مجلهٔ تحقیقات بتن
پاییز و زمستان ۹۰،
سال چهارم، شماره دوّم
ص ۸۵-۷۷
تاریخ دریافت: ۸۹/۹/۲۵
تاریخ پذیرش: ۹۰/۲/۱۹

بررسی مکانیزم‌های تاثیر نانو ذرات سیلیس در بهبود خواص مکانیکی بتن- مطالعه ریزساختارها

گرشاسب خزائنی
دانشجوی دکتری دانشکده عمران دانشگاه علم و صنعت ایران
مصطفی خانزادی
استادیار دانشکده عمران دانشگاه علم و صنعت ایران
محسن تدین*
استادیار دانشکده عمران، دانشگاه بوعلی سینای همدان

چکیده

در سال‌های اخیر استفاده از نانو ذرات برای بهبود خواص بتن چشم‌انداز جدیدی را در تکنولوژی بتن ایجاد نموده است. مطالعات صورت‌گرفته در این زمینه نشان دهندهٔ بهبود خواص بتن و کسب مقاومت‌های بالاتر با افزودن ذرات نانوسیلیس به مخلوط بتنی است. ولی نتایج و مکانیزم‌های متفاوت گزارش‌شده برای توجیه رفتار نانو ذرات در مخلوط؛ تعمیم نتایج و پیش‌بینی رفتار نانو بتن‌ها را دشوار ساخته است. در این مقاله میزان اثرگذاری و محدودیت‌های مکانیزم‌های احتمالی تاثیر نانو ذرات در بهبود خواص بتن آزمایش‌شده است. برای این منظور نمونه‌های آزمایشگاهی در طرح اختلاط‌های متفاوت ساخته شده و با بهره‌برداری از عکس‌های میکروسکپ الکترونی روبشی(SEM)، تاثیر ذرات نانو سیلیس بر ریزساختار آنها نشان داده شده است. مشاهدات SEM اثبات می‌کند که تاثیر نانو ذرات سیلیس به علت سطح ویژه بالا و ریزی زیاد آنها،می‌بایست در اندرکنش مکانیزم پرکنندگی و هسته‌زایی و فعالیت پوزولانی جستجو کرد. هر کدام از این مکانیزم ها در سنین مختلف هیدراسیون غالب بوده و موجب تأثیرگذاری بر ریزساختار و خواص مکانیکی بتن می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: نانو تکنولوژی، نانو سیلیس، ریزساختار بتن، خواص مکانیکی

* نویسنده مسئول: tadayonmoh@yahoo.com

۱. مقدمه

در سال‌های اخیر کاربرد نانو سیلیس برای بهبود خواص بتن، چشم‌انداز گسترده‌ای در برابر علم تکنولوژی بتن ایجاد کرده است [۱] . نانو ذرات به علت اندازه ذرات بسیار کوچک و سطح ویژه بالای آنها، خصوصیات ویژه‌ای را در طرح اختلاط بتن از خود نشان داده‌اند [۲]. در گزارش‌های منتشر شده، نانو مواد متفاوتی از جمله نات ذرات سیلیس، نانو تیوپ‌های کربنی[۳]، نانوذرات آهن[۴]، نانو ذرات الومینیوم[۵]، نانو مونت موریونیت [۶] ، نانو تیتانیوم [۷] .... برای بهبود خواص بتن مورد آزمایش قرار گرفته اند؛ که از میان آنها ذرات نانو سیلیس به علت خواص پوزولانی بالای خود توجه بیشتری را جلب کرده‌اند [۲].

Qing و همکاران (۲۰۰۷) نشان داده اند که نانو سیلیس خواص پوزولانی بالاتری از میکروسیلیس نشان داده و افزایش مقاومت بالاتری را موجب می شود [۸]. G. Li (۲۰۰۴) گزارش کرده‌اند که این ذرات می‌توانند حتی تأثیر و سرعت واکنش خاکستر بادی (که معمولاً بسیار کند واکنش پوزولانی از خود نشان می‌دهد) را در بتن افزایش دهند [۹]. آزمایش‌های Jo و همکاران (۲۰۰۷) مقدار این افزایش مقاومت فشاری را برای ملاط‌های حاوی نانو سیلیس ۳ تا ۱۲ درصد نشان می‌دهد[۱۰]. H. Li و همکاران (۲۰۰۷) نشان داده‌اند که همچنین این ذرات مقاومت خستگی بتن را نیز بهبود می‌دهد. آنها همچنین گزارش کرده‌اند که در اثر افزودن نانو سیلیس، ریز ساختار بتن بهبودیافته و ساختار متراکم‌تر و با منافذ کمتری را ایجاد می‌نماید [۱۱]. T. Ji (۲۰۰۵) نشان داده است که نفوذپذیری بتن‌های حاوی نانو سیلیس کاهش می‌یابد [۱۲]. H. Li و همکاران (۲۰۰۶) افزایش مقاومت سایشی بتن را با نانو سیلیس گزارش کرده اند [۷]. و Bjeornstreom (۲۰۰۵) بهبود رفتار بتن را در برابر یخزدگی و آب‌شدگی با افزودن نانو سیلیس به طرح مخلوط گزارش کرده است [۱۳].

