์เฟสอีกเลย นอกจากนี้ยังพบว่าค่าความพรุนจะลดลงเล็กน้อยเมื่อเวลาผ่านไปและกำลังจะเพิ่มขึ้นภายหลัง 28 วัน ที่อุณหภูมิ  $20^{\circ}\text{C}$  ซีเมนต์ผสมจะไม่พบผลึก  $\text{CAH}_{10}$  หลังจาก 6 เดือน เพราะถูกเปลี่ยนไปอยู่ในรูป  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  อย่างรวดเร็วภายในเวลา 6 เดือน และผลการทดลองยังได้แสดงว่าปัญหาการคอนเวอร์ชันในคอนกรีตจะไม่เกิดขึ้นหลังจากการหล่อเนื่องจากไม่พบเฟสที่ไม่คงตัว จากผลการทดลองจึงคาดได้ว่าการก่อรูปของผลึก  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  ในที่ที่มี  $\text{CAH}_{10}$  มากมาย จะเป็นปัจจัยสำคัญในการขจัดปัญหาการลดลงของกำลังของ HAC แต่กลไกในการเกิดยังคงซับซ้อนมากเพราะมีปริมาณส่วนประกอบที่มีรูปร่างไม่แน่นอน (Amorphous Gels) ในซีเมนต์เฟสที่มากซึ่งต้องทำการศึกษาทางด้าน Micro Structure ต่อไป

Singh และ Majumdar (1992) ได้ทำการศึกษาคุณสมบัติของซีเมนต์ผสมระหว่าง HAC กับสารปอซโซลานต่าง ๆ รวมทั้งผลของการผสม HAC กับ GGBS ที่เก็บตัวอย่างมาเป็นเวลา 5 ปี โดยการทดสอบคุณสมบัติทางเคมีของปฏิกิริยาไฮเดรชันระหว่าง HAC กับสารปอซโซลานต่างๆจะใช้วิธี Conduction Colorimetry, XRD, Thermogravimetry และ Electron Beam Microanalysis วิธีการทดลองเริ่มจากการวิเคราะห์ส่วนประกอบของสารปอซโซลานต่างๆ ที่จะนำมาผสมกับ HAC ซึ่งได้แก่ GGBS, Gasifier slags, Fly ash และ Metakaolin แล้วนำไปเตรียมตัวอย่างดังเช่นการทดลองก่อนหน้านี้นำไปวิเคราะห์เฟสที่เกิดขึ้น ลักษณะของ Micro Structure อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น กำลังรับแรงอัด และความต้านทานต่อซัลเฟต ซึ่งใช้สารละลาย  $\text{NaSO}_4$  และ  $\text{MgSO}_4$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลองพบว่า คอนกรีตที่ทำจาก HAC ผสมกับ GGBS ที่อัตราส่วน 1:1 มีกำลังรับแรงอัดสูงขึ้นไปตลอด 5 ปี ภายใต้น้ำที่อุณหภูมิ  $20^{\circ}\text{C}$  และ  $38^{\circ}\text{C}$  และยังคงพบเฟส  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  ในปริมาณมากดังนั้นเฟสนี้จะเป็นเฟสที่คงตัวถาวรของปฏิกิริยาไฮเดรชัน อุณหภูมิที่สูงขึ้นจากปฏิกิริยาไฮเดรชัน ในกรณีของคอนกรีตที่ผสม GGBS จะต่ำกว่าที่ไม่ผสม GGBS ความต้านทานต่อซัลเฟตของ HAC ที่ผสม GGBS จะสูงกว่าที่ไม่ผสมด้วย สารปอซโซลานที่ใช้ผสมกับ HAC และทำให้เกิด  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  ได้ง่ายคือ Silica Fume และ Metakaolin ผลการตรวจพบเฟสไฮเดรชันของสารปอซโซลานกับ HAC แสดงในตารางที่ 14 ซึ่ง

