

بررسی روش‌های تبدیل کائولن به متاکائولن و مشخصات مکانیکی و دوام بتن حاوی متاکائولن – مروری بر ادبیات فنی

هادی بیکی^۱، علی دوستی^۲ و محمد شکرچی زاده^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد سازه دانشکده عمران دانشگاه تهران

۲- کارشناس و عضو هیئت علمی مرکز تحقیقات راه، مسکن و شهرسازی

۳- استاد تمام دانشکده عمران دانشگاه تهران

آدرس پست الکترونیکی نویسنده رابط (hadibeyki2600@gmail.com)

چکیده

روند استفاده از مصالح مکمل سیمانی در بتن در دهه اخیر پیشرفت چشمگیری داشته است. مزیت استفاده از این مواد مکمل و جایگزین بر هیچ کس پوشیده نیست. استفاده از این مواد جدا از مباحث فنی که نهایتاً موجب بهبود خواص مکانیکی و دوام بتن خواهد شد، در مقیاس بزرگتر به لحاظ زیست‌محیطی و اقتصادی بسیار برای کشور حائز اهمیت است. یکی از این مصالح جایگزین که از خاصیت پوزولانی و واکنش‌پذیری مناسبی برخوردار است، متاکائولن می‌باشد. متاکائولن یک ماده پوزولانی است که به کمک فعال‌سازی حرارتی کائولن در دمای ۶۵۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس (با توجه به نوع کائولن) به دست می‌آید. هدف این مقاله مروری بر مطالعات محققین مختلف در سرتاسر جهان با تکیه بر روند تبدیل کائولن به متاکائولن و تاثیر استفاده از این پوزولان بر خواص مکانیکی و دوام بتن خواهد بود.

کلمات کلیدی: بتن، مشخصات مکانیکی، دوام بتن، کائولن، متاکائولن

۱. مقدمه

بتن به عنوان یکی از پرکاربردترین مصالح ساختمانی قرن حاضر محسوب می‌شود. این ماده به دلیل فراوانی مواد خام موجود جهت تولید سیمان، قیمت نسبتاً پایین و نیز تنوع و سازگاری در شرایط و سازه‌های مختلف تقریباً پس از آب بیشترین مصرف وزنی را دارد [۱]. بر اساس تحقیقات، سیمان سهمی در حدود ۵ تا ۸ درصد از تولید گاز دی‌اکسیدکربن در دنیا را داراست. علاوه بر آن، صنعت سیمان موجب تولید گازهای SO_3 و NO_x نیز می‌شود که به نوبه خود بر روی محیط زیست اثرات مخربی بر جای می‌گذارند [۲]. از سوی دیگر با توجه به خدمت‌دهی سازه‌های بتنی در طول چرخه حیاتشان، اهمیت هرچه بیشتر بررسی مباحث دوام بتن در جهت افزایش هرچه بیشتر عمر مفید سازه‌ها، بیشتر آشکار می‌شود. لذا همواره توجه به مصالح جایگزین سیمان به عنوان عاملی جهت افزایش دوام و عمر مفید سازه‌ها از اهمیت زیادی برخوردار است [۳].

یکی از همین پوزولان‌ها و مواد جایگزین سیمان که استفاده از آن در دنیا رایج گردیده‌است، متاکائولن می‌باشد. استفاده از رس کلسینه‌شده به شکل متاکائولن به عنوان یک افزودنی پوزولانی برای ملات و بتن توانسته نگاه قابل توجهی را در سال‌های اخیر به خود جلب کند. با استفاده از متاکائولن مشابه با بقیه پوزولانهای طبیعی و مصنوعی هیدروکسید کلسیم تولید شده به- واسطه واکنشهای هیدراسیون به مصرف متاکائولن رسیده و علاوه بر بهبود خواص مکانیکی، ریزساختار و دوام بتن بهبود خواهد یافت [۱ و ۴]. متاکائولن یک ماده پوزولانی است که از کلسینه‌شدن کائولن در دمای ۶۵۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس (با توجه به نوع کائولن) به دست می‌آید. حرارت‌دادن موجب خروج آب شیمیایی کائولن و تغییر ساختار کریستالی آن خواهد شد و نهایتاً محصول به یک سیلیکات آلومینیوم آمورف تبدیل خواهد شد. مطالعات مختلف نشان داده‌است که متاکائولن در این فاز از واکنش‌پذیری بالایی برخوردار بوده و قادر است تا پس از اضافه‌شدن به خمیر سیمان در اثر واکنش با هیدروکسید کلسیم، ژل سیلیکات کلسیم هیدراته و دیگر فازهای حاوی آلومینات را تولید نموده و منجر به بهبود ریزساختار بتن و ملات خواهد شد [۱ و ۵]. مطالعات مختلفی در دنیا و داخل کشور موجود است که همگی نشان می‌دهند جایگزینی بخشی از سیمان با متاکائولن موجب بهبود ریزساختار، مشخصات مکانیکی و دوام بتن خواهد شد [۱-۱۰].

