

بتن‌های حاوی سرباره مس و زئولیت طبیعی: بررسی دوام و رفتار الکتروشیمیایی

دکتر جعفر سبحانی

دانشیار مرکز تحقیقات راه، مسکن و شهرسازی

دکتر مهدی چینی

استادیار مرکز تحقیقات راه، مسکن و شهرسازی

دریافت مقاله: ۱۳۹۶-۱۰-۲۳

پذیرش مقاله: ۱۳۹۷-۱-۲۸

چکیده:

امروزه روش طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی که به عنوان یکی از روش‌های کلیدی در الکتروشیمی و علم مواد مطرح است، بطور گسترده‌ای برای تعیین خواص الکتریکی انواع بتن و به ویژه لایه مرزی میلگرد و بتن مورد استفاده قرار گرفته است. در این مقاله، ضمن معرفی این روش، طیف امپدانس نمونه‌های بتن مسلح ساخته شده به صورت مخلوط‌های سه جزئی و دو جزئی حاوی زئولیت و سرباره مس مورد مطالعه قرار گرفته است. علاوه بر این، مدارهای الکتریکی مناسبی که قابلیت شبیه‌سازی چنین طیف‌هایی را داشته باشند برای تحلیل رفتار لایه مرزی بین فولاد و این نوع بتن‌ها ارائه شده است. نتایج بدست آمده از این تحقیق نشان می‌دهد که استفاده از زئولیت و سرباره مس، شاخص‌های دوام بتن شامل نفوذ آب و یون کلراید را تا حد زیادی بهبود داده است. همچنین با ارائه مدل الکتریکی و تعیین مقاومت پلاریزاسیون و محاسبه سرعت خوردگی با استفاده از رابطه استرن-گری، مشخص شد که استفاده از این مواد با افزایش مقاومت پلاریزاسیون، شدت جریان خوردگی را تا حدود ۶۵ درصد کاهش می‌دهد.

کلید واژه: زئولیت طبیعی، سرباره مس، رفتار الکتروشیمیایی، مدار معادل، دوام بتن

در چند سال اخیر، روش طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی که به اختصار EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) یا امپدانس جریان متناوب نامیده می‌شود، به عنوان یک روش کلیدی در مطالعات الکتروشیمی و علم مواد مورد استفاده قرار گرفته و این روش، به عنوان یکی از موثرترین روش‌ها برای تعیین بسیاری از خواص الکتریکی مصالح و لایه مرزی آنها مطرح است. این روش بطور گسترده‌ای برای تعیین خواص مصالح در حالت جامد استفاده شده است. از دهه ۸۰ استفاده از این روش برای تعیین خواص بتن مسلح رواج پیدا کرده است [۱]. با وجود گستردگی استفاده از این روش، تفسیر نتایج طیف امپدانس بدلیل پیچیدگی رفتار خمیر سیمان و تغییرات ریز ساختاری بتن در لایه مرزی فولاد و بتن، بسیار مشکل است. تحلیل این طیف به شدت به انتخاب نوع المان‌های الکتریکی که بیانگر لایه مرزی بتن-فولاد است، بستگی دارد [۲]. بطور کلی پذیرفته شده است که مدل فیزیکی لایه مرزی فولاد-بتن ترکیبی از یک لایه متراکم اکسید آهن (در حالت غیرفعال) و یک لایه واسط در نزدیکی ماتریس بتن است. لایه لایه مرزی از رسوبات هیدروکسید کلسیم و سایر محصولات هیدراسیون رسوب کرده بر روی سطح فولاد تشکیل شده است. همچنین این سطح با تغییرات ثابت دی الکتریکی ناشی از نفوذ اکسیدهای آهن به داخل لایه مرزی بتن-فولاد نیز مرتبط است. امروزه استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی، یکی از روش‌های معمول غیر مخرب در تعیین سرعت خوردگی (یا جریان خوردگی) آرماتورهای مدفون در بتن است [۱-۳]. این روش‌ها بر پایه تحلیل پاسخ سیستم فولاد-بتن به انواع سیگنال‌های الکتریکی توسعه داده شده است. از سویی دیگر، مقدار جریان خوردگی (I_{corr})، با استفاده از رابطه استرن-گری به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$I_{corr} = B/R_p \quad (1)$$

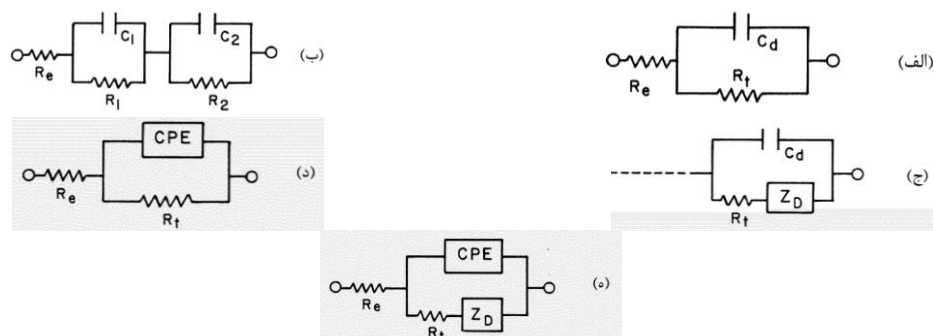
بطوریکه در این رابطه R_p مقاومت پلاریزاسیون است که باید با مقاومت انتقال بار R_{ct} همزمان اندازه‌گیری شود و B عدد ثابت است که در بتن مسلح بطور تقریبی بین ۲۶ تا ۵۲ میلی‌ولت در نظر گرفته می‌شود [۴]. مقاومت انتقال بار R_{ct} را باید از پاسخ سیستم فولاد-بتن به سیگنال الکتریکی اعمالی بدست آورد [۳]. به این منظور، می‌توان از مدار معادل الکتریکی معادلی که پاسخ فرکانس آن بر پاسخ فرکانس بدست آمده از اندازه‌گیری‌ها منطبق باشد استفاده نمود. بدیهی است که هر چه مدل دقیق‌تری بر پاسخ واقعی انطباق داده شود، مقادیر قابل اعتماد تری از مقاومت انتقال بار بدست خواهد آمد. مدارهای الکتریکی فرضی که از المان‌هایی با مشخصات الکتریکی معلوم تشکیل شده است می‌تواند پاسخ سیستم فولاد-بتن را به یک سیگنال الکتریکی مدل‌سازی نماید. در این راستا می‌توان پاسخ الکتریکی یک الکتروود در تماس با الکترولیت را با یک مدار ساده که از مقاومت الکترولیت R_e ، که به صورت سری با یک شاخه مدار موازی مقاومت-خازن (معروف به RC) بسته شده است مدل‌سازی نمود. در شکل ۱-الف نمونه‌ای از این نوع مدار نشان داده شده است که در آن نشان دهنده مقاومت انتقال بار، R_e نشان دهنده مقاومت الکترولیت، و C_H بیانگر ظرفیت خازن دو لایه می‌باشد. مطابق با این فرض، مقادیر مقاومت پلاریزاسیون بدست آمده از اندازه‌گیری‌های جریان مستقیم (DC)، به مقاومت انتقال بار R_{ct} نسبت داده می‌شود. یکی از مهمترین مشکلات اساسی که در اندازه‌گیری‌ها به ویژه در آرماتورهای غیر فعال مشاهده می‌شود این است که در عمل، حالت پایداری که برای مدل‌سازی با مدار لازم است، حاصل نمی‌شود. در عمل برای تعیین رفتار الکتریکی از مدارهای معادل استفاده می‌شود. شکل ۱، انواع مختلفی از مدارهای معادل الکتریکی را نشان می‌دهد که در تحقیقات گذشته برای مدل‌سازی طیف امپدانس سیستم‌های سیمانی، یا نمونه‌های مسلح برای تعیین رفتار خوردگی و تعیین خواص لایه مرزی بین فولاد-بتن پیشنهاد شده است. اندازه‌گیری‌های حاصل از جریان متناوب AC (منحنی‌های امپدانس) از سیستم فولاد-بتن، رفتاری را نشان می‌دهد که نمی‌توان به دلیل (الف) شکل‌گیری بیش از یک نیم دایره در منحنی نایکوئیست، (ب) وجود دنباله‌های فرکانس پایین، و (ج) نیم دایره‌های خمیده، توسط مدار نشان داده شده در شکل ۱-ب توجیه نمود. شکل‌گیری بیش از یک نیم دایره در منحنی نایکوئیست را