ولی مکانیزم‌های ارائه شده در این مطالعات برای توجیه بهبودهای گزارش شده در نتیجهٔ افزودن نانو سیلیس به بتن، متفاوت و گاه متضاد بوده است به نحوی که امکان تعمیم نتایج به شرایط متفاوت طرح اختلاط یا عمل‌آوری را دشوار می نماید. به‌ویژه این مسئله وقتی بیشتر حائز اهمیت می‌شود که در هیچ‌یک از این مطالعات به تاثیر نانو ذرات بر خواص دوامی بتن‌ها اشاره نشده است. لذا توسعه کاربرد نانو ذرات در بتن، نیازمند شناخت مکانیزم واکنش و تاثیر نانو ذرات سیلیس در مخلوط بتنی است.

در این مقاله با مرور مکانیزم‌های تاثیر گذاری نانو ذرات سیلیس بر رفتار مکانیکی بتن، سعی شده است تا محدودیت و اندرکنش مکانیزم واکنش نانوذرات سیلیس را ارائه دهد. با این وسیله امکان تعمیم نتایج و پیش‌بینی بتن‌های حاوی ذرات نانو سیلیس در شرایط متفاوت عمل‌آوری و دوام امکان‌پذیر می‌شود. برای این منظور با ساخت نمونه‌هایی با طرح اختلاط متفاوت، تاثیر نانوسیلیس بر مقاومت فشاری نمونه‌های بتنی مورد آزمایش قرار گرفته و با کمک مشاهدات SEM تاثیر آن بر ریزساختار بتن مطالعه شده است.

۲. مکانیزم تاثیر نانو ذرات سیلیس بر بتن

در مطالعات صورت گرفته در زمینهٔ بهبود خواص مکانیکی بتن با ذرات نانوسیلیس، مکانیزم‌های متفاوتی را محققین برای این تاثیر گزارش کرده‌اند. با توجه به اینکه هدف این مقاله بررسی محدودیت‌ها و اندرکنش این مکانیزم‌ها می‌باشد، در ادامه این مکانیزم‌ها مرور می گردند:

۲-۱. اثر پرکنندگی (filler Effect)

یکی از عمده‌ترین مکانیزم‌هایی که برای توجیه بهبود خواص مکانیکی بتن در اثر افزودن نانو ذرات سیلیس گزارش شده است، اثر پرکنندگی این ذرات است. T. ji (۲۰۰۵) عمده‌ترین دلیل توسعه مقاومت فشاری بتن با نانوسیلیس را نقش پرکنندگی ذرات نانو در بین منافذ خمیر سیمان می‌داند. آنها این مکانیزم را این‌گونه بیان می کنند که ذرات نانو سیلیس به علت ریزدانگی بسیار بالا و چسبندگی سطحی ذرات، در بین ذرات ژل C-S-H قرار گرفته و ذرات ژل را پر می کنند . این امر موجب یکپارچگی ژل C-S-H و افزایش دوام آن می گردد [۱۲]. Jo (۲۰۰۷) نیز با تاکید بر نقش پرکنندگی ذرات نانو، نشان می‌دهد که ریزدانگی این ذرات باعث افزایش دمای واکنش هیدراسیون گردیده، و در نتیجه سرعت کسب مقاومت را نیز افزایش می‌دهند [۱۰]. H. Li و همکاران (2004) نیز یکی از دلایل توسعه مقاومت بتن را به تأثیر پرکنندگی ذرات نانو در منافذ خمیر سیمان می‌دانند. آنها

نشان می‌دهند که قرارگیری ذرات نانو باعث جلوگیری از توسعهٔ کریستال‌های $Ca(OH)_2$ و در نتیجه کاهش حجم کریستال‌ها و در مقابل افزایش حجم ژل C-S-H در ماتریس سیمانی می‌گردد[۴].

۲-۲. اثر هسته زایی (Nucleation Effect)

H.Li و همکاران (2004) علت اصلی بهبود خواص مکانیکی بتن با نانو سیلیس را در مکانیزمی به نام هسته‌زایی توجیح می‌نمایند. آنها بر اساس تئوری Centroplasm آقای WU توضیح داده‌اند که ذرات نانوسیلیس هسته‌هایی برای توسعه محصولات هیدرااسیون سیمان در محلول ایجاد می‌نمایند. این ذرات به مانند سنگدانه‌ها نقش استخوان را در برابر ژل سیمان ایجاد می‌کنند. اتصال این نمونه استخوان بندی با ژل سیمان، نقش عمده در مقاومت بتن دارد [۲]. G. LI (۲۰۰۴) نشان داده است که تاثیر هسته‌زایی ذرات نانو سیلیس موجب بهبود اندازهٔ منافذ و کاهش تخلخل بتن، حتی در عمر عمل‌آوری کوتاه می‌گردد [۴]. H. Li ادعا کرده است که مکانیزم هسته‌زایی ذرات نانو، به علت سطح ویژه بالایی که دارند، هیدراسیون سیمان را نیز سرعت می‌بخشند [۲].