۲. مکانیزم تبدیل کائولن به متاکائولن

اساساً برای استفاده از یک ماده به عنوان جایگزین بخشی از سیمان در بتن می‌بایست شرایطی فراهم‌شود تا ماده مذکور واکنش‌پذیری پوزولانی مناسبی برای استفاده در بتن داشته‌باشد [۱۱-۱۲]. به منظور تبدیل کائولن به متاکائولن روش‌های مختلفی مورد استفاده قرار می‌گیرد که شامل روش‌های حرارتی، مکانیکی و شیمیایی می‌شوند. این روش‌ها قادر هستند تا قابلیت واکنش‌پذیری مواد پوزولانی را فعال سازند [۱۲]. در این میان روش‌های فعال‌سازی حرارتی بر روی حرارت دهی مواد خام اولیه در یک دما و طی زمان مشخصی فعال هستند درحالی‌که روش‌های مکانیکی روی آسیاکاری (مکانوشیمیایی) مواد خام اولیه تکیه‌دارند. روش‌های شیمیایی هم که به‌طور کلی از فعال‌کننده‌هایی مثل ترکیبات اسیدی و قلیایی جهت فعال‌سازی واکنش پوزولانی استفاده می‌کنند [۴]. رایج‌ترین روش تبدیل کائولن به متاکائولن در دنیا افزایش دمای کائولن موجود تا حدود ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد [۱-۲ و ۴-۷ و ۱۲]. فعال‌سازی حرارتی مواد معدنی رسی در دمای بین ۶۵۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌وسیله هیدروکسید زدایی منجر به شکست کامل یا جزئی ساختار کائولن و تشکیل فاز انتقالی با واکنش‌پذیری بالا خواهد شد [۵]. این رخداد به دلیل تغییر در جایگاه اتم‌های آلومینیوم رخ می‌دهد [۶]. باید در نظر داشت که افزایش حرارت تا حدود ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد موجب از بین رفتن ساختار کریستالی کائولن شده و سیلیکات آلومینیوم آمورف با واکنش‌پذیری بسیار بالا تشکیل می‌شود [۶]. به کمک آنالیزهای XRD^1 و SEM^1 بر روی کائولن، قبل و بعد از عملیات

¹ X-ray detector

حرارتی، فاز کائولینیت در اثر عملیات حرارتی کاملاً به صورت آمورف تبدیل خواهد شد. همچنین شکل دانه‌ها بدون تغییر خاصی کمی گردگوشه‌تر شده و اندازه آن‌ها کمی بزرگتر خواهد شد. به دلیل این‌که دانه‌ها در مرحله سردشدن فرصت کافی برای گلوله‌شدن دارند، اندازه آن‌ها کمی بزرگتر می‌شود [۲]. با بررسی آنالیز XRD کائولن در سه دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد (شروع افت وزنی در آزمایش TG^۳)، ۵۷۰ درجه سانتی‌گراد (پیک مربوط به آزمایش DTA^۴) و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد (پایان افت وزن در آزمایش TG) و محاسبه مقدار افت وزن ناشی از فرآیند هیدروکسیل‌زدایی، دمای مناسب برای عملیات حرارتی انتخاب خواهد شد [۱۱]. لازم به ذکر است که میزان دماهای ذکر شده وابسته به نوع کائولن مورد استفاده می‌تواند متغیر باشد. باید خاطرنشان کرد که تنها پارامتر بیانگر تبدیل کائولن به متاکائولن درجه هیدروکسیل‌زدایی نمی‌باشد بلکه عوامل و پارامترهای دیگری نیز در این میان وجود خواهند داشت [۱۳]. افزایش دمای کلسینه‌شدن به مقادیر بیشتر از ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، منجر به کاهش شدید مصرف هیدروکسید کلسیم (کاهش واکنش‌پذیری پوزولانی) خواهد شد [۱۴-۱۵]. در عین حال علاوه بر دما، مدت زمان کلسینه‌شدن کائولن نیز حائز اهمیت است که بر اساس نتایج موجود افزایش زمان کلسینه‌شدن کائولن تا مقدار ۳ الی ۵ ساعت منجر به افزایش واکنش‌پذیری پوزولانی خواهد شد. منتها تحقیقات نشان داده که افزایش زمان برای مقادیر بیشتر از ۵ ساعت تاثیر معکوس خواهد داشت [۱۳]. البته تحقیقات مختلف با کائولن‌های مختلف منجر به جواب‌های متفاوتی شده است [۱۱ و ۱۴]. فرآیند کلسینه‌شدن برای کائولنی با ساختار کائولینیت منظم نسبت به ساختار کائولینیت نامنظم در دمای بالاتری صورت می‌گیرد. منتها از طرف دیگر کائولن کلسینه‌شده با ساختار نامنظم کائولینیت، از واکنش‌پذیری پوزولانی بیشتری برخوردار است [۱۲].

