" ارزیابی عملکرد فوق‌روان‌کننده‌ها درسیمان و بتن- بخش اول: پتانسیل زتا"

حسام آذری جعفری[۱و۲]، محمد شکرچی‌زاده[۳]، جواد برنجیان[۴]، بابک احمدی[۲و۵]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی و مدیریت ساخت موسسه آموزش عالی طبری بابل

۲- کارشناس انستیتو مصالح ساختمانی دانشگاه تهران

۳- دانشیار دانشگاه تهران و سرپرست انستیتو مصالح ساختمانی

۴- استادیار و رییس موسسه آموزش عالی طبری بابل

۵- دانشجوی دکترای مهندسی و مدیریت ساخت دانشگاه صنعتی امیرکبیر

Email: h_azari@ymail.com

درک مناسب از مکانیسم عملکرد و اثر فوق‌روان‌کننده‌ها بر روی بتن تازه پراهمیت می‌باشد. اهمیت این مطلب با توجه به تغییر در کارپذیری بتن جلوه پیدا می‌کند. استفاده از برخی از تکنیک های ارزیابی عملکرد فوق‌روان‌کننده که معمولا برای درک کامل از شیوه ای که در آنها اصلاحات مورد نظر در بتن معمولی اعمال می‌شود، لازم است. این روش‌ها قادر به توصیف خصوصیات ماده و درک درستی از تعامل فوق‌روان‌کننده‌ها با سیمان‌های مختلف، مواد افزودنی دیگر و پوزولان‌ها می‌باشد. بنابراین، این روش‌ها ما را به اطلاعات حیاتی در ساختار بتن و سازگاری فوق‌روان‌کننده‌ها با سیمان و مواد افزودنی خاص می‌رساند. برای این منظور برخی از تکنیک های معمول نظیر پتانسیل زتا استفاده می‌شود. مکانیزم عملکرد این افزودنی های فوق کاهنده آب یا به عبارتی دیگر فوق روان کننده ها به این صورت است که در هنگام قرار گیری در محیط آبی ایجاد بار منفی کرده و پس از جذب شدن بر روی ذرات سیمان مانع از نزدیک شدن این ذرات به یکدیگر می شود. به طور معمول پایداری محلول‌های کلوییدی نظیر آب و سیمان از طریق یون‌های هم‌نام جذب شده روی ذرات جامد معلق و به علت ایجاد دافعه الکتریکی بین این ذرات رخ می‌دهد. این عامل با ایجاد دافعه الکتریکی از تجمع و به هم چسبیدن ذرات جامد جلوگیری می‌کند. اختلاف پتانسیل الکتریکی بین لایه خارجی ماده جذب شده روی سطح ذرات جامد معلق و توده محلول دفع‌کننده، "پتانسیل زتا" نامیده می‌شود. در این تحقیق عوامل موثر بر پتانسیل زتا، نحوه اندازه‌گیری پتانسیل زتا و رابطه پتانسیل زتا با پارامترهای بتن تازه مورد مطالعه قرار گرفته و با مقایسه و ارزیابی عملکرد فوق روان‌کننده‌های مختلف از طریق پتانسیل زتا در سیمان پرتلند و سیمان آمیخته با زئولیت به عنوان یک پوزولان طبیعی پرداخته شده است.

واژگان کلیدی: سازگاری فوق‌روان‌کننده، پتانسیل زتا، سیمان آمیخته، حفظ کارایی

Methods for Evaluating the Effects of Superplasticizers in Cement and Concrete- Part I: Zeta Potential