۲-۳. فعالیت پوزولانی

Qing (۲۰۰۷) یکی از دلایل بهبود مقاومت فشاری را ناشی از فعالیت پوزولانیک نانو سیلیس دانسته است. بر این اساس ذرات نانوسیلیس با درصد خلوص سیلیس آمورف بالای ۹۹ درصد و سطح ویژه زیاد، با کریستال‌های $Ca(OH)_2$ حاصل از هیدراسیون واکنش نشان داده و تولید ژل C-S-H می‌نماید. در نتیجه این واکنش احتمالاً اتصال خمیر سنگدانه را بهبود می‌بخشد [8]. Jo (۲۰۰۷) نشان داده است که خاصیت پوزولانیک نانو ذرات سیلیس به مراتب بالاتر از میکرو سیلیس بوده و در نتیجه سرعت واکنش بیشتری را ایجاد می نماید [۱۰]. G. LI (۲۰۰۴) نیز نشان داده است که این فعالیت پوزولانی بالای نانو سیلیس موجب می‌شود تخلخل بتن کاهش یافته و حتی موجب فعالیت سریع‌تر و بیشتر خاکستر بادی گردد [۴]. Jo (2008) معتقد است که تاثیر نانو سیلیس بیش از فعالیت آن به عنوان پر کننده (مکانیزم اول بیان شده) به علت فعالیت پوزولانیک آن و واکنش ذرات با محصولات هیدراسیون می‌باشند [۱۴].

۳. مطالعات آزمایشگاهی

برای بررسی محدودیت و اندرکنش تاثیرگذاری هریک از این مکانیزم‌های تاثیر نانوسیلیس بر ریز ساختار و رفتار مکانیکی بتن، برنامهٔ آزمایشی شامل آزمایش مقاومت مکانیکی و مشاهدات میکروسکپ الکترونی (SEM) انجام گرفته است. برای این منظور چهار طرح اختلاط بتن مرجع، حاوی میکرو سیلیس، حاوی نانو سیلیس و ترکیب نانو و میکرو سیلیس مورد آزمایش قرار گرفت. مخلوط مرجع با OPC نمایش داده شده است. مخلوط میکروسیلیسی با نمایش SF حاوی ۷/۵٪ میکروسیلیس و مخلوط نانوسیلیسی با نمایش NS حاوی ۱.۵٪ نانوسیلیس می‌باشد. انتخاب درصدهای نانوسیلیس و میکروسیلیس بر اساس بهترین عملکرد به‌دست آمده از درصدهای مختلف افزودنی‌ها در نمونه‌های ازمایشی بوده است. در نمونه نمایش داده شده با MN، از ترکیب میکروسیلیس و نانوسیلیس مجموعاً به اندازه ۷/۵٪ وزن سیمان (معادل درصد میکروسیلیس نمونه‌های SF) به صورت توامان استفاده شده است. نسبت آب به سیمان برای تمام مخلوط‌ها ثابت و برابر۰/۴۵ است.

نانو سیلیس به‌کار رفته در این تحقیق با درصد خلوص ۹۹/۹ درصد سیلیس، متوسط قطر ذرات ۵ نانومتر وچگالی $1/1\ gr/cm^3$ از نوع محلول در آب با غلظت ۱۵٪ به صورت سوسپانسیون و محصول کشور سوئد است. سیمان مصرفی از نوع پرتلند تیپ ۱/۴۲۵ و محصول کارخانه سیمان تهران است. حداکثر اندازهٔ سنگدانه‌ها 5_{mm} /۱۲با دانه‌بندی منطبق با استاندارد ASTMC 136-96 انتخاب گردید. عنوان و ترکیب طرح مخلوط‌های مورد آزمایش در جدول زیر آمده است.

۴. نتایج و مشاهدات

۴-۱. نتایج آزمایش مقاومت فشاری

نمودار ۱ در ادامه نمایشگر مقاومت فشاری بتن‌های مرجع، میکرو سیلیس و نانو سیلیس و طرح ترکیبی است. همان‌طور که دیده می‌شود، با اضافه شدن درصد کمی (۱/۵٪) نانوسیلیس، مقاومت

فشاری نمونه‌ها به مقدار تقریبی ۳۰ درصد نسبت به بتن مرجع افزایش می‌یابد. این پدیده تأییدکننده نتایج گزارش‌های قبلی ارائه شده در این زمینه[۱۰] است.

در مقایسه با نمونه‌های حاوی میکروسیلیس، مقاومت نمونه‌های حاوی نانو سیلیس (NS) در سن ۷ روزه اختلاف زیادی را نشان می‌دهد. ولی با افزایش سن نمونه‌ها، مقاومت فشاری نمونه‌های حاوی میکروسیلیس افزایش بیشتری می‌یابد تا حدی که در سن ۹۱ روزه از مقاومت نمونه حاوی نانوسیلیس نیز بیشتر می‌شود. مقاومت فشاری در نمونه‌های حاوی ترکیبی از میکروسیلیس و نانوسیلیس (MN) آنچنان که انتظار می‌رفت بالاتر از تمام نمونه‌های می‌باشد. با آنکه با تعجب در سن ۹۱ روزه، مقاومت نمونه‌های میکرو سیلیسی (SF) از مقاومت نمونه ترکیبی نیز بالاتر بیشتر شده است.