แสดงให้เห็นว่าสารปอซโซลานที่ก่อให้เกิดเฟส  $C_2ASH_8$  ในเวลาต่อมาจะเหมาะสมที่จะนำมาผสมกับ HAC มากกว่า

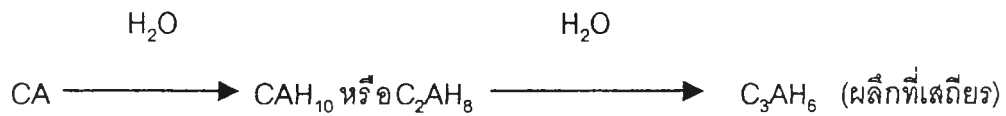
Singh และ Majumdar (1992) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาไฮเดรชันของ  $CA_2$  (Calcium Dialuminate) ซึ่งผสมและไม่ผสมกับ GGBS ผลการทดลองพบว่า  $CA_2$  ทำปฏิกิริยากับน้ำช้ามากที่อุณหภูมิ  $20\text{ }^{\circ}C$  แต่จะเร็วขึ้นที่อุณหภูมิ  $40\text{ }^{\circ}C$  โดยผลของปฏิกิริยาที่ทั้งสองอุณหภูมิคือ  $C_2AH_8$ ,  $AH_3$  (Gibbsite) และอลูมินาเจล จะเห็นว่าไม่พบ  $C_3AH_6$  ที่อุณหภูมิ  $40\text{ }^{\circ}C$  เมื่อผสม  $CA_2$  กับ CA พบว่าที่อุณหภูมิ  $20\text{ }^{\circ}C$  ปฏิกิริยาไฮเดรชันที่เกิดขึ้นจะเป็นของเฟส CA ส่วนเฟส  $CA_2$  จะไปเป็นตัวหน่วงการทำปฏิกิริยาของ CA กับน้ำและเมื่อผสม GGBS เข้าไปด้วยใน  $CA_2$  หรือ  $CA_2$  ผสม CA จะทำให้เกิดการก่อตัวของ  $C_2ASH_8$  ที่อุณหภูมิ  $40\text{ }^{\circ}C$  ที่เวลา 3 วัน การเติม GGBS จะช่วยลดปริมาณความร้อนที่เกิดขึ้นในช่วง 24 ชั่วโมงแรกของปฏิกิริยาไฮเดรชันทั้งที่อุณหภูมิต่ำและสูง

Rayment และ Majumdar (1993) ได้ศึกษาส่วนประกอบทางเคมีที่แท้จริงของเฟส CA,  $C_2S$  Ferrite และ Pheochroite ในปูนเม็ด HAC โดยวิธี Electron Probe Microanalysis และส่วนประกอบของ Stratlingite ซึ่งเตรียมจากการผสม HAC กับ GGBS เป็นเวลา 5 ปี ก็ได้ถูกวิเคราะห์ด้วยโดยวิธี Scanning Electron Microscope ซึ่งใช้กับ Energy Dispersive X-ray Analyser นอกจากนี้ยังมีการตรวจสอบหาปริมาณ Fe และ Mg ใน  $C_2ASH_8$  ด้วย ผลการทดลองพบการแทนที่ Al โดย Fe ใน CA มีเพียงแค่ 4% และพบว่าในโครงสร้างของ  $C_2S$  อาจจะมี Al และ Fe เล็กน้อย เฟส Stratlingite ที่พบในปูนซีเมนต์ผสมนี้น่าจะมีสูตรโครงสร้างเป็น  $[Ca_2Al(OH)_6][Al SiO_3(OH)_2 \cdot 4H_2O]$  แต่ยังพบ Fe, Mg, S, Ti ในโครงสร้างอีกด้วย