Hessam Azari Jafari, Mohammad Shekarchi, Javad Berenjian, Babak Ahmadi

A good understanding of their mechanism of action and the effect superplasticizers produce in the plastic and hardened concrete is therefore quite important. For a complete understanding of the manner in which they afford the desired modifications to conventional concrete, the use of some techniques- normally becomes necessary. These methods enable material characterization, and an understanding of the interaction of the superplasticizer with various cements, other admixtures and pozzolans. Thus, they provide critical information on the microstructure of the concrete and compatibility of the superplasticizer with specific cements and admixtures. The mechanism of these water reducing admixtures is producing negative charges in aqueous solution and adsorbing on cement particle surfaces. As a result the cement particles could not be agglomerated. These factors make the electrical repulsion of solid particles to prevent agglomeration and adherence. Electrical potential difference between the outer layer of adsorbed material on the surface of solid particles and liquid mass repulsive is called "zeta potential". In this research evaluation and comparison of different chemical base of superplasticizers on cement and zeolite-blended cement was conducted.

Keywords: Compatibility of superplasticizers, Zeta potential, Blended cement, Workability retention

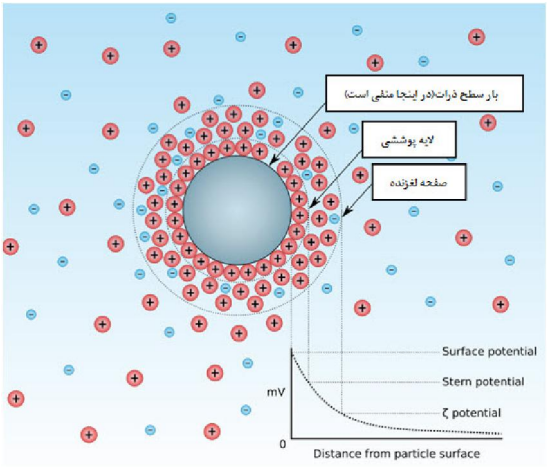
مقدمه:

از اواخر دهه ۷۰ میلادی استفاده از نسل جدیدی از افزودنی‌های شیمیایی در بخش‌های مختلفی از صنعت بتن به طور قابل توجهی افزایش یافته است به طور کلی، در طرح اختلاط ثابت، اضافه کردن افزودنی فوق‌روان‌کننده باعث افزایش روانی بتن می‌گردد. میزان افزایش اسلامپ بتن بر اساس الزامات مورد نیاز برای هر کاربرد خاص متفاوت می‌باشد. برای مثال می‌توان بتنی با روانی زیاد ساخت به طوری که خودتراز باشد و برای تراکم به انرژی بسیار کمی نیاز داشته باشد. از سوی دیگر می‌توان از این افزودنی‌ها برای افزایش جزیی روانی بتن نیز استفاده کرد. استفاده از بتن با اسلامپ زیاد در ساخت بتن آماده، ساخت قطعات پیش‌ساخته و هم‌چنین در بتن پیش‌تنیده دارای مزایای بسیاری می‌باشد. قابلیت جریان بتن به خصوص در موارد تراکم آرماتور و یا در ترمیم المان‌هایی که حضور آرماتورها جایدهی بتن را با مشکل روبرو می‌کند سودمند می‌باشد. هم‌چنین این قابلیت در بتن‌ریزی قطعات عمیق حائز اهمیت بوده و تراکم بتن را آسان‌تر می‌کند. استفاده از بتن‌های روان در بتن‌ریزی دال و پی نیز موجب افزایش قابل توجه سرعت بتن‌ریزی شده و از طرفی باعث کاهش هزینه جایدهی، تراکم و پرداخت بتن می‌گردد[۱]. مکانیزم عملکرد این افزودنی های فوق کاهنده آب یا به عبارتی دیگر فوق روان کننده ها به این صورت است که در هنگام قرار گیری در محیط آبی ایجاد بار منفی کرده و پس از جذب شدن بر روی ذرات سیمان مانع از نزدیک شدن این ذرات به یکدیگر می شود . علاوه بر این ، با کاهش کشش سطحی آب به صورت لایه ای نازک باعث لغزیدن ذرات بر روی یکدیگر می شوند . اما در سه دهه ی اخیر افزودنی فوق روان کننده با پایه های شیمیایی پلی کربوکسیلات تأثیر روان کنندگی و همچنین کاهندگی آب قوی تر به طور چشمگیری در صنعت بتن مورد استفاده قرار می گیرد[۲]. این افزودنی‌ها که به آن‌ها افزودنی فوق‌روان‌کننده اطلاق می‌شود الزامات مربوط به افزودنی‌های تیپ F یا G استاندارد ASTM C494 و یا الزامات مربوط به افزودنی‌های تیپ ۱ یا ۲ استاندارد ASTM C1017 را تامین کرده و به درستی به عنوان افزودنی‌های قوی‌کاهنده آب نیز شناخته می‌شوند. در این استانداردها موارد مورد نیاز متعددی نظیر مقاومت فشاری و خمشی، قدرت کاهندگی آب، میزان جمع شدگی و زمان گیرش را از این مواد انتظار دارند[۳]. علاوه بر موارد یاد شده، برای درک کامل رفتار مواد کاهنده آب ضروری به نظر می‌رسد.