۴-۲. مشاهدات میکروسکپ الکترونی (SEM)

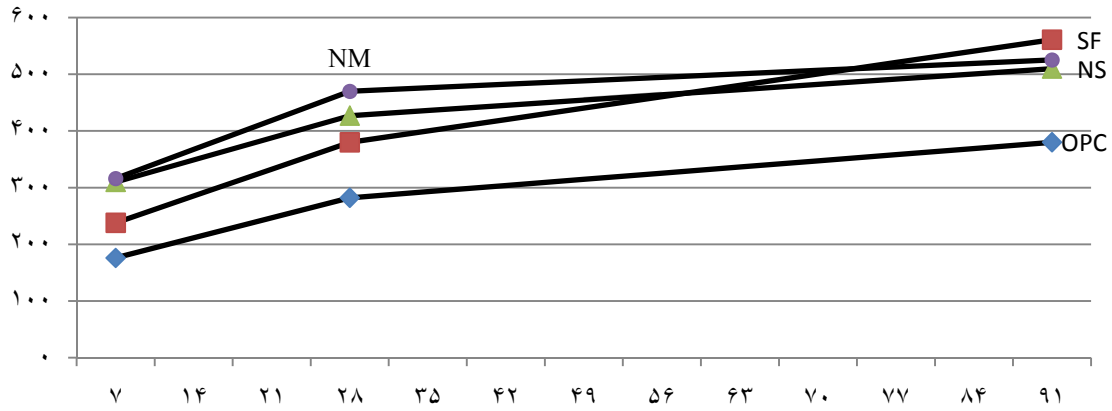
شکل ۲و۳ به ترتیب، عکس‌های میکروسکپی الکترنیکی (SEM) از ریزساختار نمونه‌های بتن مرجع (OPC) و بتن‌های حاوی نانوسیلیس (NS)را نشان می دهد.

در ساختار نمونه بتن مرجع (شکل ۲) بافتی ناهمگون دارد و به وضوح، کریستال‌های بزرگ در آن قابل مشاهده است که با کریستال‌های سوزنی شکل متصل هستند. منافذ بزرگ در این شکل حتی در سنین ۹۱ روزه نیز قابل مشاهده هستند.

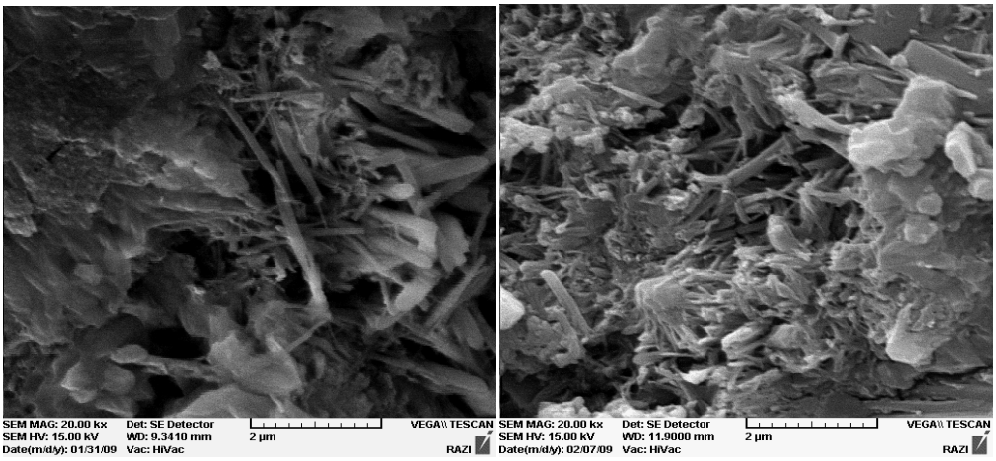
در مورد نمونه‌های حاوی نانو سیلیس (NS)،آنچنان‌که در شکل ۳ مشاهده می‌گردد، بتن ساختاری آمورف‌تری داراست که به صورت همگن‌تر و یکپارچه به یکدیگر متصل هستند. کریستال‌های بزرگ $Ca(OH2)$ یا اترینگات قابل مشاهده نیست. و با آنکه میزان تخلخل در ماتریس سیمانی کاهش یافته است ولی هنوز منافذی با اندازه بزرگ قابل شناسایی است. این مشاهدات منطبق با نتایج به دست آمده از آزمایش مقاومت فشاری در شکل ۱ می باشد.

جدول۱- مشخصات طرح مخلوط‌ها

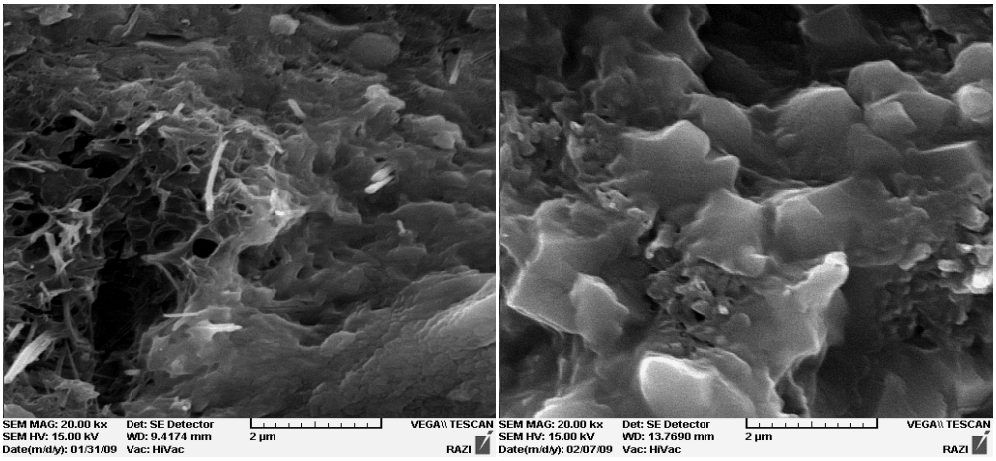
نام مخلوط	W/C	سیمان	اسلامپ	میکروسیلیس	نانوسیلیس
OPC	۰.۴۵	۴۰۰	۸۰	_	_
SF	۰.۴۵	۴۰۰	۸۰	٪۷/۵	_
NS	۰.۴۵	۴۰۰	۸۰	_	٪۱/۵
MN	۰.۴۵	۴۰۰	۸۰	٪۶	۱/۵



