

اثر کربنات نانو کلسیم بر خواص زودرس بتن با عملکرد بالا

یوسف بهرام بیگی

کارشناس ارشد عمران سازه

نام نویسنده مسئول:

یوسف بهرام بیگی

چکیده

در این مطالعه اثر افزودن نانو کربنات کلسیم (CaCO_3) بر خواص زودرس بتن های با عملکرد بالا در شبیه سازی شرایط سرد و نرمال مورد بررسی قرار گرفت. نانو CaCO_3 در نرخ های ۰، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد به عنوان جایگزینی حجمی برای سیمان اضافه شد. مخلوط های مشابه حاوی افزودنی های تسریع دهنده کلریدی و غیر کلریدی نیز برای مقایسه مورد آزمایش قرار گرفتند. نتایج نشان می دهد پتانسیل بالایی از نانو CaCO_3 برای تسریع روند گیرش و سخت شدن بتن با عملکرد بالا از طریق ارائه سایت های هسته ای، افزایش نقاط تماس و افزایش نسبت موثر آب به سیمان وجود دارد. با وجود اینکه نانو CaCO_3 یک اثر شتاب دهنده نسبتاً کمتری را نسبت به افزودنی های شتاب دهنده کلریدی و غیر کلریدی نشان می دهد، اما با خود مزیت هایی در تولید بتن دارد. این مزیت ها شامل توسعه ساختارهای کم نگهداری کننده از طریق حذف خطر خوردگی فولاد ناشی از مواد افزودنی شتاب دهنده مبتنی بر کلرید و همچنین یک بتن سازگار با محیط زیست از طریق کاهش میزان سیمان بتن با کارایی بالا است.

واژگان کلیدی: نانو کربنات کلسیم ، CaCO_3 ، بتن، بتن با عملکرد بالا.

مقدمه

به منظور سرعت بخشیدن به روند ساخت و ساز در هوای سرد، افزودنی های تسریع دهنده معمولاً به مخلوط بتن اضافه می شوند. انجمن صنایع تست و مواد آمریکایی (ASTM) مواد افزودنی شتاب دهنده را بعنوان مواد افزودنی که زمان گیرش را کاهش می دهد و مقاومت بتن ریزی بتن را افزایش می دهد (استاندارد ASTM C494 (ASTM، 2010) را تعریف می کند. این امر برای بتن ریزی در آب و هوای سرد و قالب برداری اولیه و تعمیر سریع پل ها و جاده ها مفید است. در میان افزودنی های شتاب دهنده مختلف، افزودنی های شتاب دهنده مبتنی بر کلر (CA) به مدت چندین سال به طور گسترده ای مورد استفاده قرار گرفته اند (رامچاندرن، ۱۹۹۵). با این وجود، ناکامی اصلی آنها این است که یون های کلرید می توانند در روند خوردگی فولاد تقویت کننده نقش داشته باشند که همین امر نیز دوام و ایمنی ساختارهای بتنی را به خطر می اندازد. برای غلبه بر این موضوع، افزودنی های شتاب دهنده غیر کلریدی (NCA) پیشنهاد شده است. با این حال، دوزهای بالایی از این افزودنی های شتاب دهنده به طور معمول برای رسیدن به اثرات شتاب دهنده مشابه با افزودنی های شتاب دهنده کلر (رامچاندرن، ۱۹۹۵) مورد نیاز است، بنابراین منجر به جایگزینی ارزان تر خواهد شد.

هم چنین سنگ آهک (یعنی کربنات کلسیم (CaCO₃)) توانایی سرعت بخشیدن به روند هیدراتاسیون سیمان پرتلند را دارد. CaCO₃ معمولاً کلرید ندارد و به راحتی می تواند در گچ و سنگ مرمر پیدا شود یا با ترکیب کلسیم و دی اکسید کربن به صورت مصنوعی تولید شود (مایرز، ۲۰۰۷). مطالعات نشان داده اند که کربنات کلسیم فرآیند هیدراتاسیون را، به عنوان یک محل هسته ای که در آن محصولات هیدراتاسیون سیمان شکل می گیرد، تسریع می بخشد. این اثر میکرو فیزیکی منجر به افزایش سرعت پیشرفت خواص مکانیکی می شود (ساتو و بیودون، ۲۰۰۷). یک اثر تسریع بالاتر زمانی رخ می دهد که CaCO₃ بیشتری اضافه شود. با این حال، بیش از مقدار مطلوب CaCO₃ (که عمدتاً به اندازه ذرات آن بستگی دارد) می تواند منجر به کاهش مقاومت مکانیکی شود (کاکالی و همکاران، ۲۰۰۰). بتن با عملکرد بالا (UHPC) نشان دهنده یک جهش در توسعه تکنولوژی بتن است. این خانواده جدید از بتن به طور خاص دارای مقاومت فشاری در محدوده ۱۲۵-۲۳۰ مگاپاسکال (۱۸ تا ۳۳ کیلوگرم) هستند و با نسبت بسیار کم آب-بند (w/b) مشخص می شود. خصوصیات رئولوژیکی مناسب را می توان از طریق ترکیبی از بسته بندی دانه بندی بهینه سازی شده و استفاده از افزودنی های کم مخلوط آب با راندمان بالا به دست آورد. UHPC دارای رفتارهای طولانی مدت خزش و انقباض، مقاومت بالا در برابر نفوذ یون کلرید و توانایی مقابله در برابر چرخه ذوب-انجماد است. مقاومت بالا و افزایش دوام باعث شده است که این ماده یک قهرمان قوی برای ساخت، تقویت و بازسازی پل ها و سایر زیرساخت های حمل و نقل باشد (تانگ، ۲۰۰۴). علاوه بر این، UHPC توانایی ایجاد ساختارهایی سبک تر و باریک تر را نیز دارد (وان تان و همکاران، ۲۰۱۱). با این وجود نسبت آب به سیمان بسیار کم (W/C) از UHPC باعث می شود که مقدار زیادی از سیمان به صورت هیدراته نشده در ریز ساختارها باقیمانده بماند (گرنجر و همکاران، ۲۰۰۵). چنین سیمان هیدراته نشده ای به عنوان یک ماده بسته بندی ذرات عمل می کند و یک ساختار چگال تر و در نتیجه قوی تر ایجاد می کند (گریبل، ۲۰۰۵). علاوه بر این، هنگامی که بر روی سایت بتن ریزی می شود، UHPC نیز ممکن است دچار زمان گیرش طولانی شود (گریبل، ۲۰۰۷). که همین امر نیز موجب قالب برداری دیرتر و در نتیجه تاخیر در زمانبندی ساخت و ساز شود.

از زمان اختراع نانومواد، صنعت بتن سرمایه گذاری های قابل توجهی را برای بررسی تاثیرات مواد نانو در بتن و برنامه های کاربردی بالقوه خود انجام داده است (بالارگو، ۲۰۰۵). بسیاری از مواد افزودنی نانو باعث نتایج برتری نسبت به همتایان کوچک خود می شوند. به عنوان مثال، در مطالعه قبلی نشان داده شد که افزودن نانو سیلیکون دی اکسید (SiO₂) (۴۰ نانومتر) باعث افزایش مقاومت فشاری زودرس در حدود دو برابر بیشتر از مقاومت فشاری ایجاد شده در اثر افزودن فوم سیلیس (۱، ۰.۱ mm) می شود (جو و همکاران، ۲۰۰۷). اگر تعداد تحقیقات محدودی به اثرات ذرات CaCO₃ پرداخته اند اما تحقیقات محدودی به بررسی اثرات افزودن نانو CaCO₃ (۱۵-۴۰ نانومتر) و همچنین بهره وری و کاربرد بالقوه، به ویژه در UHPC پرداخته اند. در این مقاله اثرات افزودن نانوکلسیم کربنات به عنوان جایگزین جزئی برای سیمان بر ویژگی های زودرس UHPC بررسی شده است. دوزهای زیاد از میکرو کلسیم کربنات می تواند اثرات زیان آور در بتن را افزایش دهد. بنابراین، می باید مزایای استفاده از نانو کربوکسیلیک کلسیم را به عنوان جایگزینی جزئی برای سیمان را بررسی کرد زیرا ممکن است که مقادیر پایین تر از نانوکلسیم کربنات مقادیر مشابهی از اثرات تسریع دهنده را در مقایسه با استفاده از میکرو کلسیم کربنات تولید نمایند.

علاوه بر این، نانوذرات کلسیم کربنات می تواند بخشی از سیمان غیر هیدراته را در UHPC جایگزین کند، که باعث کاهش تولید سیمان می شود، بنابراین منجر به انتشار دی اکسید کربن (CO₂) و بتن سازگار با محیط زیست می شود.