معرفی پتانسیل زتا:

به طور معمول پایداری محلول‌های کلوییدی نظیر آب و سیمان از طریق یون‌های هم‌نام جذب شده روی ذرات جامد معلق و به علت ایجاد دافعه الکتریکی بین این ذرات رخ می‌دهد. این عامل با ایجاد دافعه الکتریکی از تجمع و به هم چسبیدن ذرات جامد جلوگیری می‌کند. اختلاف پتانسیل الکتریکی بین لایه خارجی ماده جذب شده روی سطح ذرات جامد معلق و توده محلول دفع‌کننده "پتانسیل زتا" نامیده می‌شود[۴]. اندازه‌گیری این پتانسیل از یک رویکرد غیر مستقیم صورت می‌پذیرد.این رویه شامل اندازه‌گیری جابجایی ذرات در اثر اعمال یک اختلاف پتانسیل می‌باشد. شار جریان بر خلاف پدیده الکترواسمز می‌باشد. روش ته‌نشینی بر پایه ته‌نشینی ذرات که در اطراف یک مایع اتفاق می‌افتد، صورت می‌پذیرد.

نیروهای جاذبه موجود بر ذرات سیمان معلق باعث تشکیل یک جسم سخت می‌شود. افزودنی‌های شیمیایی نظیر لیگنوسولفونات بر روی ذرات سیمان جذب شده و با ایجاد دافعه، ویسکوزیته سیستم را کاهش می‌دهند. تحقیقات Petrie نشان داده است نیروهای جاذبه موجود بر روی سطح ذرات سیمان می‌تواند به وسیله دافعه آنیونی از طریق اضافه کردن افزودنی‌های شیمیایی نظیر نفتالین سولفونات فرمالدهید خنثی شود[۵]. همچنین تحقیقات نویسندگان دیگر نشان می‌دهد که ویسکوزیته حداقل در خمیر سیمان توسط میزان بار منفی زیادی در حضور نفتالین سولفونات و ملامین سولفونات به وجود آمده است.میزان پتانسیل زتا در حضور فوق روان کننده و سیمان، آلیت، C_3A و $Ca(OH)_2$ نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. در تمامی موارد حضور فوق روان کننده‌ها باعث تشکیل بار منفی زیادی در محیط شده است. اگرچه این بار منفی با گذشت زمان کاهش می‌یابد ولی با گذشت ۱۲۰۰ دقیقه همچنان میزان بار منفی بالا است[۶]. شکل ۱ محل اندازه-گیری پتانسیل زتا از سطح ذرات را نشان می‌دهد.