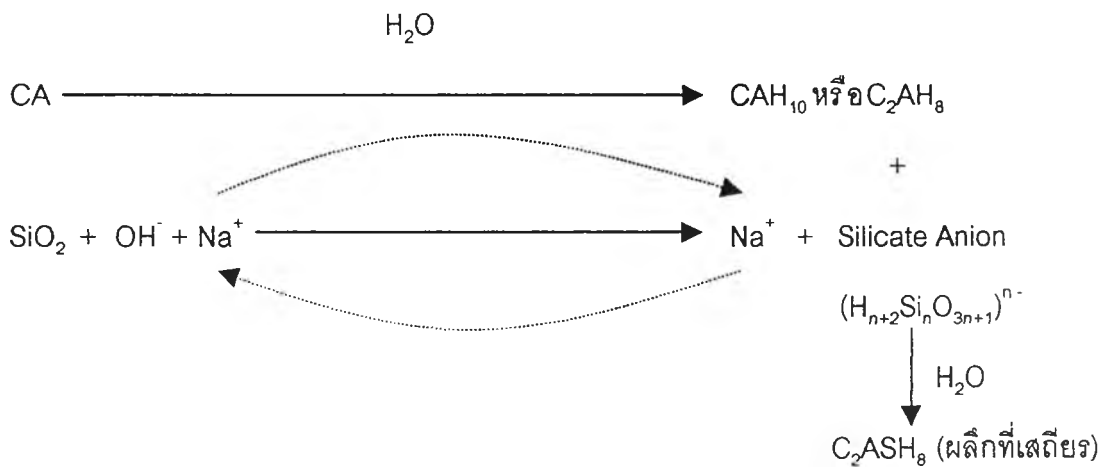
Jian Ding และคณะ(1995)ได้ทำการศึกษาผลของ  $Na_2SO_4$  (Sodium Sulphate) ที่มีต่อการก่อตัวของเฟส  $C_2ASH_8$  ใน HAC ที่ผสมซิลิกาฟุ้ง (Silica Fume) เพื่อป้องกันการเกิดคอนเวอร์ชันของเฟส  $CAH_{10}$  หรือ  $C_2AH_8$  ไปเป็น  $C_3AH_6$  วิธีทำการทดลองเริ่มจากการผสม HAC, Silica Fume, Sodium Sulphate, Calcium Hydroxide, Sodium Tripolyphosphate (Superplasticizer) และน้ำที่อัตราส่วนต่างๆกันแล้วนำไปบ่มที่อุณหภูมิและเวลาที่ต่างกันด้วยจากนั้นนำไปตรวจสอบเฟสด้วยเครื่อง XRD และทดสอบค่ากำลังรับแรงอัด ผลการทดลองพบว่าโซเดียมไอออนมีบทบาทสำคัญต่อ

การก่อตัวของเฟส  $C_2ASH_8$  ในระบบ HAC-Silica Fume โดย  $C_2ASH_8$  เป็นผลมาจากปฏิกิริยาระหว่างซิลิกาที่ไฮเดรตแล้วกับเฟส  $CAH_{10}$  หรือ  $C_2AH_8$  โซเดียมไฮดรอกไซด์จะไปส่งเสริมให้ปริมาณซิลิกาที่ไฮเดรตมีมากขึ้นทำให้การก่อตัวของ  $C_2ASH_8$  มากขึ้นตามไปด้วย การไฮเดรชันของซิลิกาฟุ่มใน HAC ที่ปราศจากการเติมเกลือโซเดียมจะช้ามากทำให้ปริมาณซิลิกาที่ยังไม่ได้ไฮเดรตมีมากและจะไปเกาะอยู่บนผิวของ HAC ที่ไฮเดรตแล้วซึ่งอาจจะส่งผลทำให้กำลังของ HAC ลดต่ำลง กลไกการทำปฏิกิริยาของโซเดียมไฮดรอกไซด์กับ HAC และซิลิกาฟุ่มเป็นดังนี้