برنامه تجربی

برنامه تجربی کنونی با هدف درک مکانیسم های استفاده از نانو-کلسیم کربنات در UHPC است. این کار به منظور دستیابی به اثرات مثبت یا منفی بالاتری نسبت به میکروکلسیم کربنات و افزودنی های شتاب دهنده معمول، اهمیت اساسی دارد، در حالی که به طور بالقوه نواقص آنها را از بین می برد. در این مطالعه، نظارت بر فرآیند هیدراتاسیون (درجه هیدراتاسیون، گرمای ناشی از هیدراتاسیون، مدت زمان گیرش Vicat) و مشخصه خواص مکانیکی و توسعه ریزساختار بر روی مخلوط های UHPC حاوی محتویات مختلف نانو-کلسیم کربنات انجام شد که هدف آن بررسی اثر شتابدهی این ماده در مقایسه با مخلوط های شتاب دهنده متفاوت است.

نسبت های مواد و مخلوط

یک سیمان پورتلند معمولی حاوی ۶۱٪ سیلیکات تری کلسیم (C3S)، ۱۱٪ سیلیکات دی کلسیم، ۹٪ آلومینات تری کلسیم، ۷٪ تری کلسیم آلومینوفتر، ۳٪ سولفور تری اکسید (SO3) و ۰٫۸۲٪ معادل قلیایی است. فوم سیلیکا با مساحت سطح $2 \text{ m}^2 / \text{g}$ به عنوان یک پودر خشک اضافه شده است. ترکیب شیمیایی آن شامل ۹۳٫۱٪ SiO2، ۱٪ اکسید آهن (III)، ۰٫۱۳٪ اکسید آلومینیوم، ۰٫۷۱٪ اکسید منیزیم، ۰٫۴۳٪ است. با توجه به پیشنهادات پائولینی و کورانا (۱۹۹۸)، سنگدانه درشت استفاده نشده است. شن و ماسه کوارتز با اندازه ذرات در محدوده ۰٫۸-۰٫۱ میلیمتر استفاده شد. یک افزودنی کاهنده آب مبتنی بر پلیکربوکسیلات (HRWRA) با میزان ۳ درصد از وزن سیمان نیز اضافه شد. نانو کلسیم کربنات حاوی ۹۷٫۵٪ کلسیم کربنات با اندازه ذرات متوسط ۱۵-۴۰ نانومتر با نرخ ۰٫۵، ۲٫۵، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد به عنوان جایگزینی حجمی برای سیمان اضافه شد. ذرات نانو کلسیم کربنات از طریق واکنش های چند فازی بین دوغاب هیدروکسید کلسیم و گاز CO2 در داخل یک راکتور بسته بندی دوار استفاده می شود که در آن نیز از روش گرانش استفاده می شود. اطلاعات بیشتر در مورد ذرات نانو کلسیم کربنات در (چن و همکاران ۲۰۰۰) موجود است. نانوذرات به دلیل نیروهای واندروالسی بالای بین ذرات (مانند ونگلر و نیرجل، ۲۰۰۷) تمایل به هم چسبیدن دارند. بنابراین، از فراصوت برای اعمال تنش های بالا بر روی نانو ذرات استفاده می شود تا این بهم چسبیدگی شکسته شود و تریذرات کوچک (آئوکی و همکاران، ۱۹۸۷؛ جانسون و همکاران، ۱۹۷۲) با حداقل آلودگی، ایجاد شود زیرا نیازی به تماس مستقیم بین ذرات پراکنده و پروب فراصوت نیست (کاسترز و همکاران، ۱۹۹۳). بهم چسبیدگی به شدت بر عملکرد نانوذرات تاثیر می گذارد و باعث کاهش کارایی می شود. بنابراین، از فراصوت برای تولید نانو کلسیم کربنات با کمترین چسبندگی، استفاده می شود.

تعدادی از محققان بر روی تنظیم خواص فیزیکی و شیمیایی نانوذرات به عنوان تکنیک جایگزین در محل برای غلبه بر مشکل چسبندگی تمرکز کرده اند. این پژوهش شامل استفاده از تغییرات هیدروفوبیک بر روی سطوح نانوذرات (جیروی، ۲۰۱۰) یا استفاده از یک پوشش سورفاکتانت برای افزایش پراکندگی می باشد (بنتر و همکاران، ۲۰۱۲). با این حال، پیش مخلوط نانوذرات با ترکیبات دیگر بتن قبل از اضافه کردن آب می تواند سطح قابل قبولی از پراکندگی را به دست آورد (ساتو و بیودین، ۲۰۱۱). اینکار اخیرا توسط یک مطالعه انجام گرفت که به تفاوت بزرگ بین اندازه ذرات متوسط سیمان و فاصله بین نانو ذرات بستگی داشت (یزدان باخش و گرسی، ۲۰۱۲).

به صورت تجاری CA و NCA به ترتیب با نرخ های ۲-۴٪ و ۱٫۵-۳٪ با توجه به محتوای سیمان اضافه شدند. آب بر اساس HRWRA و افزودنی های شتاب دهنده برای مقدار W / C مشخص شد. ترکیب انتخاب شده از مخلوط کنترل، که یک طبقه شناخته شده از UHPC بدون دانه های جامد است (هولچماچر و همکاران، ۲۰۰۵؛ ما و همکاران، ۲۰۰۴؛ سولیمان و نهدي ۲۰۱۲) و ویژگی های مخلوط آزمایش شده به ترتیب در جداول ۱ و ۲ نشان داده شده است.

جدول ۱: ترکیب مخلوط کنترل

مواد	مقدار سیمان
سیمان	1-00
فوم سیلیس	0-30
ماسه کوارتز (0-1-0-5 mm)	0-43
ماسه کوارتز (0-3-0-8 mm)	1-53
آب	0-25
HRWRA	0-03

جدول ۲ مخلوط آزمایش شده

مخلوط	Nano-CaCO ₃ : % ^a	CL: % ^b	NCL: % ^b
C	—	—	—
L2-5	2-5	—	—
L5	5-0	—	—
L10	10-0	—	—
L15	15-0	—	—
CA1	—	2-0	—
CA2	—	4-0	—
NCA1	—	—	1-5
NCA2	—	—	3-0

a. به عنوان جایگزینی حجمی برای سیمان
b. به عنوان جایگزینی وزنی برای سیمان

روش های تست و آماده سازی نمونه

کارایی هر مخلوط بر اساس شاخص جریان (F) مطابق با ASTM C1437 (ASTM)، (2007) مورد ارزیابی قرار گرفت. تست مقاومت فشاری بر روی مکعب UHPC با اندازه ۵۰ میلیمتری (۲ اینچ) در سن (۶، ۸، ۱۰، ۱۲ و ۲۴ ساعت) و ۲۸ روز انجام شد. دو رژیم گیرش، یعنی ۱۰ و ۲۰ و C۱۸ (۵۰ و F۶۸۸)، در یک محیطی برای شبیه سازی شرایط سرد و طبیعی محل انجام شد. زمان گیرش بر روی سه نمونه خمیر سیمان با استفاده از سوزن ویکات بر اساس ASTM C191 (ASTM)، (2008) اندازه گیری شد. مطالعات کالری سنجی نیمه آدیباتیک بر روی نمونه های UHPC در دو روز اول از هیدراتاسیون با استفاده از یک آزمایش تجربی انجام گرفت. در نهایت UHPC تهیه شد و به شکل منشوری (۶۰ * ۱۰۰ * ۲۵۰ میلی متر (۲،۵ * ۴ * ۱۰ اینچ)) ریخته شد. این قالب بلافاصله در جعبه عایق میکرو متخلخل قرار گرفت. سه ترموکوپل نوع T در مرکز حجم بتن در راستای طولی آن قرار داده شد تا دمای آن را کنترل کند. نمونه های تکراری نشان دهنده یک انحراف استاندارد ۱،۸۸ (3.248F) C برای حداکثر دمای نمونه است.