شکل ۱- محل قرارگیری پتانسیل زتا با توجه به فاصله نسبت به سطح ذره معلق[۱]

در این تحقیق با مقایسه و ارزیابی عملکرد فوق روان‌کننده‌های مختلف از طریق پتانسیل زتا در سیمان پرتلند و سیمان آمیخته با زئولیت به عنوان یک پوزولان طبیعی پرداخته شده است. پودر زئولیت به عنوان یک پوزولان طبیعی با خاصیت پوزولانی مناسب در کشورهای مختلف نظیر چین،ترکیه و ایتالیا در بتن مورد استفاده قرار می گیرد [۷] . این ماده دارای منشاء آتشفشانی بوده و علاوه بر استعمال به عنوان پوزولان، به منظور ماده اصلاح کننده لزجت در بتن های خود متراکم نیز مورد استفاده قرار می گیرد[۸] . دو خاصیت عمده ی این ماده که یکی تبادل کاتیونی و دیگری جذب سطحی بالاست ، این پوزولان را نسبت به پوزولانهای دیگر متمایز می کند[۹] . باتوجه به ساختار متفاوت زئولیت ، استفاده از این ماده مشکلات زیادی در خصوص بتن تازه ایجاد کرده است به این صورت که بتن حاوی زئولیت جهت دستیابی به روانی مشخص توسط مواد کاهنده آب ، به میزان روان کننده یا فوق روان کننده نسبت به پوزولانهای دیگر بسیار بیشتری نیز دارد [۱۰]

برنامه آزمایشگاهی

سیمان مورد استفاده در این تحقیق از نوع ۲ کارخانه سیمان تهران می‌باشد. پودر زئولیت مورد استفاده محصول شرکت افرندتوسکا بوده است. آنالیز شیمیایی مواد سیمانی مصرفی در جدول ۱ آمده است. در این پژوهش از سه پایه شیمیایی لیگنوسولفونات، نفتالین سولفونات و پلی کربوکسیلات اتر به عنوان ماده فوق روان‌کننده استفاده شد. مشخصات افزودنی‌های شیمیایی مورد استفاده در جدول ۲ آمده است.

جدول ۱- مشخصات شیمیایی مواد سیمانی

ترکیبات	سیمان تیپ ۲	زئولیت
SiO_2	۲۱/۲۵	۶۷/۷۹
Al_2O_3	۳/۳۸	۱۳/۶۶
Fe_2O_3	۳/۵۶	۱/۴۴
CaO	۶۳/۱	۱/۶۸
MgO	۱/۹۶	۱/۲۰
SO_3	۱/۷۱	۰/۵۰
Na_2O	۰/۲۱۶	۲/۰۴
K_2O	۰/۵۴	۱/۴۲
L.O.I	۱/۸۷	۱۰/۲۳

جدول۲- مشخصات افزودنی‌های شیمیایی

رنگ	درصد ماده جامد	PH	وزن مخصوص(gr/cm^3)	پایه شیمیایی
قهوه‌ای تیره	۴۰	۶/۱۳	۱/۱۷	لیگنوسولفونات سدیم(LS)
قهوه‌ای روشن	۴۰	۷/۲	۱/۲	نفتالین سولفونات فرمالدهید(NSF)
کهربایی	۳۰	۶/۲۵	۱/۱۴	پلی‌کربوکسیلات اتر(PC)

به منظور اندازه‌گیری پتانسیل زتا از دستگاه ZetaSizer nano ZS محصول شرکت Malvern استفاده شد. مکانیزم عمل این دستگاه از طریق رابطه استوکس- انشتین می‌باشد. به این صورت که با اعمال یک پتانسیل الکتریکی مشخص به دو سر سلول حاوی محلول سیمان و افزودنی، سرعت حرکت ذرات معلق را از قطب مثبت به منفی اندازه‌گیری کرده و در نتیجه میزان پتانسیل زتا را مشخص می‌کند.