می‌توان با استفاده از دو و یا ترکیبی از چند مدار RC (مقاومت و خازن موازی) مدل‌سازی نمود (شکل ۱-ج). دنباله‌های فرکانس پایین را می‌توان با کنترل پدیده نفوذ مرتبط دانست و بدین ترتیب در صورتی که فقط فرآیند فرادایک شبیه‌سازی می‌شود، می‌توان با استفاده از یک المان والبرگ (ZD) که با مقاومت R_{ct} سری بسته شده است، آن را مدل نمود. در نهایت وجود نیم دایره خمیده در پاسخ فرکانس، رفتار خازنی C_{dl} را در سیستم نشان می‌دهد که با استفاده از یک المان فاز ثابت (CPE) مدل‌سازی می‌شود. این نوع پاسخ در سیستم فولاد-بتن، به دلیل عدم همگنی سطح آرماتورها (به عنوان مثال سطح زیر و توزیع نواحی واکنشی مجزا از هم) و ماهیت غیر همگن بتن دور از انتظار نیست. بدین ترتیب در مدار نشان داده شده در شکل‌های ۱-الف و ۱-ب، المان C_1 و C_2 با المان خازن فاز ثابت (CPE) جایگزین شده است (شکل ۱-د). معمولاً در ارزیابی R_{ct} در حوزه زمان، تاثیر پدیده نفوذ در سیستم در نظر گرفته نمی‌شود، لیکن این اثر را می‌توان با مدار معادل‌های نشان داده شده در شکل‌های ۱-ج و ۱-د مدل‌سازی نمود [۴-۱۱]. در این مطالعه، قصد بر آن است که ضمن بررسی خواص مکانیکی و دوام بتن‌های دو و سه جزئی حاوی زئولیت طبیعی و سرباره مس، رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌های مسلح ساخته شده از این مخلوط‌ها مورد بررسی قرار گیرد و بتوان مدل مناسبی برای بررسی رفتار لایه مرزی ارائه کرد.

۲- برنامه آزمایشگاهی

۲-۱ مصالح مصرفی

برای ساخت نمونه‌های بتنی، از سیمان نوع I منطبق بر استاندارد ISIRI 389 با ترکیبات شیمیایی جدول ۱ استفاده شده است. مشخصات فیزیکی و مکانیکی این نوع سیمان در جدول ۲ گزارش شده است. دو نوع پوزولان شامل مس‌باره (سرباره مس) و زئولیت طبیعی (منطقه سمنان، ایران)، به عنوان مواد سیمانی مکمل در این مطالعه استفاده شده است. ترکیبات شیمیایی سرباره مس و زئولیت مورد استفاده در این تحقیق در جدول ۱ نشان داده شده است. مجموع فازهای سیلیس، آلومین و اکسید آهن سرباره مس و زئولیت مورد استفاده به ترتیب ۷۱/۴ درصد و ۸۲/۹ درصد برآورد شده است که بیش از معیار ۷۰ درصد تعیین شده برای رده N برای پوزولان‌های طبیعی مطابق با استاندارد ASTM C618 می‌باشد. از دو نوع سنگدانه شامل سنگدانه ریز (۰-۴/۷۵ میلی‌متر) و سنگدانه درشت (۴/۷۵-۱۹ میلی‌متر) برای ساخت بتن استفاده شده است که مشخصات این سنگدانه‌ها در جدول ۳ ارائه شده است. همچنین در این تحقیق از فوق روان کننده بر پایه پلی کربوکسیلیک-اتر و مطابق با استاندارد ASTM C-494 استفاده شد. برای ساخت انواع بتن و به منظور دستیابی به میزان اسلیمی در محدوده ۹۰-۷۰ میلی‌متر، متناسب با نوع بتن و نسبت آب به سیمان، از مقادیر مختلفی از این نوع فوق روان کننده استفاده شد. همچنین از آب شهری برای ساخت بتن استفاده شد.



شکل ۱- مدار معادل الکتریکی برای مدل‌سازی رفتار سیستم فولاد-بتن. R_1 : مقاومت انتقال بار، R_2 و R_1 : مقاومت اهمی، C_d : خازن لایه دوگانه، C_1 و C_2 خازن معمولی، CPE المان خازنی فاز ثابت، ZD المان نفوذ والبرگ

جدول ۱- مشخصات سیمان، سرباره مس و زئولیت

ترکیب شیمیایی	سیمان (درصد)	مس باره (درصد)	زئولیت طبیعی (درصد)
اکسید کلسیم، (CaO)	۶۱/۳۲	۲۲/۲۵	۱/۶۸
اکسید سیلیس، (SiO ₂)	۲۱/۶۸	۹/۵۷	۶۷/۷۹
اکسید آلومینیم، (Al ₂ O ₃)	۴/۸۵	۴/۴۳	۱۳/۶۶
اکسید آهن، (Fe ₂ O ₃)	۴/۴۰	۵۷/۴۲	۱/۴۴
اکسید منیزیم، (MgO)	۲/۶۰	۱/۵۶	۱/۲
اکسید سدیم، (Na ₂ O)	۰/۲۵	۱/۴۷	۲/۰۴
اکسید پتاسیم، (K ₂ O)	۰/۷۱	-	۱/۴۲
اکسید سولفور، (SO ₃)	۱/۹۰	-	۰/۵۲
Clinoptilolite	-	-	۷۰/۶
اوپال CT	-	-	۱۸/۸
کوارتز	-	-	۱/۶
Plagioclase	-	-	۲/۴
فلسپات	-	-	۱/۵