شکل۱- نتایج آزمایش مقاومت فشاری چهار طرح مرجع (OPC)، میکروسیلیسی (SF)، نانو سیلیسی (NS) و ترکیبی نانومیکروسیلیسی (MN)



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه‌های بتن مرجع (OPC) در سن ۹۱ روزه



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه‌های بتن‌های حاوی نانو سیلیس (NS) در سن ۹۱ روزه

۵. بحث و تحلیل نتایج

با آن‌که بسیاری از مطالعات صورت گرفته در زمینه نانو ذرات، توسعه مقاومت بتن را به مکانیزم فعالیت پوزولانی نانوسیلیس نسبت داده‌اند، ولی در تحقیق انجام شده توسط H.Li و همکاران (۲۰۰۴) نشان داده شده است که نانو ذرات Fe_2o_3 که دارای خاصیت پوزولانی نیز ندارند در شرایط مشابه توسعه مقاومتی به مراتب بالاتر از نانوسیلیس ایجاد می‌کنند [۴]. آنها بعدها در مطالعه‌ای مجزا (۲۰۰۶) متوجه شدند که نانو ذرات آهن مقاوت سایشی بتن را نیز بیش از نانو سیلیس بهبود می بخشند [۷].

باید توجه داشت که علی‌رغم آنکه نانوسیلیس به علت درصد خلوص بیشتر و سطح ویژه بالاتر، فعالیت پوزولانی بالایی (به مراتب بیشتر از میکروسیلیس) را دارا است [۱۵]؛ ولی بررسی روند کسب مقاومت در نمونه‌های حاوی نانو سیلیس (NS) در شکل ۱ نشان می دهد که این مکانیزم به تنهایی توجیه کننده توسعه مقاومت نانو بتن‌ها نیست. با بررسی تحقیقات صورت گرفته مشخص می‌گردد که فعالیت میکرو سیلیس در سنین اولیه بسیار پایین است [8، ۱۰ و ۲۱]. Mitchell و همکاران [۲۱] با بررسی میکرو سیلیس قرار گرفته در محلول اشباع هیدروکسید کلسیم (CH)، نشان داده‌اند که تا سن ۷ روزه واکنشی مشاهده نمی‌گردد و تنها پس از ۱۲۰ روز تولید C-S-H به میزان بالا مشاهد گردیده است. Qing و همکاران [۸] گزارش کرده‌اند که پس از ۹۰ روز تنها ۷۵٪ میکروسیلیس در خمیر سیمان مصرف شده بود. Byung-Wan و همکاران [۱۰] نشان داده‌اند که افزایش مقاومت فشاری بتن متناسب با محتوی نانو سیلیس در سنین اولیه است در حالی‌که در بتن حاوی میکرو سیلیس مقاومت اولیه با افزایش محتوی میکرو کاهش نشان داده ولی مقاومت

دراز مدت آن افزایش دارد. این روند کند کسب مقاومت نتیجه ویژگی فعالیت پوزولان‌ها ر روند هیدراسیون می‌باشد، چرا که سیلیس‌های آمورف موجود در پوزولان‌ها خود مستقیماً با آب واکنش نداشته و می‌بایست با محصولات حاصل از فرایند هیدراسیون واکنش داده و ژل C-S-H را تولید نمایند [۱۶]. به همین دلیل با افزایش هیدراسیون، توسعهٔ مقاومت در پوزولان‌ها افزایش می‌یابد؛ آنچنان که در شکل ۱ در نمونه‌های میکروسیلیسی (SF) مشاهده می‌گردد. در حالی که در مورد نمونه‌های نانو سیلیسی (NS) در سنین اولیه (۷روزه) سرعت کسب مقاومت بسیار بالا است ولی شیب کسب مقاومت در سنین بالاتر کاهش می‌یابد، به نحوی که در سن ۹۱ روزه حتی از مقاومت نمونه‌های میکروسیلیسی کمتر می‌باشد. مشاهدات عکس‌های SEM (شکل‌های ۲ و ۳) نیز پدیده‌ای مشابه را نشان می‌دهد، جایی که ریزساختار مشاهده شده از نمونه‌های حاوی نانو سیلیس دارای ساختاری یکپارچه و همگن نمی باشد. با آنکه به وضوح رشد کریستال‌ها کاهش یافته و بافت آمورف تری مشاهده می‌شود ولی هنوز منافذ بزرگی در این بافت وجود دارد که حاکی از توزیع ناهمگن محصولات هیدراسیون در ساختار بتن است.