رابطه ۱- معادله استوکس- انشتین

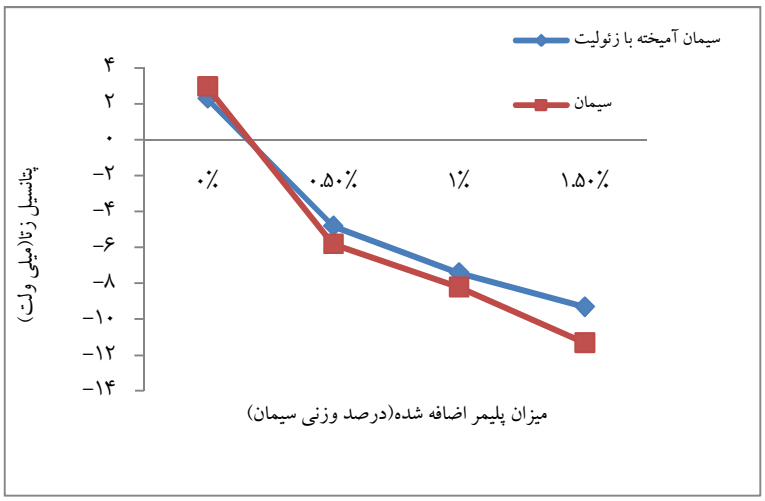
$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

که در آن D به عنوان ضریب انتشار، k_B معرف ثابت بولتزمن، T درجه حرارت مطلق، r شعاع ذره و η ویسکوزیته محلول می‌باشد.

آماده سازی نمونه‌ها به این صورت امکان پذیرفت که ابتدا آب مقطر ومواد سیمانی با نسبت ۲ به ۱ توسط مخلوط‌کن آهنربایی با یکدیگر مخلوط شده و بعد از ۵ دقیقه بر اساس درصد وزنی مواد سیمانی به میزان ۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصد ماده جامد افزودنی شیمیایی اضافه می‌شود. استفاده از آب مقطر به دلیل این است که تحقیقات Daimon و همکاران حاکی از کاهش پتانسیل زتا در صورت وجود ناخالصی در آب می‌باشد[۱۱]. پس از ۱۰ دقیقه مخلوط شدن، به منظور جداسازی تمامی ذرات سیمان از یکدیگر، محلول کلوییدی به مدت ۳ دقیقه در دستگاه سونیکاتور قرار گرفت. سپس به مدت ۲ دقیقه مخلوط شده و در داخل سلول دستگاه ریخته شد. در نتیجه دستگاه با ۳۰ بار تکرار آزمایش میزان پتانسیل زتا بر حسب میلی ولت را به عنوان خروجی بیرون داد.

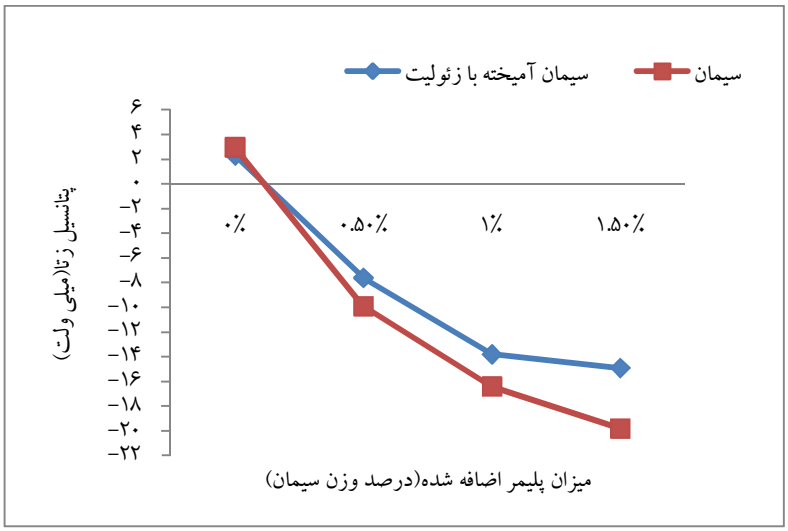
نتایج آزمایش:

نتایج آزمایش‌های پتانسیل زتا در شکل ۲، ۳ و ۴ آمده است. مشاهدات آزمایشگاهی بر روی افزودنی لیگنوسولفونات نشان می‌دهد که با افزایش میزان تمرکز این ماده از ۰/۵ به ۱/۵ درصد وزنی سیمان پتانسیل زتا در محلول سیمان تا ۱۱/۳- میلی ولت کاهش می‌یابد.