۲-۲ ساخت و عمل آوری نمونه‌ها

در جدول ۴، طرح مخلوط بتن مرجع به همراه بتن‌های حاوی زئولیت و مس باره ارائه شده است. نسبت آب به مواد سیمانی در کلیه این طرح‌ها برابر ۰/۵ بوده و برای این طرح‌ها مقدار آب، سنگدانه ریز، و سنگدانه درشت به ترتیب برابر ۱۷۵، ۸۷۰، و ۸۷۰ کیلوگرم بر مترمکعب در نظر گرفته شده است. آزمون‌های تهیه شده به مدت ۲۴ ساعت توسط گونی خیس در محیط آزمایشگاه نگهداری شد. پس از گذشت ۲۴ ساعت، آزمون‌ها به حوضچه عمل آوری استاندارد (آب آهک اشباع با دمای 1 ± 23) منتقل گردید.

جدول ۲- مشخصات فیزیکی و مکانیکی سیمان

ترکیب/خواص	سیمان	سرباره مس	زئولیت طبیعی
سه کلسیم سیلیکات (C ₃ S)، %	۴۰/۵۷	--	--
دو کلسیم سیلیکات (C ₂ S)، %	۳۱/۵۵	--	--
سه کلسیم آلومینات (C ₃ A)، %	۵/۴۱	--	--
مقاومت فشاری ۳ روزه، مگاپاسکال	۱۴/۴	--	--
مقاومت فشاری ۷ روزه، مگاپاسکال	۲۱/۹	--	--
مقاومت فشاری ۲۸ روزه، مگاپاسکال	۳۲/۱	--	--
زمان گیرش اولیه، دقیقه	۱۶۸	۱۱۵	--
زمان گیرش نهایی، دقیقه	۲۱۸	۲۸۳	--
سطح ویژه، m ² /kg	۲۸۴	۱۳۵/۸	--
وزن مخصوص، g/cm ³	۳/۱۰	۳/۴۹	۲/۲
افت وزنی ناشی از سرخ شدن، % (۹۷۵°C)	۱/۷۴	کمتر از ۱	۹/۸۵
باقی مانده نامحلول، %	۰/۷۲	--	--
انقباض در اتوکلاو، %	۰/۳۰	--	--
مانده بر روی الک ۴۵ میکرون، %	--	۱۷/۴	۲۸
اندازه‌گیری ترموگراویمتری ۲۸ روزه %	--	۳۱	۵۴/۳

جدول ۳- مشخصات مصالح سنگی در ساخت نمونه‌های بتنی

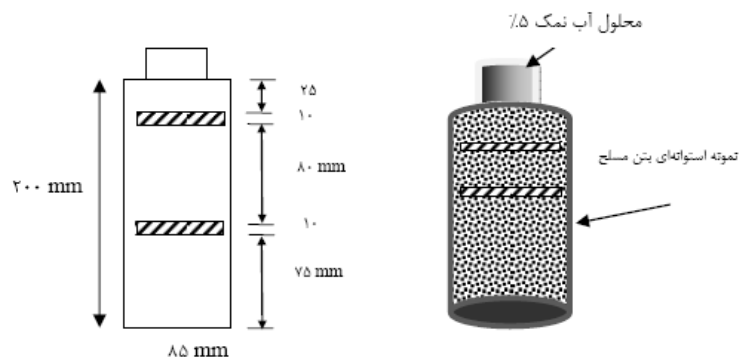
نوع سنگدانه	وزن مخصوص اشباع با سطح خشک (g/cm ³)	جذب آب (%)	مدول نرمی	عبوری از الک ۷۵ میکرون (%)
سنگدانه درشت (۱۹-۴/۷۵ میلی‌متر)	۲/۵۶	۱/۵	--	۰/۲
سنگدانه ریز (۰-۴/۷۵ میلی‌متر)	۲/۵۳	۲/۶	۳/۱	۱/۱

۳-۲- طرح مخلوط و روش‌های آزمایش

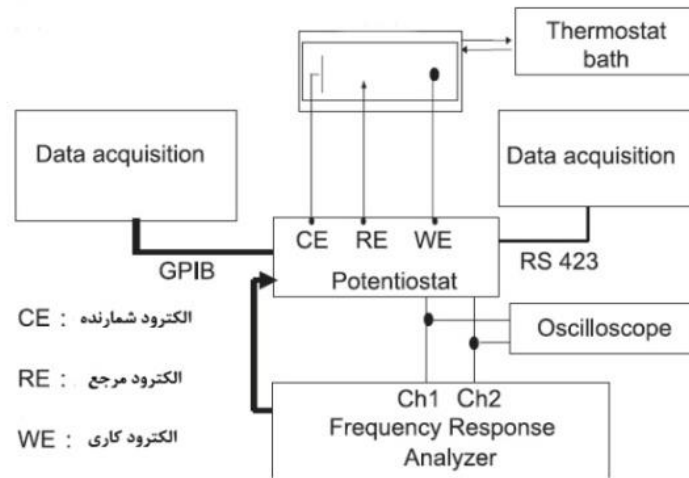
برای تعیین خواص مقاومتی و دوام، آزمون‌های مقاومت فشاری، عمق نفوذ آب و نفوذ تسریع شده یون کلراید بر روی نمونه‌های بتنی انجام گرفت. جهت انجام آزمون‌های خوردگی الکتروشیمیایی، نمونه‌های استوانه‌ای بتن مسلح به ابعاد ۸۵×۲۰۰ mm مطابق شکل ۲ استفاده شد. این نمونه به منظور ارزیابی خوردگی ماکروسکل طراحی شده و دارای پوشش آرماتور ۲۵ میلی‌متر می‌باشد. دو میلگرد آجدار به قطر ۱۰ میلی‌متر و به فاصله ۸۰ میلی‌متر، مطابق با شکل ۲ در داخل نمونه‌های استوانه‌ای قرار داده شده است. این میلگردها در داخل بتن طوری آبندی شدند که تنها ۷۰ میلی‌متر از سطح میلگرد با بتن در تماس باشد. در بالای نمونه استوانه‌ای، حوضچه‌ای حاوی محلول آب نمک ۵٪ برای اعمال چرخه‌های تر و خشک‌شدگی تعبیه گردید. این حوضچه در چرخه‌های ۱۴ روزه پر و خالی شدند تا فرآیند خوردگی میلگردهای مدفون در آن تسریع شود. برنامه منظمی برای قرائت آزمون‌های خوردگی در سن مقرر تنظیم شد. در شکل ۳، نحوه قرارگیری آزمون‌های مسلح در آب نمک و نحوه اتصال آنها به دستگاه Solartron 1260+1287 نشان داده شده است. الکتروود مرجع مورد استفاده در این تحقیق از نوع سولفات جیوه محلول سولفات پتاسیم اشباع بود. قابل توجه اینکه پتانسیل این الکتروود در مقایسه با الکتروود مرجع هیدروژن ۰/۶۴ ولت می‌باشد.