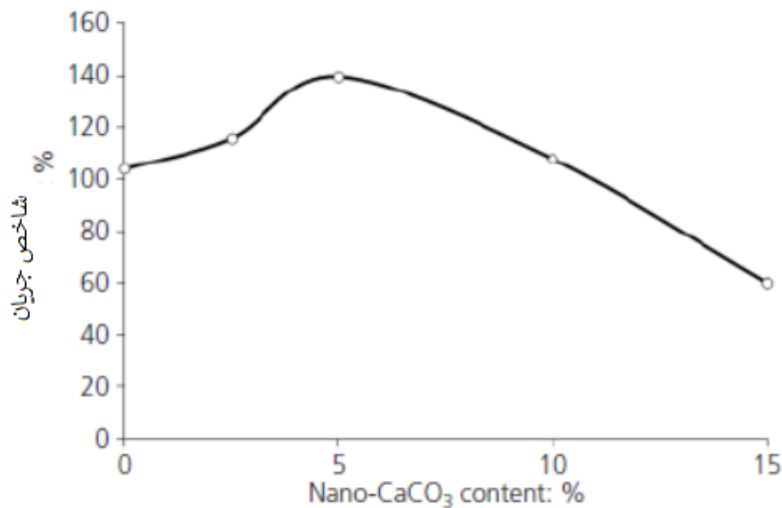
تجزیه و تحلیل ترموگرافی همراه با تجزیه و تحلیل ترموگرافی به دست آمده به منظور تعیین مقدار آب مرطوب و محدود (BW) در طی هیدراتاسیون استفاده شد. این روش غیرمستقیم معمولاً (به عنوان مثال لوکیلی و همکاران، ۱۹۹۹؛ موناگا و همکاران، ۲۰۰۴) برای اندازه گیری میزان هیدراتاسیون مورد استفاده قرار می گیرد. همانطور که تنها یک ترکیب بیندیری مورد استفاده قرار گرفت، یک همبستگی خطی بین مقدار BW و درجه هیدراتاسیون در توافق با مطالعات قبلی فرض شد (لوکیلی و همکاران، ۱۹۹۹؛ موناگا و همکاران، ۲۰۰۴؛ پان و هانسن، ۲۰۰۵؛ سلیمان و نهدي، ۲۰۱۱). روش آماده سازی و آزمون نمونه ها در جای دیگر ارائه شده است (لوکیلی و همکاران، ۱۹۹۹؛ سلیمان و نهدي، ۲۰۱۱).

نتایج و بحث

قابلیت جریان

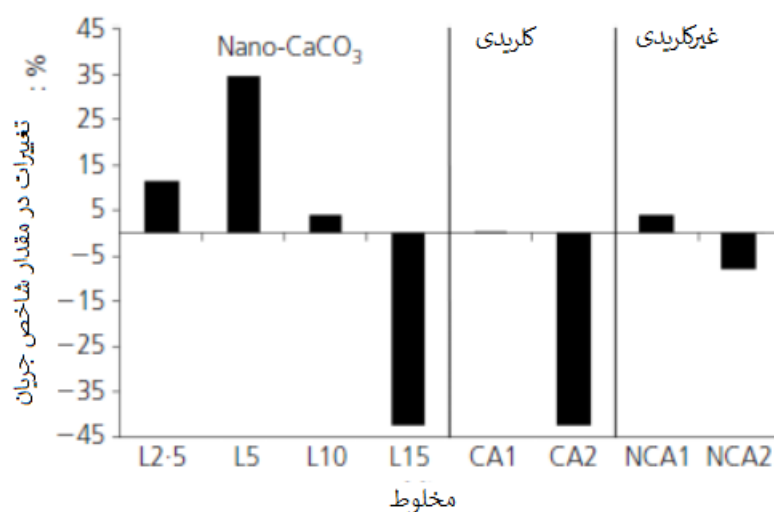
شکل ۱ تغییرات در قابلیت جریان مخلوط UHPC با ترکیب مختلف افزودنی نانو کلسیم کربنات را نشان می دهد: قابلیت جریان در ابتدا با میزان افزودن ۵ درصد نانو کلسیم کربنات افزایش می یابد و پس از آن با مقادیر بالاتری از نانو کلسیم کربنات کاهش می یابد. به عنوان مثال، افزایش میزان افزودنی نانو کلسیم کربنات از ۰ تا ۵ درصد منجر به افزایش ۳۰ درصد در شاخص جریان شد، در حالیکه افزایش میزان افزودنی از ۵ تا ۱۵ درصد باعث کاهش ۵۴ درصدی در شاخص جریان شد. نانو کلسیم کربنات دارای ذرات بسیار ریزی است و در نتیجه، سطح موثر (حدود ۴۰ مترمربع بر گرم) بالایی دارد. از این رو، نانو کلسیم کربنات میتواند اثر روانکاری بین دانه های سیمان تولید کند که همین امر نیز منجر به افزایش قابلیت جریان می شود (کمتر از ۵ درصد افزودن نانو کلسیم کربنات) (الخدیری و همکاران، ۲۰۰۲؛ اسپینگ، ۲۰۰۸).

با این حال، این سطح موثر بالا، با اضافه کردن بیش از ۵٪ نانو کلسیم کربنات، در نهایت، تقاضای آب را افزایش می دهد، که همین نیز منجر به تنش تسلیم و ویسکوزیته بالا و در نتیجه، کاهش قابلیت جریان می شود (بناچور و همکاران ۲۰۰۸؛ اسپینگ، ۲۰۰۸). تعامل بین دو مکانیزم می تواند در شکل ۱ توضیح داده شده است.



شکل ۱. شاخص جریان در مقابل میزان افزودنی نانو CaCO_3 - ترسیم شده است

تغییرات در شاخص جریان برای مخلوط های حاوی افزودنی های شتاب دهنده نانو کلسیم کربنات، کلرید و غیر کلرید در شکل ۲ نشان داده شده است. مخلوط هایی با ۵٪ نانو کلسیم کربنات در مقایسه با مخلوط های افزودنی کنترلی و افزودنی های شتاب دهنده، بهبود یافته اند. مخلوط با ۱۰٪ نانو کلسیم کربنات در مقایسه با NCA1، به صورت مشابهی عمل می کنند در حالی که مخلوط با ۱۵٪ نانو کلسیم کربنات مشابه با CA2 عمل می کند. به طور کلی، مخلوط هایی که حاوی نانو کلسیم کربنات هستند، کارایی بیشتری را نسبت به ترکیبات با افزودنی های شتاب دهنده تجاری نشان می دهند.



شکل ۲. تغییر در شاخص جریان برای مخلوط UHPC با استفاده از دوزهای مختلف نانو CaCO_3 ، CA و NCA با توجه به مقدار مخلوط کنترل

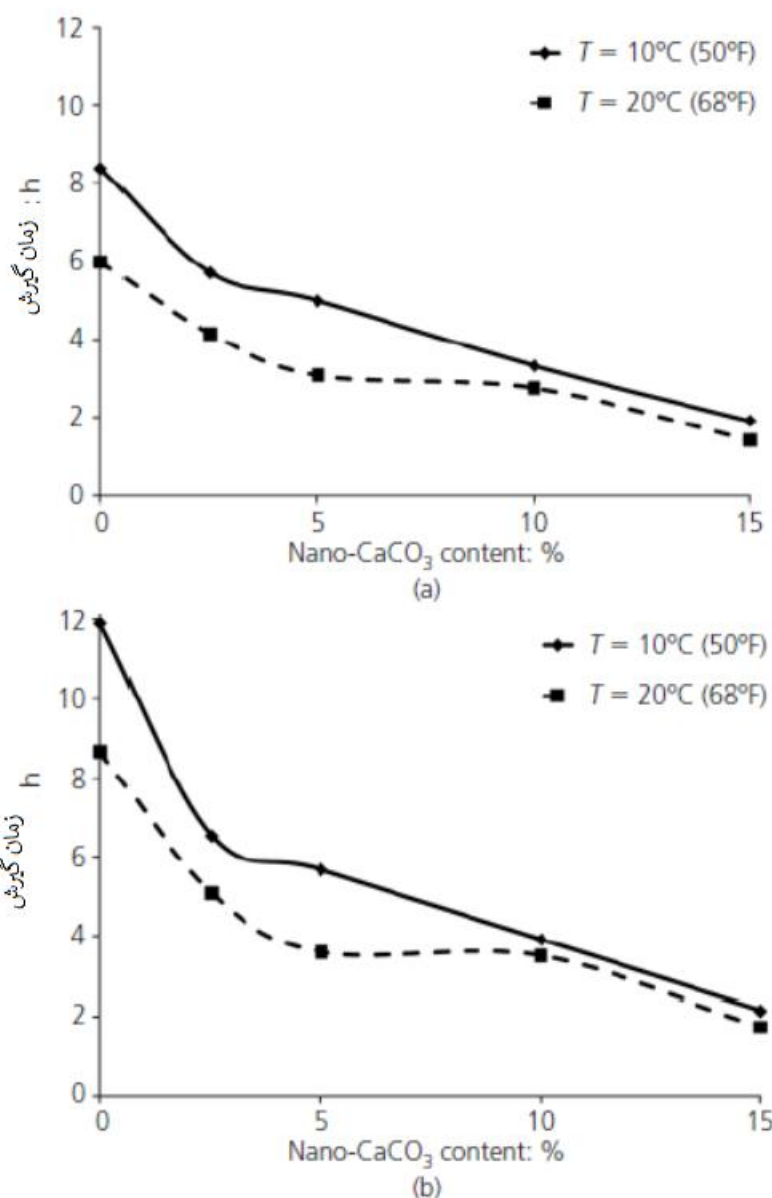
شکل ۳: مقاومت فشاری سنین اولیه مخلوط های UHPC با دوزهای مختلف نانو- CaCO_3 در (الف) $\text{C}10.8$ و (ب) $\text{C}20.8$ گیرش یافته اند. (حداکثر $\text{C} (7.4, \text{CV} (108\text{C} : 2.0\% (5.7, \text{L}2.5 : 6.4\% (4.9, \text{L}5 : 8.8\% (16.4, \text{L}10 : 6.6\% (10.5, \text{L}15 : 12.9\%)$

بنابراین، در محیط متخلخل بتن، نانوذرات باقیمانده می توانند به عنوان فیلترها عمل کنند، بنابراین ساختار چگال تری را تولید می کنند که باعث افزایش مقاومت فشاری می شود (لی و همکاران ۲۰۰۴؛ ماتچی و همکاران ۲۰۰۷).