آسیابکاری و فرآیند خردایش کائولن (مکانوشیمیایی) به عنوان روش دوم جهت تبدیل کائولن به متاکائولن باعث کاهش ساختار بلوری شکل مواد رسی می‌گردد و در نهایت موجب تشکیل آلومینوسیلیکات‌های آمورف خواهد شد. فعال‌سازی مکانوشیمیایی خواص سطحی رس‌ها را دستخوش تغییر می‌کند و ظرفیت تعویض یونی رس را افزایش می‌دهد و باعث کاهش اندازه ذرات و افزایش سطح ویژه آن‌ها می‌شود. نتایج مربوط به آزمایش‌های PSD^۵، BET^۶ و SEM بر روی متاکائولن حاصل از این روش نشان داده‌است که روش مکانوشیمیایی موجب تغییر شکل ریزساختار و افزایش سطح مخصوص متاکائولن می‌شود. تاثیر این روش بر روی کائولینیت موجود در کائولن بیشتر از روش حرارتی است. نتایج XRD و TG بر روی نمونه‌های حاوی متاکائولن حاصل از روش مکانوشیمیایی حاکی از کاهش بیشتر مقدار هیدروکسید کلسیم نسبت به نمونه‌های متاکائولن برآمده از روش حرارتی است. در نتیجه درجه واکنش‌پذیری متاکائولن حاصل از روش مکانوشیمیایی نسبت به روش حرارتی بیشتر است. از طرف دیگر افزایش میزان واکنش‌پذیری متاکائولن تا حد زیادی به وجود فازهای آلومیناتی (AFm) و کاهش اترینگایت بستگی دارد [۱۲]. برای تبدیل کائولن به متاکائولن می‌توان از ترکیب روش‌های حرارت دهی و خردایش نیز استفاده کرد. در این روش به کمک کوره‌های دوار شبیه به فرآیند تولید کلینکر سیمان، کائولن در دمای حدود ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ الی ۵ ساعت کلسینه خواهد شد. در این فرصت متاکائولن تولیدی به شکل گلوله‌هایی با ابعاد ۵ تا ۱۰ سانتی‌متر تبدیل شده که پس از عملیات خردایش به اندازه دلخواه رسانده می‌شود. در روش جدیدتر دیگری با عنوان Flash calcination، کائولن طی فرآیندی در حداقل زمان ممکن حرارت داده شده و برای زمانی کوتاه در حرارت‌های زیاد نگه‌داشته می‌شود. پس از آن به سرعت و با نرخ بالا دما پایین آورده شده و متاکائولن تولیدی خنک می‌گردد. در این روش ذرات فرصت گلوله‌شدن نمی‌یابند و

^۲ scanning electron microscopy

^۳ thermogravimetry

^۴ differential thermogravimetry analysis

^۵ particle size distributions

^۶ Brunauer-Emmet_Teller

در ادامه نیازی به انجام فرآیند خردایش نیست. نتایج تحقیقی با هدف مقایسه این روش با روش معمولی حرارت‌دهی نشان داد که ترکیب شیمیایی متاکائولن حاصل از این دو روش تفاوت چندانی با هم نداشته و در عوض خواص فیزیکی و عملکردی آن‌ها تغییر کرده است [۱۶]. روش Flash calcination نسبت به روش‌های رایج تولید متاکائولن سریع‌تر، اقتصادی‌تر و به لحاظ مصرف انرژی مناسب‌تر می‌باشد. همچنین این روش نسبت به روش حرارتی موجب افزایش واکنش‌پذیری پوزولانی و افزایش مصرف هیدروکسید کلسیم و مقاومت فشاری خواهد شد [۱ و ۱۵]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که واکنش‌پذیری پوزولانی برای متاکائولن به فاکتورهای مختلفی بستگی خواهد داشت که مهمترین آن‌ها عبارتند از: ترکیب شیمیایی و معدنی متاکائولن، فازهای آمورف موجود، درجه کلسینه‌شدن کائولن، متوسط سایز دانه‌ها، سطح مخصوص دانه‌ها و میزان کریستالی بودن کائولن اولیه [۲].