جدول ۴- طرح مخلوط نمونه‌های مسلح

مخلوط	درصد جایگزینی		سیمان (kg/m ³)	زئولیت (kg/m ³)	سرباره مس (kg/m ³)	فوق‌روان‌کننده (درصد سیمان)	وزن مخصوص بتن تازه (kg/m ³)
	سرباره مس	زئولیت					
M-Z0C0	--	--	۳۵۰	--	--	--	۲۳۱۸
M-Z15C0	--	۱۵	۲۹۷/۵	۵۲/۵	--	۰/۴	۲۳۱۰
M-Z30C0	--	۳۰	۲۴۵	۱۰۵	--	۱/۲	۲۲۹۱
M-Z15C15	۱۵	۱۵	۲۴۵	۵۲/۵	۵۲/۵	۰/۵	۲۲۹۲



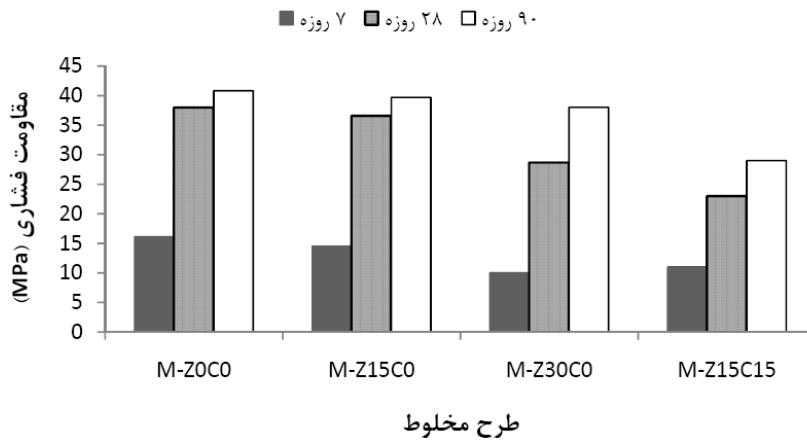
شکل ۲- طرح کلی نمونه‌های مورد آزمون الکتروشیمیایی



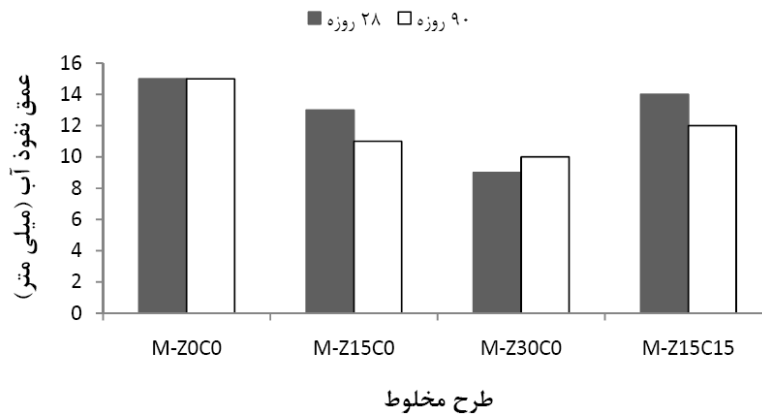
شکل ۳- چیدمان آزمایش توسط تحلیل گر پاسخ فرکانس

۲-۴ مقاومت فشاری و شاخص های دوام

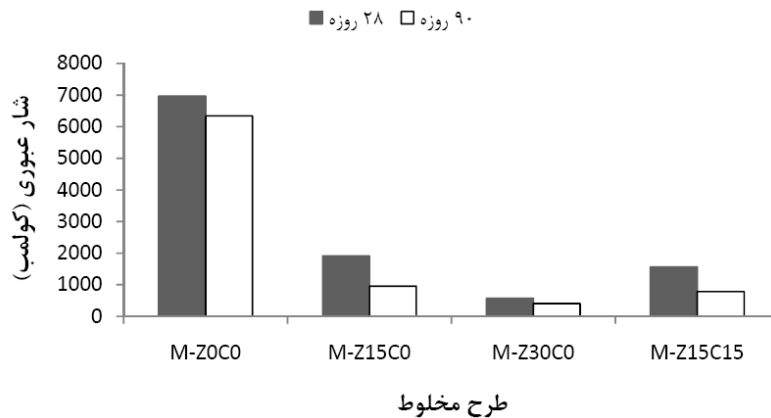
نتایج مقاومت فشاری نمونه های بتنی در سنین ۷، ۲۸ و ۹۰ روز در شکل ۴ نشان داده شده است. شکل ۵ عمق نفوذ آب تحت فشار را در سنین ۲۸ و ۹۰ روز نشان می دهد. در شکل ۶، میزان شار عبوری در آزمایش نفوذ پذیری تسریع شده یون کلراید (RCPT) ارائه شده است.



شکل ۴- مقاومت فشاری طرح مخلوط های مورد مطالعه



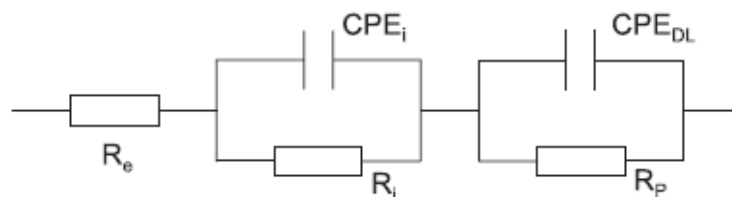
شکل ۵- عمق نفوذ آب در طرح مخلوط های مورد مطالعه