لذا سرعت بالای کسب مقاومت در نمونه‌های نانو سیلیسی (SF) را می‌بایست با مکانیزم هسته‌زایی نسبت داد. در ابتدای فرایند هیدراسیون که هیدروکسید کلسیم کافی برای واکنش وجود ندارد، ذرات نانو سیلیس با سطح ویژه بالای خود سطوحی را ایجاد می‌کنند که به عنوان هسته‌های سخت محصولات هیدراسیون به دور آنها تشکیل گردند. در این حالت کریستال‌ها با تکیه بر این ذرات ریز و معلق در مایع شروع به رشد می‌کنند. در نتیجه کلونی از این محصولات به دور ذرات نانو سیلیس ایجاد می‌گردد که عملاً امکان فعالیت آنها را کند می‌نماید. این سرعت بالا در کسب مقاومت موجب می‌شود محصولات هیدراسیون به صورت ناهمگن در محلول توزیع شوند [۱۷]. به همین دلیل است که علیرغم بافت امورف نمونه‌های نانوسیلیسی، ولی هنوز منافذ بزرگ در ریزساختار آنها مشاهده می گردد (شکل ۳). این پدیده موجب می‌شود که سرعت کسب مقاومت در نمونه‌های نانو سیلیسی در ابتدای هیدراسیون بسیار بالا باشد ولی با افزایش سن نمونه‌ها این روند کند شده و حتی در سن ۹۱ روزه پایین‌تر از نمونه میکروسیلیسی، که در نتیجه فعالیت پوزولانی میکروسیلیس با شیب کندتری کسب مقاومت کرده است، قرار گیرد.

در شکل ۱ مشاهده می‌گردد که مقاومت فشاری در نمونه‌های ترکیبی نانو-میکروسیلیسی (MN)، در سن ۷ روزه تقریباً برابر با مقاومت فشاری نمونه‌های نانو سیلیسی (NS) می باشد (310 mp برای نمونه‌های نانو سیلیسی (SN) در برابر 316 mp برای نمونه‌های ترکیبی نانو-میکروسیلیسی (MN)) که تاکید کننده تاثیر سریع مکانیزم هسته‌زایی نانو سیلیس و عدم واکنش پوزولانی آنها می باشد. ولی در سن ۲۸ روزه مقاومت فشاری این نمونه‌ها افزایش بیشتری نسبت به نمونه‌های نانوسیلیسی مشابه پیدا کرده و بالاترین مقدار را نشان می‌دهد. این پدیده را می‌توان با مکانیزمی مشابه آنچه G. Li (۲۰۰۴) برای فعالیت نمونه‌های حاوی نانوسیلیس و خاکستر بادی توأمان ذکر کرده است، توجیه نمود. او اعتقاد دارد که ذرات نانوسیلیس موجب فعالیت بیشتر و سریع‌تر دیگر پوزولان‌ها می‌شوند [۹].

ولی از دیدگاه نویسندگان این بیان G.Li بیشتر توصیف این پدیده است تا بیان دلیل ایجاد آن؛ و مکانیزم پرکنندگی بهتر می‌تواند این پدیده را تشریح نماید. برای بیان و اندازه‌گیری تاثیر مکانیزم پرکنندگی در بتن‌های نانوسیلیسی، می‌بایست از تئوری دانه‌بندی استفاده ایده آل نمود. در این تئوری، منحنی دانه‌بندی مصالح طرح اختلاط به نحوی تعیین می‌گردد که حداکثر دانسیته را ایجاد نماید. در نتیجه بتن ساخته شده با حداکثر دانسیته مواد، می‌تواند بالاترین مقاومت را به‌دست دهد. منحنی دانه‌بندی ایده‌آل مصالح بر اساس آزمایش‌های تجربی و محاسبات تئوری متفاوتی تاکنون ارائه شده است، که در بین آنها منحنی fuller نتایج بهتری داده است [۱۸]. رابطه ساده زیر بیان کنندهٔ رابطهٔ fullers است:

$$YT_i = 100\ (X_i-X_0/X_{max}-X_0)$$

آنچنان که رحمانی و رمضانیان پور (۸۸) نشان داده اند، منحنی دانه‌بندی سیمان مصرفی فاقد ریزدانه‌های لازم در انتهای منحنی دانه‌بندی خود می‌باشد و در نتیجه تخلخل زیادی را دارا است. لذا اضافه کردن فیلر در قطر کمتر از متوسط قطر دانه‌های سیمان، پودر سیمان متراکم‌تری ایجاد خواهد شد [۱۸]. استفاده توأمان پودر میکروسیلیس در ابعاد متوسط ۱۰ میکرومتر و ذرات ریز نانوسیلیس در ابعاد ۵-۵۰ نانومتر موجب می‌شود که منحنی

دانه‌بندی سیمان اصلاح شده و شباهت بیشتری با منحنی ایده‌آل یابد. به علت تأثیر پرکنندگی ذرات نانوسیلیس و میکروسیلیس، مقدار ژل افزایش یافته و قطر حفرات باقی‌مانده در داخل خمیر کوچک‌تر شده و توزیع حفرات در داخل خمیر سیمان بهبود می‌یابد [۱۹]. لذا ماتریس سیمانی هموژن‌تر و با تخلخل کمتری ایجاد می‌شود؛ که در نتیجه آن کسب مقاومت بتن نمونه‌های ترکیبی MN افزایش به مراتب بیشتری نسبت به نمونه‌های حاوی نانو سیلیس (NS) را نشان می‌دهند. البته این مکانیزم تا درصدهای معینی از عیار نانوسیلیس، مؤثر است و در درصدهای بالاتر نانوسیلیس در مخلوط توزیع ذرات نانو به علت سطح ویژه بالای آنها بسیار سخت بوده و ذرات کلوخه می شوند. در نتیجه بدون واکنش و به صورت دانه‌های بزرگ در خمیر باقی مانده و منطقه ضعیفی را تشکیل می‌دهند که می‌تواند موجب کاهش مقاومت نمونه گردد [۷]. این درصد بهینه با توجه به متوسط اندازهٔ ذرات نانو سیلیس استفاده شده در این تحقیق بین ۱.۵ تا ۲ درصد بوده است.