افزون بر این، افزایش بیشتری در مقاومت فشاری با ۱۰٪ افزودن نانو کربنات کلسیم نانو کربنات کلسیم در دمای ۱۰۸ (508F) C در مقایسه با دمای ۲۰۸ (688F) C به دست آمد. این احتمالاً به دلیل تاثیر نانو کربنات کلسیم افزوده شده بر روی شتاب واکنش های هیدراتاسیون است. از این رو، نرخ آهسته هیدراتاسیون و تاخیر در توسعه مقاومت در دمای پایین ۱۰۸ (508F) C کاملاً توجیه پذیر است و همین نیز منجر به محصولات هیدراتاسیون بیشتر و ریز ساختار قوی تری می گردد (گوترریچ و دالزیل، ۱۹۹۰). مخلوط ها با اضافه شدن نرخی بیش از ۱۰٪ تا مدت ۲۴ ساعت، بدون در نظر گرفتن دمای گیرش، به صورت مشابهی عمل می کنند. این نشان می دهد که صرفنظر از دما، سطح جایگزینی سیمان ۱۰ درصد توسط نانو کربنات کلسیم ممکن است نزدیک به حالت بهینه و مطلوب باشد.

شکل ۴ (الف) و ۴ (ب) زمان گیرش خمیر سیمان با مقادیر مختلفی از نانو کربنات کلسیم در دمای ۱۰ و ۲۰۸ (۵۰ و ۶۸۸F) را نشان می دهد. در هر دو دمای گیرش، افزایش محتوای نانو کربنات کلسیم به طور قابل توجهی باعث کاهش زمان گیرش اولیه و نهایی نسبت به مخلوط کنترلی شد. به عنوان مثال، مخلوط با سطح جایگزینی ۵٪ نانو کربنات کلسیم باعث شد تا زمان گیرش نهایی را ۵۹٪ و ۵۲٪ در دمای ۱۰ و ۲۰۸ (۵۰ و ۶۸۸F) کاهش یابد. این کاهش در زمان گیرش به نظر نمی رسد که یک سطح نهایی باشد، بنابراین، به طور بالقوه می تواند زمان بیشتری را با سطوح بالاتری از نانو کربنات کلسیم (شکل ۴ (الف)) کاهش دهد. این عمل کاملاً مورد انتظار بود زیرا تعداد سایت های هسته ای در هنگام استفاده از نانومواد اضافی به طور قابل توجهی افزایش می یابد و همین نیز منجر به تشکیل محصولات هیدراتاسیون بیشتری می گردد (گوترریچ و دالزیل، ۱۹۹۰). همانطور که مقدار مواد هیدراته افزایش می یابد، تعداد نقاط تماس بین محصولات هیدراتاسیون نیز افزایش می یابد و در نهایت یک ریزساختار جامدی ایجاد می شود (لی، ۱۹۸۸).

با مخلوط هایی که حاوی بیش از ۵٪ نانو کربنات کلسیم هستند، مشخص شد که زمان گیرش اولیه و پایانی به دلیل عدم وجود اختلاف معنی داری که بین زمان گیرش در ۱۰ و ۲۰۸ (50۲۰۸F) C و ۶۸۸F وجود دارد، مستقل از این زمان می باشند (شکل ۴). این را می توان به سایت های متعدد هسته در مخلوط ها و فاصله بین ذرات کوچک نسبت داد (لی، ۱۹۸۸). از این رو، برای رسیدن به آستانه نفوذ، یک مقدار کمتر از هیدراتاسیون لازم است، که تفاوت در میزان هیدراتاسیون ناشی از تغییر دما را برطرف کند. بر اساس نتایج فوق، افزودن نانو کربنات کلسیم به عنوان یک روش موثر و تسریع کننده برای مواد سیمانی محسوب می شود.

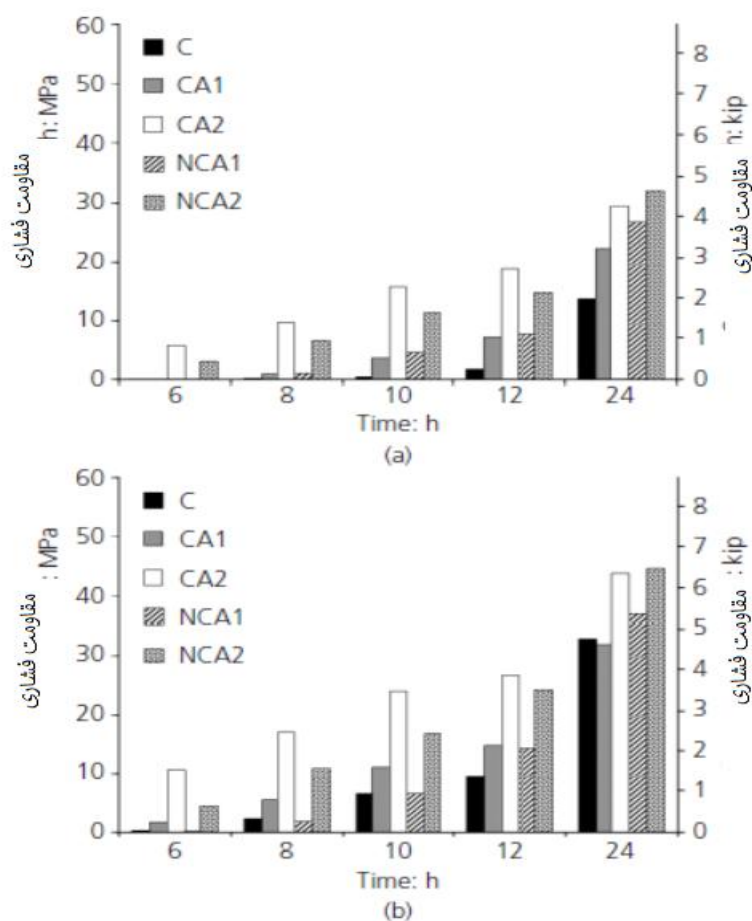


شکل ۴ زمان گریش (الف) اولیه و (ب) نهایی برای مخلوط UHPC با ترکیب مقادیر مختلف نانوکلسیم کربنات