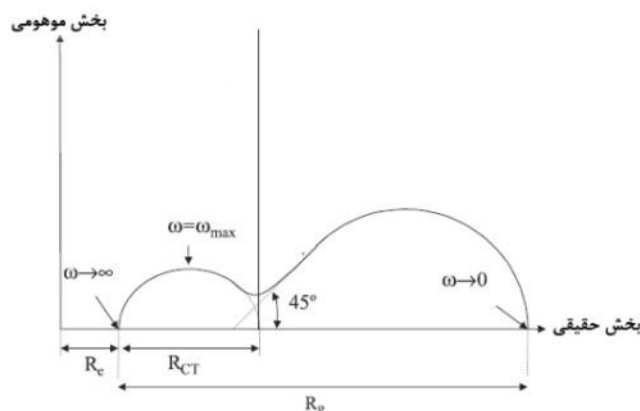
شکل ۶- نفوذ پذیری تسریع شده یون کلر در طرح مخلوط‌های مورد مطالعه

۲-۵ ثابت داده های طیف امپدانس

در این تحقیق، برای بدست آوردن طیف امپدانس آزمونه‌های مسلح، از پتانسواستات Solartron 1287 به همراه تحلیل‌گر پاسخ فرکانس FRA 1260 استفاده شده است. با استفاده از یک پتانسیل DC ثابت صفر و دامنه ثابت AC معادل ۱۰ میلی‌ولت، از چیدمان حالت روبش فرکانس در حالت کنترل پتانسیل برای ثبت طیف فرکانس سیستم از ۵۰ کیلوهرتز تا ۵۰ میلی‌هرتز استفاده گردید.



شکل ۷- مدار معادل برای شبیه‌سازی طیف امپدانس، برگرفته از Poupard و همکاران [۳]



شکل ۸- منحنی نایکوئیست بر اساس مدار معادل شکل ۵ [۳]

۲-۶ شبیه‌سازی طیف امپدانس توسط مدار معادل

در شکل ۱، انواع مختلفی از مدار معادل‌ها برای شبیه‌سازی طیف امپدانس ارائه شده است. با مدل‌سازی طیف امپدانس طرح مخلوط‌های این تحقیق، مشخص گردید که این مدل‌ها قابلیت پیش‌بینی و مدل‌سازی رفتار امپدانس

طرح مخلوط‌های این مطالعه را ندارند. لذا بر اساس مطالعات انجام شده، مدلی که توسط Poupard و همکاران [۳] ارائه شده است، مورد تحقیق قرار گرفت و مشخص شد که این مدل مناسب‌ترین انطباق را با طیف امیدانس طرح‌های این تحقیق را دارد. مدل پیشنهادی این محققین در شکل ۷ نشان داده شده است. این مدار قادر است ویژگی‌های مختلفی از طیف امیدانس (منحنی نایکوئیست) نشان داده شده در شکل ۸ را مدل‌سازی نماید. در این شکل، الف- مقاومت الکترولیتی، R_e که محدوده فرکانس بالای منحنی نایکوئیست را مشخص می‌کند، ب- مقاومت انتقال بار R_{ct} که توسط قطر حلقه فرکانس بالا مشخص شده است، و ج- مقاومت پلاریزاسیون R_p که توسط محدوده فرکانس پایین منحنی مشخص می‌شود، قابل مشاهده است. در شکل‌های ۹ تا ۱۲، منحنی "نایکوئیست" (مقادیر موهومی در برابر مقادیر حقیقی) به همراه طیف شبیه‌سازی شده بر اساس مدل شکل ۷ برای طرح مخلوط‌های این تحقیق پس از گذشت ۹۰ روز نشان داده شده است. منحنی‌های "بود" این طرح‌ها نیز در همین سن در این شکل‌ها ارائه شده است. همانگونه که ملاحظه می‌شود، نتایج شبیه‌سازی توسط مدل، با مشاهدات آزمایشگاهی انطباق بسیار خوبی دارد.

۲-۷ تعیین پارامترهای طیف امیدانس

بر اساس منحنی‌های منطبق شده بر طیف امیدانس نمونه‌های مسلح طرح‌های مختلف این مقاله، پارامترهای مختلف مربوط به مدار معادل در جدول ۵ خلاصه شده است.

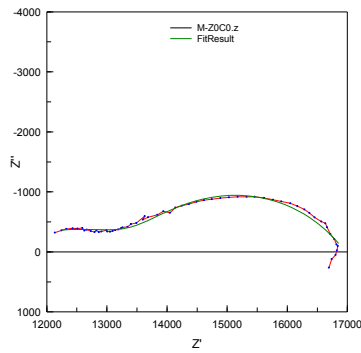
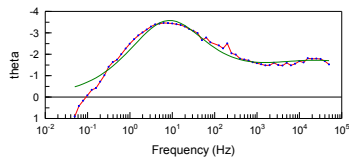
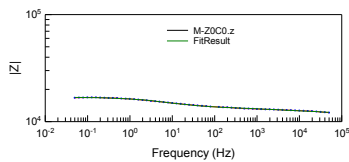
۳- بحث بر روی نتایج

۳-۱ مقاومت فشاری

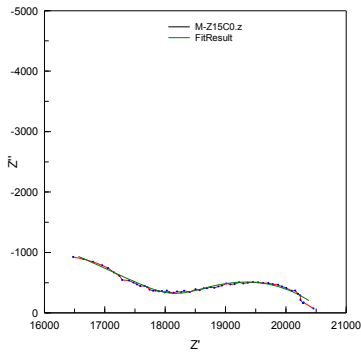
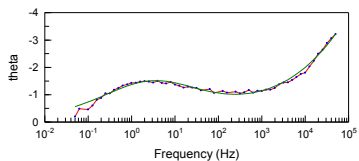
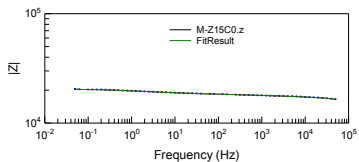
همانگونه که در شکل ۴ ملاحظه می‌شود، مقاومت فشاری بتن‌های آمیخته در مقایسه با بتن مرجع در تمامی سنین کاهش دارد. البته با افزایش سن، مقدار این کاهش کمتر می‌شود. بتن M-Z15C0 که حاوی ۱۵ درصد زئولیت می‌باشد در مقایسه با بتن مرجع در سنین ۷، ۲۸ و ۹۰ روز، به ترتیب دارای کاهش مقاومت فشاری ۱۰، ۴ و ۳ درصد، بتن M-Z30C0 که حاوی ۳۰ درصد زئولیت می‌باشد در مقایسه با بتن مرجع در سنین ۷، ۲۸ و ۹۰ روز، به ترتیب شاهد کاهش مقاومت فشاری ۳۸، ۲۴ و ۷ درصد، و همچنین بتن M-Z15C15 که حاوی ترکیب ۱۵ درصد زئولیت و ۱۵ درصد سرباره مس است، در مقایسه با بتن مرجع در سنین ۷، ۲۸ و ۹۰ روز، به ترتیب دارای کاهش مقاومت فشاری ۳۲، ۳۹ و ۲۹ درصدی می‌باشد. بدین ترتیب ملاحظه می‌شود مخلوط‌های بتن دو جزئی، پس از سه ماه عمل‌آوری توانسته است مقاومتی تقریباً معادل بتن مرجع را کسب نماید، لیکن بتن سه جزئی هنوز شاهد افت مقاومتی در حدود ۳۰ درصد می‌باشد. دلیل کاهش مقاومت سنین کم بتن‌های حاوی مواد جایگزین سیمان را می‌توان به جایگزینی سیمان با مواد پوزولانی نسبت داد که در مقایسه با سیمان پرتلند از واکنش هیدراسیون کندتری برخوردار است، ولی در سنین بالاتر، به دلیل تشکیل ژل سیلیکات کلسیم هیدراته ناشی از واکنش پوزولانی، مقاومت فشاری بتن را تا حد بتن مرجع افزایش داده است. در مورد بتن سه جزئی و علت عدم کسب مقاومت زیاد در سن ۹۰ روز را می‌توان به پایین بودن فعالیت پوزولانی سرباره مس در مقایسه با زئولیت نسبت داد.