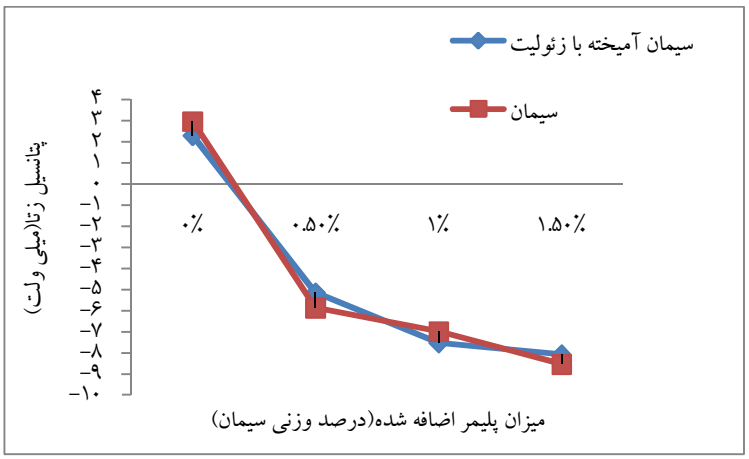
شکل۲- اثر لیگنوسولفونات بر پتانسیل زتا محلول حاوی سیمان و سیمان آمیخته با زئولیت

همچنین با جایگزینی ۱۰ درصد از سیمان با زئولیت پتانسیل زتا با وجود این پایه شیمیایی از افزودنی نسبت به حالت سیمان کمتر بود و برای ۱/۵ درصد لیگنوسولفونات این مقدار به ۹/۳- میلی ولت کاهش می‌یابد. ای کاهش پتانسیل نتیجه افزایش روان کننده مصرفی جهت دستیابی به روانی مشابه با طرح شاهد و همچنین افت روانی در طی زمان را برای سیمان آمیخته با زئولیت نشان می‌دهد. در تحقیق دیگری از نویسندگان این نتایج تبیین شده است. در مورد فوق روان‌کننده پایه نفتالین سولفوناتی میزان پتانسیل زتا نسبت به لیگنوسولفونات بسیار بیشتر بوده و تا ۱۹/۸- میلی ولت می‌باشد که نشان از عملکرد بهتر این افزودنی در پراکنده سازی ذرات سیمان می‌باشد.



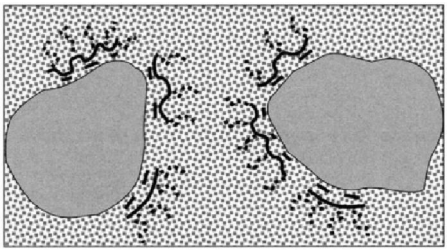
شکل۳- اثر نفتالین سولفونات فرمالدهید بر پتانسیل زتا محلول حاوی سیمان و سیمان آمیخته با زئولیت

در مورد سیمان آمیخته با زئولیت نیز کاهش پتانسیل زتا مشخص است. این مورد هم حاکی از مصرف افزودنی شیمیایی بیشتر در مقایسه با طرح شاهد می‌باشد. در مورد پایه پلی کربوکسیلاتی نیز از افزایش ۰/۵ به ۱ درصدی افزودنی میزان پتانسیل زتا میزان مشخصی افزایش یافته ولی از آن به بعد افزایش چشمگیری وجود ندارد. همچنین میزان بار منفی نسبت به دو پایه شیمیایی دیگر مقدار کمتر است که این امر را می‌توان به مکانیزم عمل این روان کننده مرتبط ساخت.