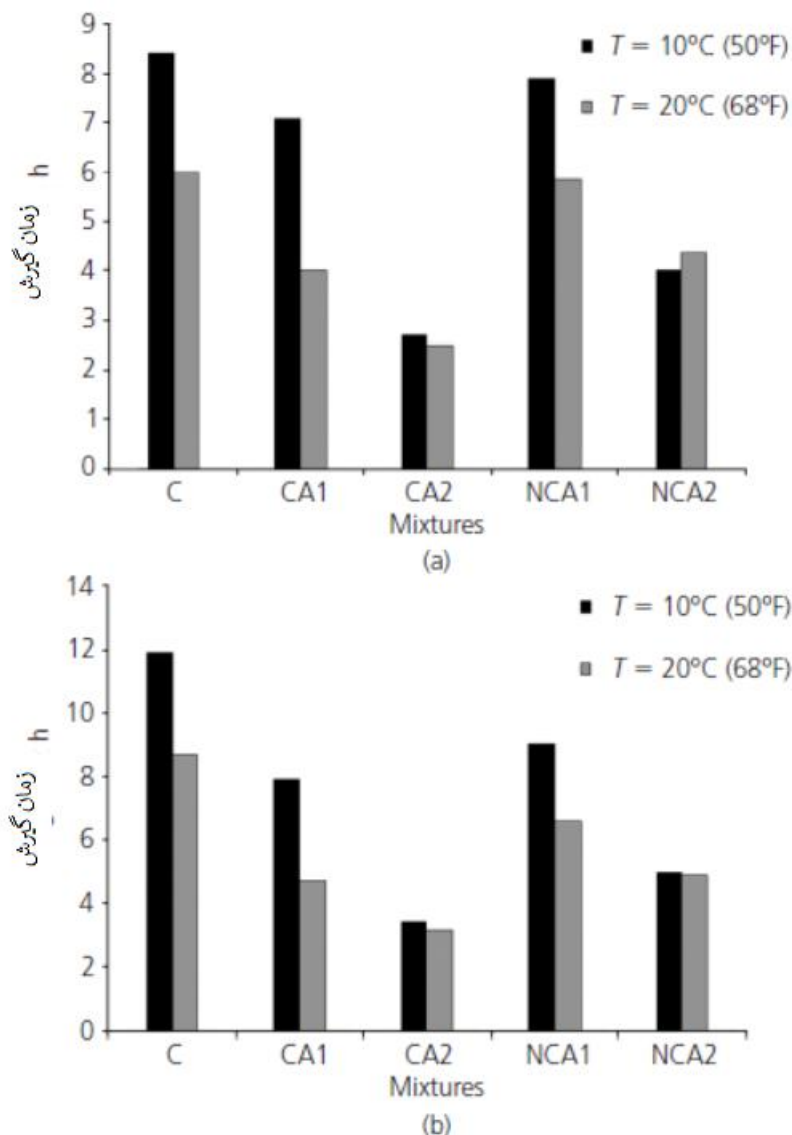
افزودنی شتاب دهنده بر اساس کلرید

نتایج حاصل از مقاومت فشاری مخلوط های مختلف با دوز CA در شکل ۵ (الف) و ۵ (ب) نشان داده شده است. دوز بالاتر منجر به بیشترین میزان واکنش های هیدراتاسیون می شود و در نتیجه بالاترین مقاومت فشاری زودرس را تولید می کند که این نتیجه نیز با تحقیقات قبلی مطابق است (چیزمن و آیاواپیستی، ۱۹۹۹). همانطور که در شکل ۵ (الف) و ۵ (ب) نشان داده شده است، مقاومت فشاری زودرسی حدود ۶ برابر بیشتر از مقاومت فشاری CA1 را پس از ۶ ساعت از مخلوط کردن، صرف نظر از دمای گیرش، نشان می دهد. علاوه بر این، CA مقاومت فشاری را به طور موثر در ۱۰۸ C (508F) در مقایسه با ۲۰۸ C (688F) بهبود داد. این احتمالاً مربوط به افزایش کارایی در تسریع واکنش های هیدراتاسیون در دماهای پایین، تعادل مدت زمان گیرش و افزایش مقاومت ناشی از پایین تر شدن دمای گیرش است (شیلدر، ۱۹۵۲). همانطور که در شکل ۶ (الف) و ۶ (ب) نشان داده شده است، اضافه کردن CA زمان های گیرش اولیه

و پایانی را به طور قابل توجهی کاهش داد. به عنوان مثال، CA2 زمان های گیرش اولیه و پایانی را در هر دو ۱۰ و C۲۰۸ (۵۰ و F۶۸۸) نشان می دهد که بیش از ۶۰٪ کمتر از مخلوط کنترل است.



شکل ۵: مقاومت فشاری اولیه در مخلوط UHPC با ترکیب CA و NCA در (الف) C۱۰۸ و (ب) C۲۰۸ (حد اکثر 108C). CV: 208C) (0.9) %C (0.9) %CA1 (1.7) %CA2 (4.2) %NCA1 (4.9) %NCA2 (3.8) % (6.8) %



شکل ۶ زمان گیرش (الف) اولیه و (ب) نهایی برای مخلوط UHPC با ترکیب افزودنی های شتاب دهنده متفاوت

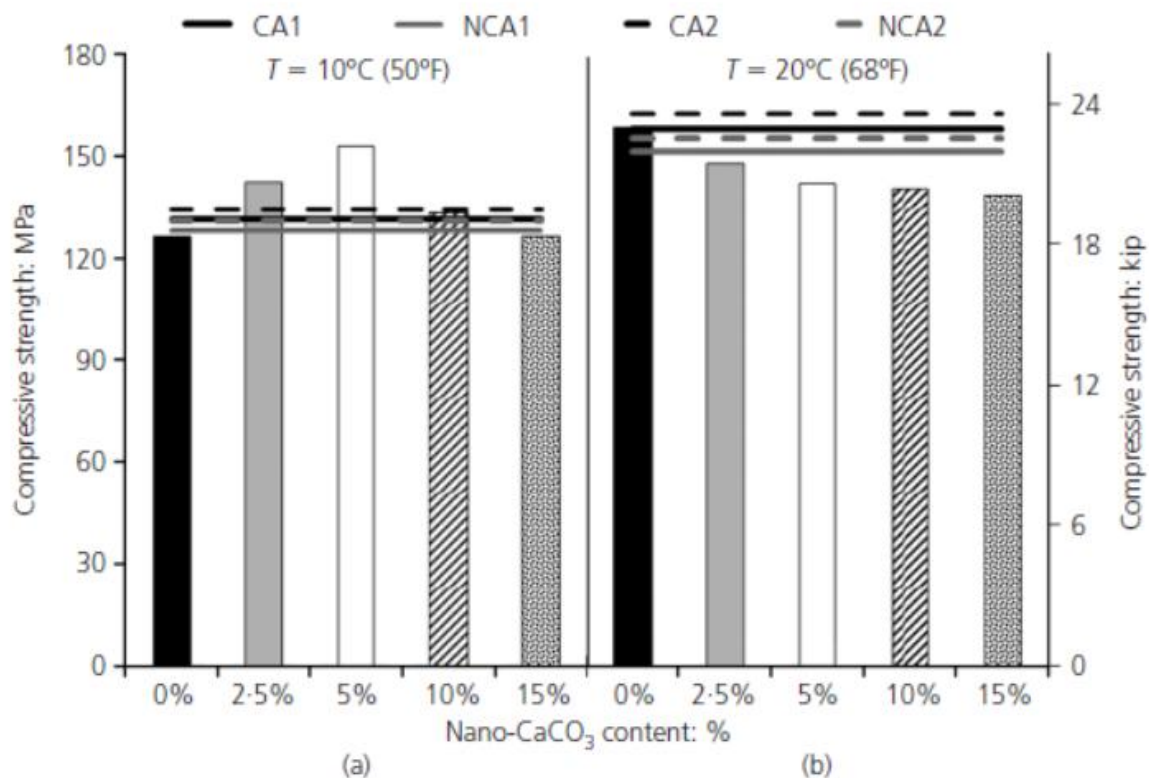
افزودنی شتاب دهنده مبتنی بر غیرکلرید

نتایج حاصل از مقاومت فشاری برای مخلوط های با دوزهای مختلف NCA در شکل ۵ (الف) و ۵ (ب) نشان داده شده است. مخلوط NCA1 بهبود قابل توجهی در مقاومت فشاری زودرس از خود C (688F) ۲۰۸ نشان نداد. در طی ۱۰ ساعت اول، NCA1 مقاومت کمتری نسبت به مخلوط کنترلی نشان داد. بر خلاف نتایج به دست آمده از دمای گرم تر، NCA1 افزایش قابل توجهی در مقاومت فشاری (حدود دو برابر C) در ۱۰۸ (508F) از خود نشان داد. از یک طرف همانطور که در شکل ۶ (الف) و ۶ (ب)، NCA1، زمانهای گیرش نهایی حدود ۲۴٪ کمتر از مخلوط کنترل در هر دو درجه حرارت را از خود نشان داد، از سوی دیگر، NCA2 دارای مقاومت فشاری اولیه و زمان کوتاه تری در هر دو درجه حرارت در مقایسه با مخلوط کنترلی است. به عنوان مثال، NCA2 پس از ۲۴ ساعت در ۱۰ و ۲۰۸ درجه سانتیگراد (۵۰ و ۴۰۸F)، به ترتیب ۱۳۶ و ۳۶ درصد بیشترین مقاومت فشاری را نسبت به C داشت. از این رو، همانگونه که توسط دیگران (به عنوان مثال شیخ و همکاران، ۲۰۰۸) نیز بیان شده بود، NCA به طور کلی می تواند به عنوان یک شتاب دهنده گیرش در نظر گرفته شود.