جدول ۵- نتایج حاصل از شبیه‌سازی طیف امیدانس و محاسبه مقادیر المان‌های مربوطه

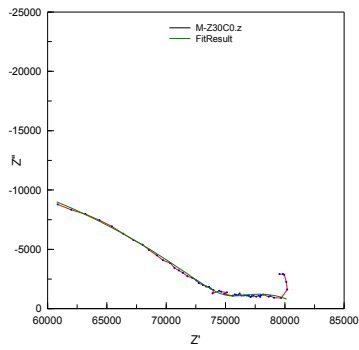
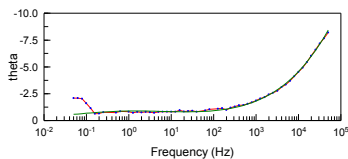
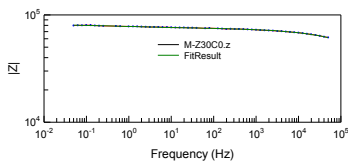
مشخصه طرح	پارامترهای بدست آمده از شبیه‌سازی			
	R_e (ΩCm^2)	R_{ct} (ΩCm^2)	P	R_p (ΩCm^2)
M-Z0C0	۱۱۰۴۰	۳۲۲۸	۰/۳۲۹	۲۷۰۵
M-Z15C0	۱۵۲۳۹	۲۳۹۵	۰/۳۷۲	۳۲۳۲
M-Z30C0	۷۷۶۳	۶۷۱۵۰	۰/۴۲۱	۶۹۸۷
M-Z10C15	۳۱۰۳۰	۱۵۳۶۷	۰/۲۴۴	۷۶۴۵



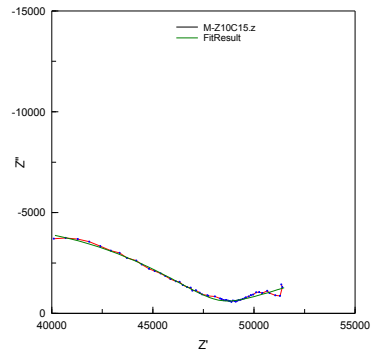
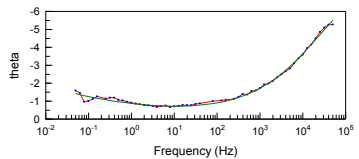
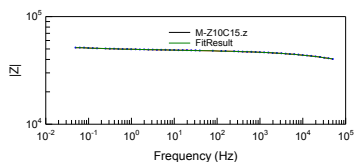
شکل ۹- نتایج شبیه‌سازی طیف امپدانس طرح M-Z0C0



شکل ۱۰- نتایج شبیه‌سازی طیف امپدانس طرح M-Z15C0



شکل ۱۱- نتایج شبیه‌سازی طیف امپدانس طرح M-Z30C0



شکل ۱۲- نتایج شبیه‌سازی طیف امپدانس طرح M-Z15C15

۲-۳ بررسی شاخص‌های دوام

۱-۲-۳ عمق نفوذ آب

همانگونه که در شکل ۵ ملاحظه می‌شود، عمق نفوذ آب تحت فشار تمامی مخلوط‌ها در هر دو سن ۲۸ و ۹۰ روز قابل قبول و زیر ۱۵ میلیمتر می‌باشد و همچنین مشاهده می‌شود، با جایگزین نمودن ژئولیت یا سرباره مس، این

شاخص بهبود می‌یابد. مخلوط M-Z30C0 که در آن بالاترین سطح جایگزینی، یعنی ۳۰ درصد زئولیت جایگزین سیمان پرتلند شده، کمترین عمق نفوذ تحت فشار در سن ۲۸ و ۹۰ روز را نشان داده که به ترتیب ۹ و ۱۰ میلیمتر می‌باشد. این در حالی است که در بتن M-Z15C15 که مشابه با مخلوط قبلی ۳۰ درصد از سیمان جایگزین شده با این تفاوت که از این ۳۰ درصد، ۱۵ درصد مربوط به سرپاره مس می‌باشد، دارای عمق نفوذ به ترتیب ۱۴ و ۱۲ میلیمتر در سنین ۲۸ و ۹۰ روز است. همانگونه که ملاحظه می‌شود، این مخلوط اثر کمتری در بهبود عمق نفوذ آب نسبت به مخلوط حاوی ۳۰ درصد زئولیت از خود نشان داده است که در این مورد نیز می‌توان آن را به فعالیت پوزولانی کم‌تر سرپاره مس در مقایسه با زئولیت نسبت داد. همچنین شایان ذکر است مخلوط دو جزئی حاوی ۱۵ درصد زئولیت نیز عملکردی اندکی بهتر از مخلوط حاوی ۱۵ درصد سرپاره و ضعیفتر از مخلوط حاوی ۳۰ درصد زئولیت داشته است.

۳-۲-۲ نفوذ تسریع شده یون کلراید

همانگونه که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، شار عبوری از مخلوط‌های دو و سه جزئی حاوی زئولیت و سرپاره مس در مقایسه با بتن مرجع به شدت کاهش یافته است. بطور کلی، میزان کاهش شار عبوری در تمامی مخلوط‌ها با افزایش سن، افزایش می‌یابد. بیشترین میزان کاهش مربوط به مخلوط M-Z30C0 با مقدار کاهش ۹۲ و ۹۴ درصد، به ترتیب در سنین ۲۸ و ۹۰ روز نسبت به بتن مرجع می‌باشد. بتن M-Z15C0 با داشتن ۱۵ درصد زئولیت در سنین ۲۸ و ۹۰ روز به ترتیب موجب کاهش شار عبوری ۷۳ و ۸۵ درصدی شده است. در بتن M-Z15C15 که بتن سه جزئی حاوی ۱۵ درصد زئولیت و ۱۵ درصد سرپاره مس می‌باشد، کاهش شار عبوری معادل ۷۸ و ۸۰ درصد به ترتیب در سنین ۲۸ و ۹۰ روز مشاهده شده است. در این مورد نیز می‌توان این پدیده را به فعالیت پوزولانی زئولیت و سرپاره مس و تشکیل ژل سیلیکات کلسیم هیدراته ثانویه نسبت داد.