شکل۴- اثر پلی‌کربوکسیلات اتر بر پتانسیل زتا محلول حاوی سیمان و سیمان آمیخته با زئولیت

این افزودنی با استفاده از ساختار شیمیایی حاصل از اتصال زنجیره های پلیمری بلند باردار ، علاوه بر ایجاد بار منفی بین ذرات سیمان ، ممانعت فضایی مداوم ایجاد کرده و مانع از تجمع ذرات سیمان می شود .خصوصیت کاهندگی آب قوی باعث شده است که افزودنی های پلی کربوکسیلاتی به طور گسترده ای در بتن های با فاصله حمل طولانی و همچنین تولید بتن خود تراکم مورد استفاده قرار گیرد. شکل ۵ مکانیزم اثر این ماده را نشان می‌دهد.



شکل۵- مکانیزم عملکرد فوق‌روان‌کننده پایه پلی کربوکسیلات اتر

جمع‌بندی و نتیجه‌گیری:

در این تحقیق پتانسیل زتا به عنوان یک روش ارزیابی عملکرد فوق‌روان‌کننده‌های با پایه‌های شیمیایی مختلف استفاده شد. با مشاهدات و آزمایش‌های صورت گرفته نتایج زیر حاصل شد:

۱- پتانسیل زتا به عنوان یک معیار مناسب برای ارزیابی عملکرد تمام پایه‌های شیمیایی فوق روان کننده‌ها قابل استفاده است.

۲- میزان بار منفی ایجاد شده در محیط آب و سیمان در حضور فوق‌روان‌کننده‌ها و با افـزایش درصـد آن‌هـا، افـزایش می‌یابد

۳- افزایش بار منفی در فوق‌روان‌کننده پایه نفتالینی بیش از لیگنوسولفونات و پلی‌کربوکسیلات می‌باشد.

۴- وجود یک پوزولان طبیعی مانند زئولیت میزان پتانسیل زتا را به شدت کاهش می‌دهد.

۵- با وجود این که فوق‌روان‌کننده پایه پلی‌کربوکسیلاتی پتانسیل زتا کمتری دارد ولـی قـدرت کاهنـدگی آب آن، بـا ساختار فیزیکی و اثر ممانعت فضایی بیشتر خواهد شد.

مراجع:

[۱] حسام آذری جعفری، حیدر دشتی ناصرآبادی؛ " بررسی و مقایسه اقتصادی تولید و اجرای سازه های بتنی توسـط بـتن معمـولی و بتن خودتراکم در ایران"؛ اولین کنگره ملی بتن خودتراکم؛ کرمان؛ اردیبهشت ۱۳۹۰

[2] ACI 212.4R-0; “Chemical Admixtures for Concrete”; American Concrete Institute; Farmington Hills

[3]ASTM C494-12; “Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete”; American Society for Testing and Materials

[4]V.S. Ramachandran, V.M. Malhotra; “Superplasticizers: properties an applications in Concrete”; CANMET, 1998

[5]Petrie E.M; “Effect of Surfactant on the Viscosity of Cement Water Dispersions”; Ind. Eng. Chem; 1976

[6] Gartner E.M., Koyota; “Influence of Aqueous Phase Composition on the Zeta Potential of Cement in the Presence of Water reducing Admixtures”; Cement Tech.; 1994

[7] Karakurt C., Bekir Topcu I.;"Effect of blended cements produced with Natural zeolite and industrial by-products on alkali-silica reaction and sulfate resistance of concrete"; Construction and building materials;2011;vol25 ; P1789-1795

[8] Sahmaran M., Ozkhan N.,keskin S.B;"Evaluation of Natural zeolite as a viscosity-modifying agent for cement-based grouts"; construction and building materials,2008,vol 38,P930-937

[9] Ahmadi B., Shekarchi M.;"Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material"; cement & concrete composites, 2010, vol32, P134-141

[10] Uzal B., Turanli L.;"Blended cements containing high volume of natural zeolites: properties, hydration and paste microstructure"; cement & concrete composites; 2012; vol34; P101-109

[11] Daimon M, Roy D.M; "Rheological Properties of Cement Mixes, Zeta Potential and Preliminary Viscosity Studies"; Cem. Concr. Res; 103-110; 1979