- การคอนเวอร์ชันในระบบ HAC



- การคอนเวอร์ชันในระบบ HAC-Microsilica-Sodium Salt



จากสมการข้างบนพบว่า การเติม  $Na_2SO_4$  จะเปลี่ยนผลของการเกิดคอนเวอร์ชันโดยจะก่อให้เกิด  $C_2ASH_8$  แทน  $C_3AH_6$  โดยโซเดียมไฮดรอกไซด์จะไปกระตุ้นบริเวณพื้นที่ผิวของซิลิกาให้ทำปฏิกิริยาได้ดีขึ้น นอกจากนี้พบว่าปริมาณแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่เติมใน HAC จะไปกระตุ้นให้เกิดการคอนเวอร์ชันไปเป็น  $C_3AH_6$  ที่อุณหภูมิต่ำได้แต่ปฏิกิริยานี้จะถูกยับยั้งโดย  $Na_2SO_4$  ที่เติมเข้าไปเนื่องจากสามารถทำปฏิกิริยากับแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่ปล่อยออกมาระหว่างการไฮเดรตของ HAC ได้ ในด้านกำลังรับแรงอัดเกลือโซเดียมยังช่วยป้องกันการลดลงของกำลังเนื่องจากการคอนเวอร์ชัน กำลังรับแรงอัดของมอร์ต้า

HAC ที่เวลา 1 วัน มีค่าประมาณ 70 MPa และจะลดลงไปเหลือ 32 MPa ที่เวลา 14 วัน ส่วนมอร์ต้าที่ผสม 20% ซิลิกาฟูมและ 2%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  จะมีกำลังรับแรงอัดเท่ากับ 28 MPa ในวันแรกแล้วจะมีกำลังเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเป็น 50 และ 60 MPa ที่เวลา 14 และ 28 วัน ตามลำดับ เมื่อเพิ่มปริมาณของซิลิกาฟูมในมอร์ต้าเป็น 30% จะทำให้กำลังลดลงซึ่งเหตุผลอาจเนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนน้ำต่อซีเมนต์จาก 0.40 ไปเป็น 0.46 เพื่อให้ความสามารถเทได้ (Workability) เทียบเท่ากันหรือมาจากผลกระทบของอนุภาคซิลิกาที่ยังไม่ไฮเดรตทำให้โครงสร้างของเฟสในปูนซีเมนต์ไม่แข็งแรง

Majumdar และคณะ (1998) ได้ทำการศึกษาคุณสมบัติของ BRECEM ณ เวลา 10 ปี โดยทำการศึกษาที่อัตราส่วน w/c 0.45 และ 0.56 ซึ่งเก็บไว้ได้น้ำที่อุณหภูมิ  $20^\circ\text{C}$  และ  $38^\circ\text{C}$  ผลการทดลองพบว่าการพัฒนากำลังอัดกับเวลาของ BRECEM จะเพิ่มขึ้นน้อยมากที่เวลา 10 ปี เปรียบเทียบกับเมื่อ 5 ปี ทั้งที่อุณหภูมิ  $20^\circ\text{C}$  และ  $38^\circ\text{C}$  การตรวจสอบเฟสของปฏิกิริยาไฮเดรชันในคอนกรีต 10 ปี โดยวิธี XRD พบว่ามีลักษณะเฟสเหมือนกันทั้งในอัตราส่วน w/c 0.45 และ 0.56 ใน HAC ที่ไม่ผสม GGBS จะพบ  $\text{C}_3\text{AH}_6$  และ  $\text{AH}_3$  มาก ส่วนใน BRECEM จะไม่พบเฟสเหล่านี้ แต่จะพบ  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  แทนทั้งที่อุณหภูมิ  $20^\circ\text{C}$  และ  $38^\circ\text{C}$  การตรวจสอบเฟสโดยวิธี Thermogravimetric ก็ให้ผลเช่นเดียวกัน ดังนั้นจากผลการทดลอง 10 ปี ของ BRECEM คอนกรีต พบว่า  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  น่าจะเป็นเฟสที่คงตัวและทำให้เกิดการพัฒนากำลังในคอนกรีต