۳-۳ بررسی خواص الکتروشیمیایی

۳-۳-۱ بررسی رفتار مقاومت الکترولیتی

مقاومت الکترولیتی که در جدول ۵ با عبارت R_e نشان داده شده است، مربوط به بخش فرکانس بالای منحنی ناکوئیست طیف امپدانس می‌باشد. با توجه به نتایج ارائه شده در این جدول، مشخص می‌شود که زمانی که ۱۵ درصد از سیمان جایگزین زئولیت می‌شود، مقاومت الکترولیتی تا حدود ۴۰ درصد افزایش می‌یابد، لیکن زمانی که این جایگزینی تا ۱۵ درصد دیگر افزایش پیدا می‌کند، برعکس، مقاومت الکترولیتی تا ۳۰ درصد افت پیدا می‌نماید. این در حالی است که در حالت استفاده همزمان از ۱۵ درصد زئولیت به همراه ۱۵ درصد سرپاره مس، مقاومت الکترولیتی بیش از ۲/۵ برابر افزایش پیدا می‌کند.

۳-۳-۲ رفتار مقاومت انتقال بار

مقاومت ناشی از انتقال بار که در جدول ۵ و شکل ۷ با عبارت R_{ct} نشان داده شده است مربوط به قطر حلقه فرکانس بالای طیف امپدانس می‌باشد. این پارامتر نشان دهنده ظرفیت انتقال بار در فرآیند خوردگی می‌باشد. با توجه به داده‌های بدست آمده از برآزش مدار معادل بر روی طیف امپدانس، استفاده از زئولیت تا ۱۵ درصد تاثیر چندانی بر این مقاومت ندارد لیکن با افزایش درصد جایگزینی تا ۳۰ درصد، به یک باره افزایش شدیدی در مقاومت انتقال بار مشاهده می‌شود. استفاده همزمان از زئولیت و سرپاره مس این مقاومت را تا حدود ۵ برابر افزایش داده است.

۳-۳-۳ رفتار مقاومت پلاریزاسیون

مطابق با جدول ۵، مقاومت پلاریزاسیون با عبارت R_p نشان داده شده است که مربوط به محدوده فرکانسی پایین در طیف امپدانس می‌باشد. این پارامتر به مشخصات لایه دوگانه شکل گرفته مابین فولاد و بتن و نرخ جابجایی الکترون‌ها در این لایه مرزی مربوط می‌شود. همانگونه که از نتایج ارائه شده در جدول ۵ مشخص است، با افزایش

درصد جایگزینی مواد پوزولانی (ژئولیت و سربراره مس) در طرح مخلوط‌های بتنی می‌رود، این مقاومت افزایش پیدا کرده و امکان عبور جریان الکتریکی را تشکیل پیل خوردگی کاهش می‌دهد و در نتیجه احتمال بروز خوردگی در نمونه‌های بتنی مسلح را کاهش می‌دهد. بدین ترتیب مقاومت پلاریزاسیون نمونه M-Z15C0 که حاوی ۱۵ درصد ژئولیت است، نسبت به نمونه بتن مرجع، ۲۰ درصد افزایش را نشان می‌دهد و این در حالی است که با افزایش درصد جایگزینی تا ۳۰ درصد، این مقدار افزایش، تا حدود از ۱/۶ برابر درصد ارتقاء می‌یابد. با توجه به اندازه‌گیری‌ها، مشخص می‌شود نمونه حاوی ترکیب ژئولیت و سربراره مس، از این منظر رفتار بهتری داشته و تا حدود ۱/۸ برابر مقاومت پلاریزاسیون بیشتری نسبت به بتن مرجع دارد.

۳-۳-۴ رفتار خازنی انتقال بار و لایه دوگانه

معمولاً المان فاز ثابت (CPE) که در طراحی مدل مدار معادل نشان داده شده در شکل ۷ استفاده شده است با دو پارامتر P و T و رابطه فیزیوری $Z = 1/T(jw^P)$ تعریف می‌شود. چنانچه پارامتر P معادل ۱ باشد، به معنی این است که این المان رفتار خازنی ایده‌آل خواهد داشت. چنانچه این عدد برابر ۰/۵ باشد، المان خازن فاز ثابت خط مورب ۴۵ درجه‌ای را در منحنی موهومی ایجاد می‌کند و هرگاه این المان با یک خازن موازی شود، قادر به شبیه‌سازی دایره نیمه کشیده شده خواهد شد. معمولاً پارامتر P برای تشخیص و مدل‌سازی لایه مرزی بین فولاد و بتن که نوعی سطح ناهمگن است استفاده می‌شود. مقادیر P مابین ۰/۹ تا ۱ قادر است رفتار خازنی لایه دوگانه‌ای که بین سطح فولاد و بتن که هر یک دارای سطوح کاملاً ناهمواری هستند را تشخیص دهد. المان فاز ثابت با مقدار P معادل ۰/۵ زمانی بوجود می‌آید که مکانیزم رفتاری مربوط به پدیده نفوذ باشد که شبیه به مدل‌سازی با المان والبورگ است. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۵ ملاحظه می‌شود که در نمونه‌های مورد مطالعه، پارامتر P کمتر از ۰/۵ و بالاتر از ۰/۲ می‌باشد، مشخص می‌شود که احتمالاً مکانیزم غالب در این مطالعه، از نوع نفوذ می‌باشد.

۳-۳-۵ جریان خوردگی

با توجه به مقاومت پلاریزاسیون و با استفاده از رابطه استرن-گری و با فرض پارامتر B معادل ۵۲ میلی‌ولت، مشخص می‌شود که بتن معمولی که در ساخت آن از هیچ نوع مواد پوزولانی استفاده نشده است، احتمالاً بالاترین شدت خوردگی را خواهد داشت. با افزایش میزان جایگزینی مواد پوزولانی (ژئولیت یا سربراره مس) شدت خوردگی نمونه‌های مسلح کاهش می‌یابد. با استفاده از ۱۵ درصد ژئولیت جایگزین سیمان پرتلند، شدت خوردگی به میزان ۱۶ درصد کاهش می‌یابد و این در حالی است که با افزایش میزان جایگزینی تا سطح ۳۰ درصد، این شدت خوردگی تا ۶۱ درصد کاهش می‌یابد. این شرایط برای بتن سه جزئی حاوی ۱۵ درصد ژئولیت و ۱۵ درصد سربراره‌مس نیز مشابه با بتن با ۳۰ درصد ژئولیت می‌باشد ولی در این حالت، مقدار کاهش شدت خوردگی قدری بیشتر و به حد ۶۵ درصد می‌رسد.