با افزایش سن نمونه‌های ترکیبی MN، اندرکنش این مکانیزم‌ها موجب کاهش سرعت کسب مقاومت نمونه‌ها شده و در نهایت مقاومت فشاری نمونه MN در سن ۹۱ روزه تقریبا برابر با نمونه میکروسیلیسی (SF) می باشد. در این حالت اثر پرکنندگی ذرات موجب کاهش تخلخل خمیر و حجم منافذ کوچک شده ولی در مقابل اثر هسته زایی ذرات نانوسیلیس در عین ایجاد بافت آمورف‌تر در ساختار، منافذ بزرگی را باعث شده اند که موجب کاهش مقاومت نمونه‌ها می گردد. با این همه واکنش پوزولانی ذرات نانو سیلیسی که هنوز امکان واکنش دارند و با محصولات هیدراسیون احاطه نشده اند، می‌توانند در درازمدت مقاومت نمونه را باز هم افزایش دهد.

۶. نتیجه گیری

توسعهٔ کاربرد نانو ذرات برای بهبود خواص بتن، علی‌رغم شواهدی که از بهبود خواص مکانیکی بتن توسط نانو ذرات سیلیس گزارش شده است، نیازمند شناخت و کنترل مکانیزم‌های تأثیر نانوذرات بر ساختار بتن می‌باشد. در این مقاله با انجام آزمایش مقاومت فشاری بر طرح‌های متفاوت از نانو سیلیس و بررسی ریزساختار نمونه‌ها در میکروسکپ الکترونی (SEM)؛ محدودیت عملکرد و اندرکنش مکانیزم‌های مطرح شده در مطالعات پیشین بررسی گردید.

بر اساس یافته‌های این تحقیق نشان داده شد که اولین مکانیزم تاثیر نانوذرات، مکانیزم هسته‌زایی است که طی آن ذرات نانو سیلیس با سطح ویژه بالای خود هسته‌هایی را برای توسعه محصولات هیدراسیون ایجاد کرده و در نتیجه به فرایند هیدراسیون سرعت می‌بخشند. با شکل‌گیری محصولات هیدراسیون اثر مکانیزم پرکنندگی افزایش می‌یابد. بر اساس تئوری دانه‌بندی ایده‌آل نشان داده شد که افزودن ذرات نانو (به‌ویژه توأم با میکروسیلیس) می‌تواند دانه‌بندی سیمان مصرفی را اصلاح کرده و شباهت آن را به دانه‌بندی ایده آل افزایش دهد که در نتیجه مقاومت بتن را بهبود می‌بخشد. این پدیده به خوبی می‌تواند افزایش مقاومت فشاری طرح اختلاط ترکیبی نانومیکروسیلیس (MN) را توجیه نماید. در دراز مدت، ذرات نانو سیلیسی که توسط محصولات هیدراسیون گرفتار نشده و هنوز امکان واکنش دارند، وارد واکنش پوزولانی شده و با کریستال‌های هیدروکسیدکلسیم ($Ca(OH)_2$) ترکیب شده و ژل C-S-H را تشکیل می‌دهند که حاصل آن افزایش مقاومت نمونه و کاهش کریستال‌های با اندازهٔ بزرگ از بافت نمونه‌ها است.

تاثیر مکانیزم هسته زایی در نمونه‌های حاوی نانو، به علت سرعت بخشیدن به هیدراسیون سیمان، موجب توزیع ناهمگون محصولات در محلول شده و ساختاری با منافذ بزرگ را پدید می‌آورد که می‌تواند علت اصلی کاهش نهایی مقاومت این نمونه‌ها نسبت به نمونه‌های میکروسیلیسی باشد. این پدیده بویژه می‌تواند برای خواص دوامی بتن‌های ساخته شده با نانو سیلیس ایجاد نگرانی کرده و کاربرد آنها را محدود سازد.

۷. تشکر و قدردانی

نویسندگان بر خود وظیفه می دانند از همکاری و حمایت‌های ستاد فناوری نانو، به‌ویژه از جناب آقای مهندس قدیم کمال تشکر را داشته باشد که بدون حمایت‌های ایشان این تحقیق ممکن نبود.

۸. مراجع

[1]. K. L. Scrivener, R. J. Kirkpatrick, "Innovation in Use and Research on Cementious Material," Cement and Concrete Research, No. 38, P. 128-136, 2008.

[2]. H. Li, H.G. Xiao, J. Jie, J.P. Ou, "Microstructure of Cement Mortar with Nano-Particles," Composites, Part B: Engineering, Vol 35 (2), P. 185–189, 2004.