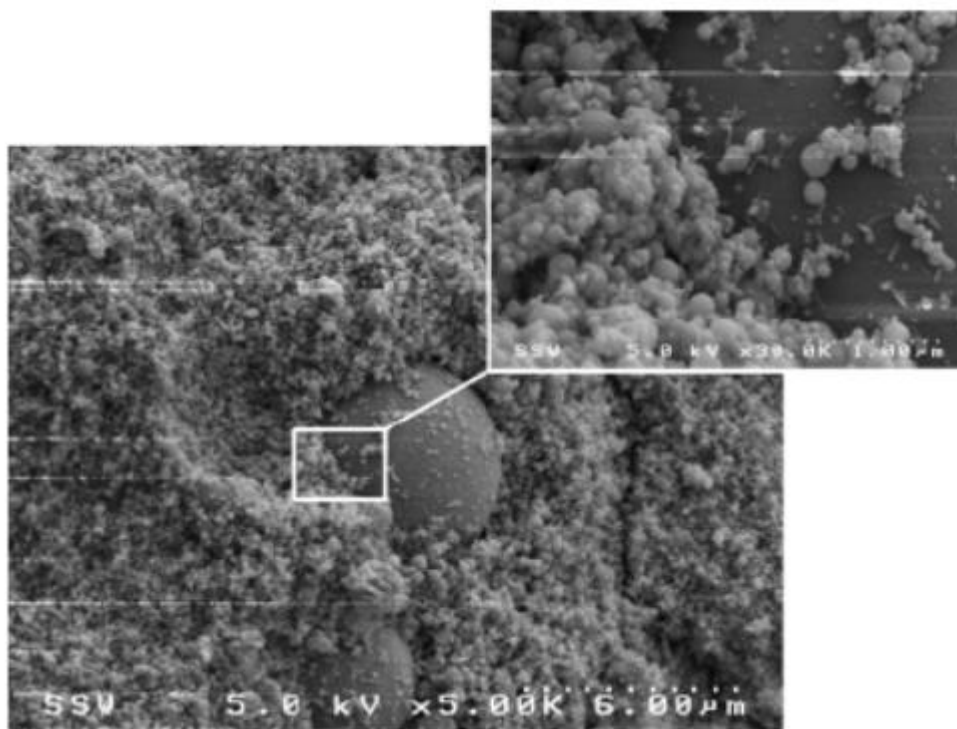
شکل ۷ تغییرات در نتایج ۲۸ روزه مقاومت فشاری UHPC را نشان می دهد که شامل دوزهای مختلف نانو کلسیم کربنات است که به ترتیب ۱۰ و ۲۰۸ C (۵۰ و ۴۰۸F) گیرش پیدا کردند. اضافه نانو کلسیم کربنات نشان دهنده پتانسیل بالاتری از بهبود مقاومت فشاری

۲۸ روزه در هوای سرد نسبت به شرایط نرمال در مقایسه با مخلوط کنترل بود. به عنوان مثال، مقاومت فشاری ۲۸ روزه مخلوط های حاوی ۵٪ نانو کلسیم کربنات به میزان ۱۰٪ در C (688F) ۲۰۸ کاهش یافت، در حالی با توجه به مقدار کنترلی، در C (508F) ۱۰۸ مقدار مقاومت فشاری به میزان ۲۱٪ افزایش یافت. این امر می تواند به دلیل ایجاد یک ریزساختار یکنواخت در دماهای سرد گیرش باشد که منجر به کاهش میزان هیدراتاسیون می شود. با دوزهای بالاتر (< ۱۰٪) از نانو کلسیم کربنات، مقاومت فشاری ۲۸ روزه در C (508F) ۱۰۸ به میزان کمتری بهبود یافت و بالاترین کاهش در C (688F) ۲۰۸ نسبت به مخلوط کنترلی بود.

مقاومت فشاری نسبتاً کم برای مخلوط های حاوی نانوکلسیم کربنات بالا را می توان به عوامل مختلفی از جمله رقیق بودن، فیلرها و اثرات چسبندگی نسبت داد. اثر رقت، با توجه به جایگزینی سیمان با مواد بی اثر، باعث کاهش تولید محصولات هیدراتاسیون و در نتیجه ریز ساختاری ضعیف می شود (بونواتی و همکاران ۲۰۰۳). علاوه بر این، در سطح پایین W / C معمولی از UHPC، فضا یک محدودیت اصلی برای پیشرفت هیدراتاسیون بیشتر است. افزودن نانوکلسیم کربنات باعث می شود تا فضا اشغال شده و از تشکیل محصولات هیدراتاسیون بیشتر نیز جلوگیری شود (بونواتی و همکاران ۲۰۰۳). همچنین تجمع و چسبندگی نانوذرات باعث ایجاد مناطق ضعیف در ریزساختار می شود (بونواتی و همکاران، ۲۰۰۳). این اثر تجمع توسط نتایج میکروسکوپ الکترونی اسکن (SEM) که در شکل ۸ نشان داده شده، ثابت شده است.



شکل ۷: مقاومت فشاری طولانی مدت (۲۸ روزه) مخلوط های UHPC با دوزهای مختلف نانو-CaCO₃ در (الف) C ۱۰۸ و (ب) C ۲۰۸



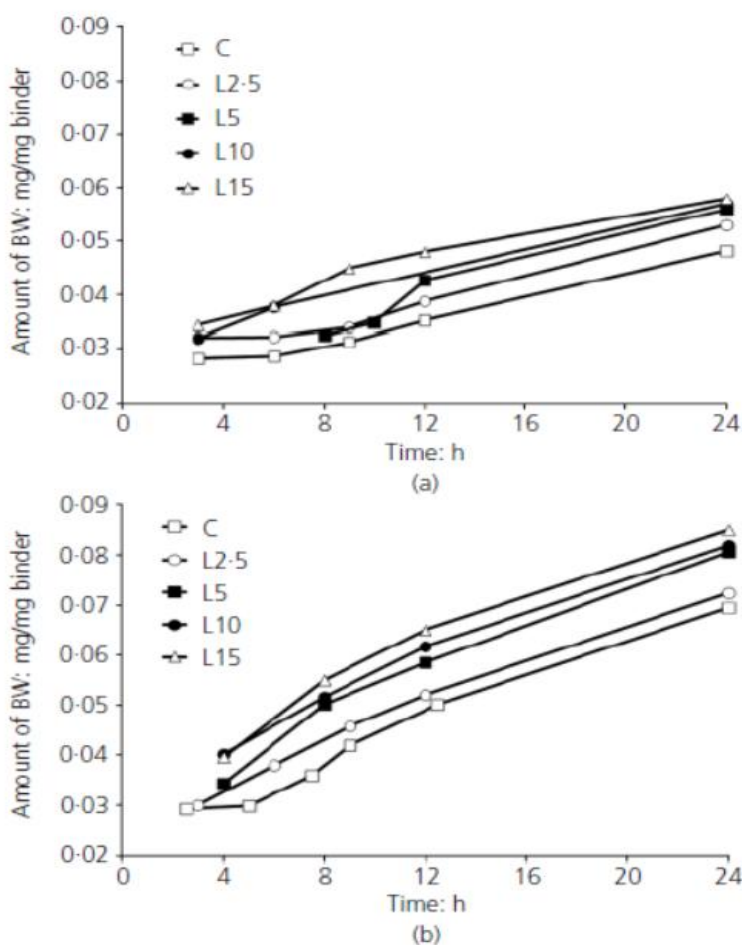
شکل ۸. SEM از تراکم نانو CaCO_3 -

تغییر در مقاومت فشاری طولانی مدت (به عنوان مثال ۲۸ روزه) مربوط به اضافه کردن نانوکلسیم کربنات، CA و NCA با توجه به مخلوط کنترلی است که در شکل ۷ نشان داده شده است. در $\text{C}(508\text{F})108$ ، مقادیر کوچک (۵٪) نانوکلسیم کربنات باعث بهبود قابل توجهی در مقاومت فشاری نسبت به مقاومت فشاری به دست آمده توسط سایر افزودنی های شتاب دهنده می شود. در مقابل، بهبود در مقاومت فشاری ۲۸ روزه ناشی از افزایش محتویات نانوکلسیم کربنات (۵٪) در مقایسه با مقاومت فشاری ایجاد شده توسط سایر افزودنی های شتاب دهنده، کاهش می یابد.

این نشان دهنده اثربخش بودن مقادیر کم ($>5\%$) نانو کلسیم کربنات در دمای پایین با مقادیر دیگر شتاب دهنده ها است. در دمای $208^\circ\text{F}(688\text{F})$ ، تمام مخلوط هایی که حاوی نانوکلسیم کربنات هستند، مقاومت فشاری ۲۸ روزه کمتری را نسبت به مخلوط کنترل به دست آوردند. افزایش نانوکلسیم کربنات باعث کاهش مقاومت فشاری می شود؛ با این حال، حداکثر کاهش حدود ۱۲٪ بود. به همین ترتیب، مخلوط های حاوی افزودنی های شتاب دهنده دیگر، به جز $\text{NCA}2$ ، مقاومت فشاری طولانی مدتی در مقایسه با مخلوط کنترلی نیز داشتند. بنابراین، استفاده از نانو کلسیم کربنات عملکرد مشابه یا کمی پایین تر از سایر مواد شتاب دهنده را در دمای 208°F درجه سانتیگراد (688°F) ارائه می دهد.