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله خواص مقاومتی، دوام و رفتار الکتروشیمیایی بتن‌های دو و سه جزئی حاوی ژئولیت و سربراره مس مورد بررسی قرار گرفت. دو مخلوط بتن دو جزئی حاوی ۱۵ و ۳۰ درصد پوزولان ژئولیت و همچنین یک مخلوط بتن سه جزئی حاوی ترکیبی از ۱۵ درصد ژئولیت و ۱۵ درصد سربراره مس ساخته شد و شاخص‌های مقاومتی، نفوذ آب تحت فشار، نفوذپذیری تسریع شده یون کلراید در سنین ۲۸ و ۹۰ روز به عنوان پارامترهای دوام اندازه‌گیری قرار گرفت همچنین رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌های مسلح ساخته شده با این مواد نیز با استفاده از پتانسیواستات مدل Solartron ۱۲۸۷ اندازه‌گیری شد. برای بررسی رفتار الکتریکی، طیف امپدانس این نمونه‌ها با استفاده از مدار معادل الکتریکی مورد تحلیل قرار گرفت. با مقایسه نتایج مشخص گردید که با وجود افت مقاومتی بتن‌های حاوی پوزولان در سنین کم، در سنین بالاتر (۹۰ روز)، مقاومت این مخلوط‌ها به مقادیر متناظر بتن مرجع ارتقاء یافته

است. البته در مورد بتن سه جزئی حاوی سرپاره مس، این مخلوط نتوانست به حد مقاومت بتن مرجع افزایش یابد. بتن‌های حاوی پوزولان، از نظر شاخص‌های دوام شامل نفوذ تحت فشار آب و نفوذپذیری تسریع شده یون کلراید در مقایسه با بتن مرجع، عملکرد مناسبی را از خود نشان داده‌اند. همچنین استفاده از پوزولان، به دلیل بروز واکنش‌های پوزولانی و تشکیل ژل ثانویه سیلیکات کلسیم هیدراته، و بهبود ساختار منفذی بتن و همچنین لایه مرزی بتن- فولاد و اصلاح این سطح، سبب بهبود قابل توجه رفتار الکتریکی بتن شده است بطوریکه نمونه‌های دو و سه جزئی حاوی پوزولان زئولیت و سرپاره مس، عملکرد بسیار مناسب تری در مقایسه با نمونه شاهد از خود نشان داده‌اند. نرخ خوردگی در این مخلوط‌ها با جایگزینی ۳۰ درصد از سیمان، در حدود ۶۵ درصد کاهش یافته است.

۵. قدردانی

این پژوهش در مرکز تحقیقات راه، مسکن و شهرسازی و با همکاری صمیمانه همکاران محترم بخش بتن بالاحص آقای مهندس سیدعلی میرباقری شاد انجام شده است، لذا لازم است از این عزیزان کمال تشکر و قدردانی را داشته باشم.

۶- مراجع

- [1] R. G. Kelly and J. R. Scully, D. W. Shoesmith, R. G. Buchheit, *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*, Marcel Dekker, USA, 2002.
- [2] V. Feliu, J. A. Gonzalez, C. Andrade And S. Feliu, *Equivalent circuit for modelling the steel concrete interface, ii experimental evidence and theoretical predictions*, *Corrosion Science, Corrosion Science*, Vol. 39, No. 5, pp. 975-993, 1998.
- [3] O. Poupard, A.A. Mokhtar, P. Dumargue, *Corrosion by chlorides in reinforced concrete: Determination of chloride concentration threshold by impedance spectroscopy*, *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, 2004, pp. 991-1000
- [4] P. Gu, Z. Xu, P. Xie, J.J. Beaudoin, *Application of A.C. impedance techniques in studies of porous cementitious materials (i): Influence of solid phase and pore solution on high frequency resistance*, *Cement and Concrete Research*. Vol. 23, pp. 531-540, 1993.
- [۵] احتشام‌زاده، مریم، مقدمه‌ای بر کاربرد E.I.S. در مطالعه خوردگی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران، ۱۳۸۵.
- [6] V. Feliu, J.A. Gonzalez, S. Feliu, *Modelling of the steel-concrete interface to obtain information on reinforcement bar corrosion*, *Journal of Applied Electrochemistry* (2005) 35:429-436
- [7] G. S. Franke, *Electrochemical Techniques in Corrosion: Status, Limitations, and Needs*, *Journal of ASTM International*, Vol. 5, No. 2, pp. 1-27.
- [8] V. Feliu, J. A. González, C. Adrade, S. Feliu, *Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. II. Complications in applying the stern-geary equation to corrosion rate determinations*, *Corrosion Science*, Vol. 40, No. 6, 1998, pp. 995-1006
- [9] V. Feliu, J. A. González, C. Adrade, S. Feliu, *I. experimental evidence and theoretical predictions*, *Corrosion Science*, Vol. 39, No. 5, pp. 263-381.
- [10] M. Keddam, X.R. N'voa, V. Vivier, *The concept of floating electrode for contact-less electrochemical measurements: Application to reinforcing steel-bar corrosion in concrete*, *Corrosion Science* 51 (2009) 1795-1801.

Concrete containing natural zeolite and copper slag: Durability and electrochemical properties

Dr. Jafar Sobhani

Associate Professor, Road, Housing & Urban Development Research Center (BHRC)

Dr. Mehdi Chini

Assistant Professor, Road, Housing & Urban Development Research Center (BHRC)

Abstract

Recently, the electrochemical impedance spectrometry (EIS) has been found as a key method in the field of materials science and electrochemistry for determination of electrical behavior of concrete and especially the interfacial zone of steel-concrete layer. In this paper, EIS of reinforced concretes made with binary and ternary combination of zeolite and copper slag as supplementary cementitious material were examined in an experimental research. Moreover, equivalent electrical circuits fitted for evaluation of steel/concrete interface of such concretes. The results showed that zeolite and copper slag enhanced the durability properties of concrete including the water and chloride permeability indexes. Also, with aid of electrical models and determining the polarization resistance with stern-geary equation, it was found that these materials increased the polarization resistance leading to the decrease of corrosion rate up to 65%.

Keywords: Natural zeolite, copper slag, electrochemical behavior, equivalent circuit, concrete durability