[3]. G. Y. Li, et al., "Mechanical Behavior and Microstructure of Cement Composites Incorporating Surface-Treated Multi-Walled Carbon Nano Tubes," Carbon, No. 43, P. 1239-1245, 2005.

[4]. H. Li, et al., "A Study on Mechanical and Pressure-Sensitive Properties of Cement Mortar with Nanophase Materials," Cement and Concrete Research, No. 34, P. 435-438, 2004.

[5]. Z. Li, , et al., "Investigation on the Preparation and Mechanical Properties of Nano-Alumina Reinforced Cement Composite," Material Letters, No. 60, P. 356-359, 2006.

[6]. W. Y. Kuo, , et al., "Effect of Organo-Modified Montmoriilonite on Strengths and Permeability of Cement Mortars," Cement and Concrete research, No. 36, P. 886-895, 2006.

[7]. H. Li, et al., "Abrasion Resistance of Concrete Containing Nano-Particles for Pavement," Wear, No. 260, P. 1262-1266, 2006.

[8]. Y. Qing, Z. Zenan, K. Deyu, Ch. Rongshen, "Influence of Nano-SiO2 Addition on Properties of Hardened Cement Paste as Compared with Silica Fume," Construction and Building Materials, Vol. 21, 539–545, 2007.

[9]. L. Gengying, "Properties of High-Volume Fly Ash Concrete Incorporating Nano-SiO2," Cement and Concrete research, No. 34, P. 1034-1049, 2004.

[10]. J. Byung-Wan, K. Chang-Hyun, T. Ghi-ho, P. Jong-Bin; "Characteristics of Cement Mortar with Nano-SiO2 Particles," Construction and Building Materials, No. 21, P. 1351-1355, 2007.

[11]. H. Li, etc; "Flexural Fatigue Performance of Concrete Containing Nano-Particles for Pavement," International Journal of Fatigue, No. 29, P. 1292-1301, 2007.

[12]. T.Ji, "Preliminary Study on the Water Permeability and Microstructure of Concrete Incorporating Nano-SiO2," Cement and Concrete Research, No. 35, P. 1943-1947, 2005.

[13]. J. Bj€ornstr€om, A. Martinelli, A. Matic, L. B€orjesson, I. Panas, , "Accelerating Effects of Colloidal Nano-Silica for Beneficial Calcium–Silicate–Hydrate Formation in Cement," Chemical Physics Letters, No 392, P. 242–248, 2004.

[14]. B. W. Jo, C. H. Kim and J. H. Lim, "Investigations on the Development of Powder Concrete with Nano-SiO2 Particles, KSCE Journal of Civil Engineering, " Volume 11, Number 1, P. 37-42, 2007.

[15]. Q. Ye, Z.N. Zhang, D.Y. Kong, R.S. Chen, "Comparison of Properties of High-Strength Concrete with Nano-SiO2 and Silica Fume Added," Journal of Building Materials, Vol. 6 (4), P. 281–285, 2003

[16]. A. M. Neville, "Properties of Concrete, Longman," ISBN 0-582-23070-5, 2005.

[17]. M. Mouret, "Micro Structural Features of Concrete in Relation to Initial Temperature SEM and ESEM Characterization," Cement and Concrete Research, No. 29, P. 369–375, 1999.

[۱۸]. رحمانی، رمضانیانپور، "بهبود عملکرد بتن در برابر اسید سولفوریک،" پایان نامه دکترای عمران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۸۸.

[19]. F. Lang, "Use of Blast furnace Slag Cement with High Slag Content for High-Performance Concrete," Proceedings of International Concrete Technology, Taylor & Francis, 1996.

[20]. J. Tao, Y.Z. Huang, Z.Q. Zheng, "Primary Investigation of Physics and Mechanics Properties of Nano-Concrete," Concrete, Vol. 3, P. 13– 14 (48), 2003.

[21]. D. R. G. Mitchell, I. Hinczak, R. A. Day, "Interaction of Silica Fume with Calcium Hydroxide Solutions and Hydrated Cement Pastes," Cement and Concrete Research, Vol. 28, P. 1571–84, 1998.

Mechanisms of silica nano particles effect on mechanical properties of concrete microstructure study

Garshasb Khazaeni
Ph.D. in Civil Engineering, Iran University of Science and Technology
KhanzadiMostafa
Assistant Professor, Civil Engineering, Iran University of Science and Technology
Mohsen Tadaion*
Assistant Professor, Civil Engineering, Hamedan University
(Received: 2010/12/15, Accepted: 2011/5/11)

Abstract

Application of Nano particles is recently shown a powerful potential to improve concrete specification. Few study has previously claimed that introducing little amount of nano particles could improve compressive strength and mechanical properties of concrete. However, these studies reported different and confusing mechanisms for nano effect and reaction that make difficult to developing and predicting other specification of nano concrete, especially durability specification. This paper aimed to study and identify the quality and interaction of these mechanisms, respect to mechanical properties. Laboratory tests and SEM survey is utilized in order to examination of microstructure of nano concrete. The findings of this study explain how and in whether nano particle effect on properties of concrete. It concluded that in the early age Nucleation effect of nano particle can explain the behavior of nano concretes; while by hydration developing, filing effect and pozolanic reaction have higher influence. Findings of this study are extremely agreed with mechanical properties of previous reports.

Keywords: Nano concretes, Nano silica, Microstructure, Mechanical properties

* Corresponding author: tadayonmoh@yahoo.com