Singh และคณะ (1997) ได้ทำการทดลองผลิตปูนซีเมนต์ชนิดพิเศษชื่อ Iron Rich Cement โดยใช้ Red Mud ซึ่งเป็นกากแร่ที่เกิดจากการผลิตแร่อลูมินา นำไปผสมกับปูนขาว บอกลाइด์ และ ยิปซัม เพื่อใช้เป็นวัสดุดิบแล้วทำการศึกษผลกระทบของส่วนผสม เวลาในการเผาและอุณหภูมิในการเผาที่มีต่อสมบัติของซีเมนต์ วิธีการทดลองเริ่มจากการนำวัสดุดิบแต่ละชนิดมาผสมกันตามสัดส่วนที่จะทดลองแล้วบดผสมเข้าด้วยกันใน Ball Mill เป็นเวลา 45 นาที แล้วผสมน้ำให้ชื้นขึ้น นำไปหล่อในแบบหล่อลูกบาศก์ขนาด  $5*5*5$  ซม.<sup>3</sup> จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ  $100^\circ\text{C}$  ก่อนแล้วจึงเผาต่อไปให้เป็นปูนเม็ดใน Electric-Furnace ให้ความร้อนเฉลี่ย  $200^\circ\text{C}$  / ชั่วโมง รักษาระดับไว้ในช่วง  $1150-1350^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากเผาเสร็จปูนเม็ดจะถูกทำให้เย็นลง 1 คืนในเตาเผาจนมีอุณหภูมิห้องแล้วนำมาบดรวมกับยิปซัมและร่อนผ่านตะแกรงขนาด 50 ไมโครเมตร เพื่อศึกษาผลของสัดส่วนทางเคมี

ตารางที่ 14 เฟสใน HAC ที่ผสมสารปอซโซลานต่างชนิดกัน (Singh และ Majumdar, 1992)

| Mass Ratio | Material               | Age   | Water at 20 °C    |                                |                                 | Water at 40 °C    |                                |                                 |
|------------|------------------------|-------|-------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------|--------------------------------|---------------------------------|
|            |                        |       | CAH <sub>10</sub> | C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> | C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub> | CAH <sub>10</sub> | C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> | C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub> |
| 40/ 60     | HAC/ Gasifier slag     | 7 d   | /                 | -                              | Tr                              | /                 | /                              | Tr                              |
|            |                        | 28 d  | /                 | -                              | Tr                              | /                 | /                              | /                               |
|            |                        | 180 d | /                 | -                              | /                               | /                 | /                              | /                               |
|            |                        | 1 yr  | /                 | -                              | /                               | /                 | /                              | /                               |
| 60/ 40     | HAC/ PFA (UK)          | 7 d   | /                 | /                              | Tr                              | -                 | /                              | Tr                              |
|            |                        | 28 d  | /                 | /                              | /                               | -                 | /                              | Tr                              |
|            |                        | 1 yr  | /                 | /                              | Tr                              | -                 | /                              | -                               |
| 50/ 50     | HAC/ PFA ( USA)        | 7 d   | /                 | -                              | -                               | /                 | -                              | -                               |
|            |                        | 28 d  | /                 | -                              | -                               | /                 | Tr                             | -                               |
|            |                        | 180 d | /                 | Tr                             | Tr                              | /                 | /                              | /                               |
|            |                        | 1 yr  | /                 | -                              | /                               | No determined     | No determined                  | No determined                   |
| 50/ 50     | HAC/ Italian pozzolana | 7 d   | /                 | -                              | -                               | /                 | /                              | Tr                              |
|            |                        | 28 d  | /                 | /                              | Tr                              | /                 | /                              | /                               |
|            |                        | 1 yr  | /                 | Tr                             | /                               | /                 | /                              | /                               |
| 60/ 40     | HAC/ Silica fume       | 7 d   | /                 | -                              | -                               | -                 | /                              | /                               |
|            |                        | 28 d  | /                 | /                              | /                               | -                 | /                              | /                               |
|            |                        | 180 d | /                 | /                              | /                               | -                 | /                              | /                               |
| 50/ 50     | HAC/ Metakaolin        | 7 d   | /                 | -                              | /                               | /                 | Tr                             | /                               |
|            |                        | 28 d  | /                 | -                              | /                               | /                 | Tr                             | /                               |
|            |                        | 180 d | /                 | -                              | /                               | /                 | Tr                             | /                               |
|            |                        | 1 yr  | /                 | -                              | /                               | /                 | Tr                             | /                               |
| 50/ 50     | HAC/ GGBS              | 7 d   | /                 | -                              | -                               | -                 | /                              | /                               |
|            |                        | 28 d  | /                 | -                              | /                               | -                 | /                              | /                               |
|            |                        | 180 d | /                 | -                              | /                               | -                 | /                              | /                               |
|            |                        | 1 yr  | Tr                | -                              | /                               | -                 | Tr                             | /                               |