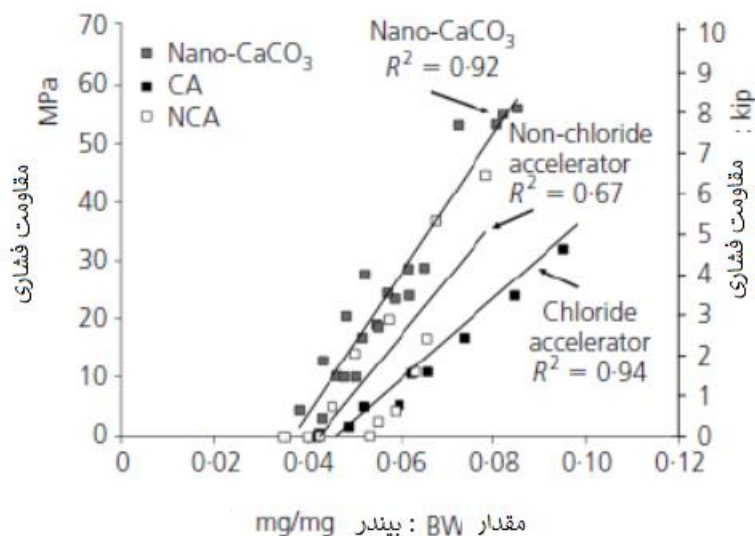
درجه هیدراتاسیون

شکل ۹ (الف) و ۹ (ب) نتایج درجه هیدراتاسیون نمونه ها را در طی ۲۴ ساعت اول در دمای ۱۰ و $208^\circ\text{F}(50^\circ\text{C})$ نشان می دهد. برای هر دو درجه حرارت، می توان مشاهده کرد که با افزایش مقدار نانو کلسیم کربنات، میزان هیدراتاسیون افزایش می یابد. علاوه بر این، مخلوط های خشک شده در دمای $108^\circ\text{F}(508\text{F})$ C هیدراته شدن کمتری را نسبت به دمای $208^\circ\text{F}(688\text{F})$ C تجربه می کنند. این نتیجه نیز قابل انتظار است زیرا درجه حرارت هوای سرد تر میزان هیدراتاسیون را کاهش دهد. این نتایج با نتایج پیشین در مورد مقاومت فشاری که قبلاً مورد بحث قرار گرفته بود کاملاً مطابقت دارند (شکل ۳).



شکل ۹. درجه هیدراتاسیون برای مخلوط UHPC با ترکیب نانو- CaCO_3 که در (الف) C10.8 و (ب) C20.8 گیرش پیدا می کنند

رابطه بین قدرت فشاری و درجه هیدراتاسیون (نشان دهنده مقدار BW) در شکل ۱۰ نشان داده شده است. از این شکل می توان مشاهده کرد که این رابطه یک روند خطی برای مخلوط های حاوی نانوکلسیم کربنات و CA (با $R^2 = 0.92$ و $R = 0.94$) را نشان می دهد. برعکس، ترکیب داده ها برای ترکیبات NCA1 و NCA2 یک روند خطی بسیار ضعیفی ($R^2 = 0.67$) را نشان می دهد. این رابطه خطی بین مقاومت فشاری و درجه هیدراتاسیون در کار قبلی نیز گزارش شده است (پاور و برونبارد، ۱۹۴۸؛ ژائو و لی ۲۰۰۸). این نشان دهنده یک رابطه متناسب بین دوز اضافه شده نانو کلسیم کربنات و CA و توسعه هیدراتاسیون و مقاومت است. برعکس، NCA در دوزهای مختلف نیز به صورت متفاوتی اعمال میکرد که این نتیجه نیز با مطالعات قبلی مطابقت دارد (ریر و چین ۱۹۹۰).



شکل ۱۰: رابطه بین استحکام فشاری و مقدار BW برای مخلوط UHPC ساخته شده با تکنیک های مختلف شتاب

گرمای حاصل از هیدراتاسیون

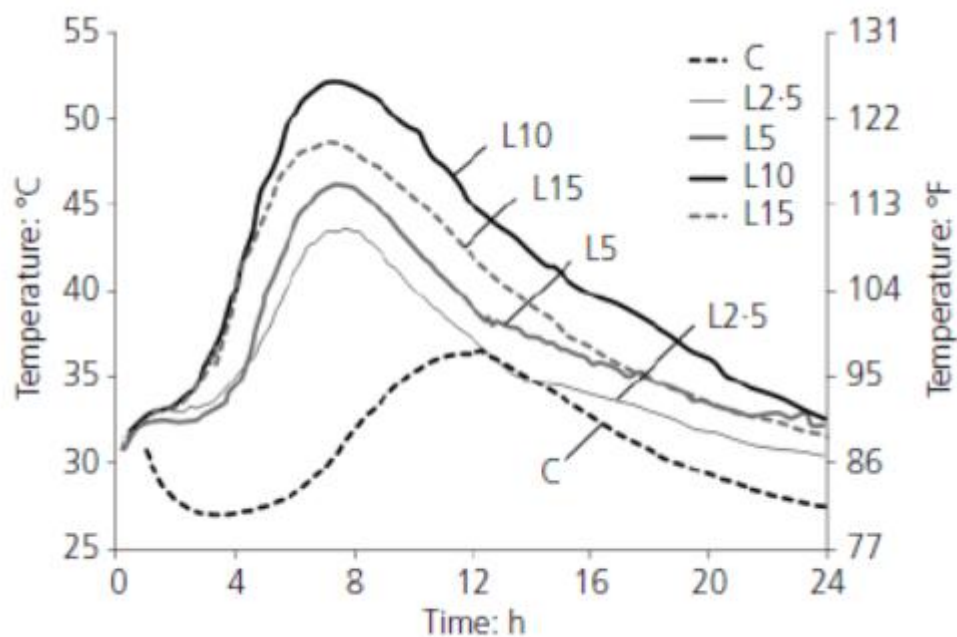
نتایج حاصل از تاثیر افزودن نانو کلسیم کربنات بر گرمای هیدراتاسیون، در شکل ۱۱ نشان داده شده است. افزایش سطح جایگزینی نانو کلسیم کربنات، منحنی هیدراتاسیون را به سمت بالا حرکت می دهد و در نتیجه پیک درجه حرارت بالاتر نسبت به مخلوط کنترلی افزایش می یابد.

علاوه بر این، مخلوط های حاوی مقدار زیاد نانو کلسیم کربنات پیک های درجه حرارت زودتری را (یعنی پیک به سمت چپ تغییر یافته است) در دوره های کوتاه تر تجربه می نمایند.

این تاثیر شتاب نانو کلسیم کربنات را تأیید می کند و با نتایج مقاومت فشاری و زمان گیرش بحث شده در بالا، مطابقت دارد. چنین شتابی می تواند به اثر ذرات نانو کلسیم کربنات در فرآیند هیدراتاسیون C3S مربوط شود زیرا این ذرات به عنوان یک عامل هسته ای برای محصولات هیدراته سیمان (یعنی CSH) عمل می کنند (جو و همکاران ۲۰۰۷؛ پرا و همکاران ۱۹۹۹؛ رامچاندرا ۱۹۸۸، ۱۹۹۵).

علاوه بر این، نه‌دی (۱۹۹۸) پیشنهاد کرد که هیدروکسید کلسیم (CH) بر روی ذرات کلسیم کربنات رسوب می کند و منجر به اشباع پایین CH می شود و بنابراین هیدراتاسیون C3S به منظور بازسازی تعادل در محلول با به دست آوردن یون های کلسیم بیشتر، تشریح می یابد. همانطور که در شکل ۱۱ دیده می شود، مخلوط هایی حاوی بیش از ۱۰ درصد نانو کلسیم کربنات، پیک درجه حرارت پایین تری نسبت به مخلوط حاوی ۱۰٪ نانو کلسیم کربنات از خود نشان دادند.

این را می توان به رقیق شدن و اثرات فیلر که قبلاً مورد بحث قرار گرفت نسبت داد (به نتایج مقاومت فشاری در بالا نگاه کنید).