/ - detected , Tr – Traces

ได้ใช้ตัวอย่างที่มีส่วนผสมของวัตถุดิบต่างกันไป 2 ชุด โดยคงอุณหภูมิและเวลาการเผาไว้ที่  $1250^{\circ}\text{C}$  2 ชั่วโมง และเพื่อที่จะศึกษาผลกระทบของเวลาและอุณหภูมิในการเผาที่มีต่อคุณสมบัติซีเมนต์ได้ใช้ตัวแทนของตัวอย่างในแต่ละชุดนำมาเผาที่อุณหภูมิต่างกัน ( $1150, 1200, 1250, 1300, 1350^{\circ}\text{C}$ ) สำหรับเวลาคงที่ 2 ชั่วโมง และเปลี่ยนช่วงเวลาจาก 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ  $1250^{\circ}\text{C}$  คงที่ โดยตัวอย่างของปูนซีเมนต์ที่ผลิตได้ในแต่ละชุดจะนำไปทดสอบหาค่ากำลังรับแรงอัดและชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นในซีเมนต์ ผลการทดลองพบว่า Iron Rich Cement มีค่ากำลังรับแรงอัดที่ 28 วันที่ยอมรับได้ส่วนคุณสมบัติของซีเมนต์ขึ้นกับส่วนผสมเป็นอย่างมาก เฟสที่เกิดขึ้นในซีเมนต์ขึ้นกับปริมาณยิปซัมในวัตถุดิบโดยถ้ามียิปซัม 7.5 % เฟสที่เกิดขึ้นคือ  $\text{C}_4(\text{AF})_3\text{S}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$  และ  $\text{C}_2\text{F}$  เมื่อเพิ่มถึง 12.5% เฟสที่เกิดขึ้นคือ  $\text{C}_4(\text{AF})_3\text{S}$  และ CT ส่วนเวลาและอุณหภูมิที่ทำให้กำลังสูงสุดคือ 1-1.5 ชั่วโมง และ  $1250^{\circ}\text{C}$

สุนันท์ (2524) ทำการศึกษาการผลิตปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์โดยใช้กากหินน้ำมันเป็นวัตถุดิบร่วมกับหินปูนและดินเหนียวโดยก่อนทำการผลิตได้ทดสอบหาองค์ประกอบทางเคมีของวัตถุดิบแต่ละชนิดเพื่อที่จะคำนวณหาสัดส่วนที่เหมาะสม ส่วนอุณหภูมิและเวลาที่จะใช้เผาวัตถุดิบผสม ได้ทำการทดสอบเบื้องต้นโดยนำปูนเม็ดที่เผา ณ อุณหภูมิและเวลาต่างๆ มาทดสอบหาเปอร์เซ็นต์ Free Lime จากผลการทดสอบเบื้องต้นจึงได้ผลิตซีเมนต์ที่อุณหภูมิ  $1400^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำปูนเม็ดที่ผลิตได้ไปบดให้ละเอียดพร้อมกับเติมยิปซัม 5% ผสมเข้าด้วยกัน แล้วจึงนำซีเมนต์ผงนี้ไปทดสอบ คุณสมบัติทางเคมี ฟิสิกส์ รวมทั้งใช้ XRD ตรวจสอบด้วย ผลที่ได้พบว่าปูนซีเมนต์ที่ผลิตโดยใช้กากหินน้ำมันนี้อยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน และมีคุณภาพดี