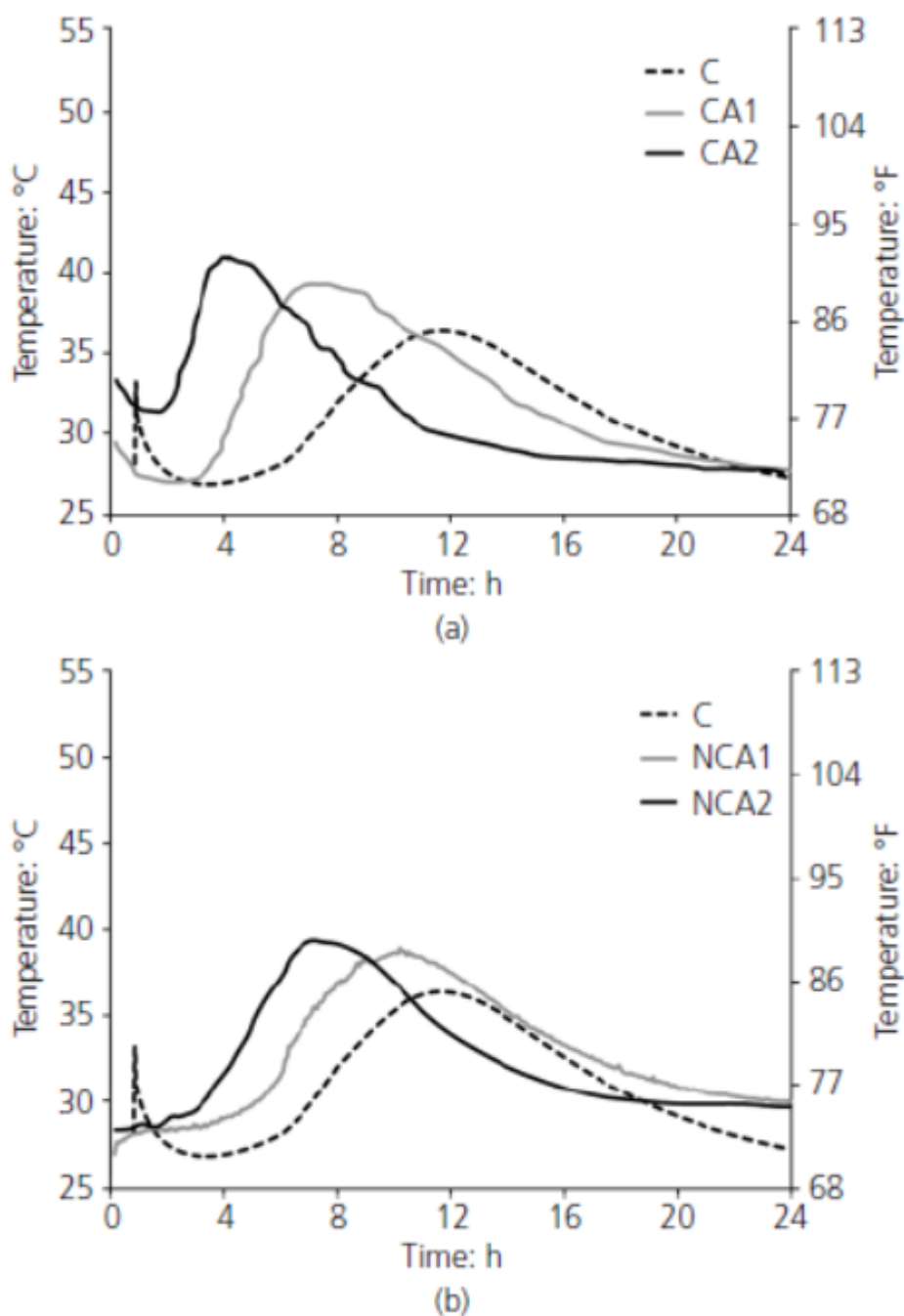


شکل ۱۱. حرارت هیدراتاسیون مخلوط UHPC با دوزهای مختلفی از نانو CaCO_3 -

پروفیل کلی منحنی های تکاملی دما برای مخلوط با ترکیب CA مشابه به پروفیل به دست آمده از مخلوط کنترل است، اما نرخ های مختلفی نیز (شکل ۱۲ الف)) وجود دارد. به طور کلی، با افزایش دوز مواد افزودنی CA، واکنش های هیدراتاسیون شتاب می گیرند و منحنی ها به سمت بالا و سمت چپ حرکت می کردند که با پژوهش های قبلی همخوانی دارد (چیزمن و آساواییست، ۱۹۹۹؛ رامچاندرا و همکاران، ۲۰۰۲).

این نتایج مقاومت فشاری و زمان گیرش را برای مخلوط های حاوی افزودنی های شتاب دهنده که قبلاً مورد بحث قرار گرفته است، را تایید می نماید.

همانطور که در شکل ۱۲ ب) نشان داده شده است برای مخلوط های حاوی افزودنی NCA روند مشابهی از منحنی تکاملی دما به میزان ترکیب نانو کلسیم کربنات دیده می شود. دوره تاخیر با دوره شتابدهی همپوشانی داشت که با نتایج قبلی نیز همخوانی دارد (هیل و داتر ۱۹۹۶). با این حال، مخلوط هایی که حاوی NCA بودند، در مقایسه با مخلوط های حاوی نانو کلسیم کربنات، بالاترین درجه حرارت را نشان دادند. این نشانگر بالا بودن واکنش پذیری زودرس در مخلوط نانو کلسیم کربنات در مقایسه با واکنش پذیری مخلوط های حاوی NCA است.



شکل ۱۲: گرمای هیدراتاسیون برای مخلوط UHPC حاوی (الف) CA و (ب) NCA

مخلوط‌هایی حاوی ۵، ۲٪ نانو کربنات کلسیم مقدار پیک درجه حرارت بالاتری را نسبت به مخلوط‌های حاوی CA و NCA از خود نشان دادند. علاوه بر این، مخلوط‌هایی با ۱۰٪ نانو کربنات کلسیم نیز مقدار پیک‌های هیدراتاسیون بالاتری را از خود نشان دادند. به عنوان مثال، پیک درجه حرارت در مخلوط L10 در حدود ۲۴٪ و ۲۹٪ نسبت به CA2 و NCA2 افزایش یافته است. این نتایج با نتایج مقاومت فشاری اولیه کاملاً سازگار است. در واقع، مقاومت فشاری در ۱۲ و ۲۴ ساعت از مخلوط نانو کربنات کلسیم به طور قابل توجهی بیشتر از مقاومت فشاری به دست آمده از تمام دوزهای افزودنیهای شتاب دهنده بود (شکل ۳ و ۵).

نتیجه گیری

از آزمایشات انجام شده با مواد مورد استفاده در این مطالعه، می توان نتیجه گیری های زیر را به دست آورد:

(الف) افزودن نانوکربنات کلسیم موجب بهبود در قابلیت جریان مخلوط های UHPC شده و کارایی بهتری را نسبت به سایر مواد شتاب دهنده از خود نشان می دهد.

(ب) افزودن نانوکربنات کلسیم تأثیر تسریع دهندگی بیشتری بر روند گیرش و سخت شدن زودرس داشت. از این رو، افزودن نانوکربنات کلسیم می تواند به عنوان یک شتاب دهنده گیرش و سخت شدگی مورد توجه قرار گیرد.

(پ) مخلوط های حاوی نانو ذرات کربنات کلسیم، مقاومت فشاری زودرس بهتری را در مقایسه با مقاومت فشاری حاصل از کنترل و مخلوط های حاوی افزودنی های شتاب دهنده در دمای سرد (C (508F) ۱۰۸ و دمای طبیعی (C (688F) ۲۰۸ از خود نشان می دهد.

(ت) مخلوط های حاوی نانو کربنات کلسیم یا CA یک همبستگی خطی را بین مقاومت فشاری اولیه به دست آمده و میزان هیدراتاسیون از خود نشان دادند. در مقابل، مخلوط NCA متفاوت از دوزهای دیگر عمل می کند.

(ج) دوز بالای مواد افزودنی نانوکربنات کلسیم (یعنی ۱۵٪) موجب کاهش مقاومت ۲۸ روزه به خصوص در C (688F) ۲۰۸ می گردد، که این نیز می تواند ناشی از افزایش اثر رقت باشد.

(چ) از دیدگاه عملکردی و اقتصادی، اضافه کردن ۵٪ تا ۱۰٪ نانو کربنات کلسیم میتواند برای بهبود خواص بتن مفید باشد.

(خ) پتانسیل بالایی برای توسعه مواد افزودنی شتاب دهنده ترکیب شده از مواد غیر کلریدی و نانوذرات وجود دارد و این نیز نیازمند تحقیقات اختصاصی است.

منابع و مراجع

- [1] Bradaran Razzaz, M. (1998). "Durability of concretes with high resistance (silica) in the freezing weather" MA thesis, Technical University of Gilan
- [2] Hosseini, P., Bahadori, H., Bushehrian, A. (2009). "The use of titanium dioxide nanoparticles in concrete façade to improve the properties and create photocatalytic properties in concrete." Third Conference of Environmental Engineering, Tehran
- [3] Cai,X.,Liu,X.(1998).Freezing-thaw durability of Concrete: ice formation process in pores.Cement and Concrete Research
- [4] Zhang,M.,Li,H.(2011).Pore structure and chloride permeability of Concrete containing nanoparticles for pavement.Construction and Building Material 25(2011)308-616
- [5] ASTM C666, "Standard Test Method for Resistance of Concrete to Rapid Freezing and Thawing", Annual Book of ASTM Standards, V.04.02, ASTM, International, 199