۳. تأثیر استفاده از متاکائولن بر روی خواص مکانیکی بتن

تقریباً همه مطالعات انجام شده در خصوص تأثیر متاکائولن بر خواص مکانیکی بتن حاکی از افزایش مقاومت و پارامترهای مکانیکی مرتبط با آن می‌باشند [۱-۵ و ۱۷-۱۸]. جهت اطلاع و مروری بر کارهای انجام شده مطابق جدول ۱، مشاهده می‌گردد که اغلب محققین با استفاده از متاکائولن (با روش تولید متفاوت) نتایج مثبتی در روند مشخصات مکانیکی بتن گزارش کرده‌اند. به عنوان مثال جان^۷ [۵] در سال ۲۰۱۳ نشان داد که استفاده از متاکائولن بر روی مقاومت فشاری، کششی و خمشی بتن، تأثیر مثبت خواهد داشت. در این مطالعه و مطالعات دیگری مشاهده شد که جایگزینی متاکائولن به جای بخشی از سیمان در بتن موجب افزایش مقاومت اولیه و نهایی بتن خواهد شد به طوری که این افزایش برای مقاومت‌های اولیه بیشتر از نهایی خواهد بود [۵ و ۱۲ و ۱۶]. تحقیقات چند دهه گذشته همگی نشان داده است که جایگزینی مقدار مناسب از متاکائولن به جای سیمان در بتن به همراه درصدی فوق روان‌کننده موجب تولید بتن پرمقاومت خواهد شد (افزایش مقاومت فشاری تا ۱۱۰ مگاپاسکال خواهد بود) [۱۳]. نکته قابل توجه دیگر این که روند افزایش مقاومت بتن چنانچه عمل‌آوری به مدت ۱ سال ادامه یابد، همچنان مثبت خواهد بود و رفتار دراز مدت بتن حاکی از تغییرات، مثبت خواهد بود [۱۰]. آنتونی و همکاران^۸ [۳] در سال ۲۰۱۲ نشان دادند که جایگزینی ۳۰ درصد سیمان با متاکائولن و ۱۵ درصد آن با پودر سنگ آهک باعث افزایش مقاومت فشاری ملات خواهد شد. آن‌ها مشاهده کردند که جایگزینی ۶۰ درصد سیمان با متاکائولن و پودر سنگ آهک به نسبت ۲ به ۱ موجب کاهش ۷ درصدی مقاومت ۲۸ روزه این ملات نسبت به ملات شاهد خواهد شد [۷]. تحقیق دیگری در سال ۲۰۰۳ نشان داد که افزایش میزان فاز آمورف در متاکائولن باعث بهبود قابل توجه شاخص مقاومت بتن شده است [۱۱]. تحقیقات مختلف نشان داده است که دمای کلسینه‌شدن کائولن و تبدیل آن به متاکائولن تأثیر شگرفی بر روی پارامترهای مکانیکی بتن خواهد داشت. بر اساس آزمایش‌های صورت‌گرفته مشاهده شده است که چگالی حجمی یک نمونه کائولن با دمای تکلیس ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مقدار ۶۰ درصد بیشتر از کائولن با دمای تکلیس ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمده است. مطالعات نشان داده این قبیل ویژگی‌ها همگی می‌توانند در بهبود خصوصیات مکانیکی بتن حاوی متاکائولن مؤثر باشند [۶]. در رابطه با درصد بهینه استفاده از متاکائولن به جای سیمان در ملات یا بتن وابسته به نوع سیمان و کائولن خام در نقاط مختلف نتایج از گستردگی فراوانی برخوردار است اما با مطالعه ادبیات فنی مشاهده می‌گردد که عموم محققین در خصوص جایگزینی ۱۰ الی ۱۵ درصد وزن سیمان با هم اتفاق نظر دارند [۳-۵ و ۹-۱۰ و ۱۹-۲۰]. اوت و همکاران^۹ [۲۱] در سال ۲۰۱۶ ثابت کردند میزان کائولینیت موجود در متاکائولن باعث بهبود عملکرد بتن می‌شود. آزمایش‌ها بر روی نمونه‌های تهیه شده از ملات با

^۷ N.John

^۸ M.Antoni et al.

^۹ Francois Avet et al.

جایگزینی بخشی از سیمان به وسیله متاکائولن‌هایی با غنای کائولینیت ۰ تا ۹۵ درصد نشان داد که افزایش غنای کائولینیت باعث افزایش خطی پارامترهای مقاومتی ملات می‌شود. تحقیق مودی و همکاران [۱۴] در سال ۲۰۱۱ نشان داد که غنای بالای کائولینیت در کائولن می‌تواند باعث افزایش بیشتر مقاومت اولیه نمونه حاوی متاکائولن شود. حضور متاکائولن موجب افزایش گرانی و قوام بتن خواهد شد به طوری که زمان جاری شدن بتن نسبت به بتن شاهد افزایش خواهد یافت. بنابراین این انتظار می‌رود تا متاکائولن باعث کاهش کارایی بتن گردد. همچنین ثابت شده است که استفاده از متاکائولن موجب کاهش اسلامپ و افزایش زمان گیرش ملات خواهد شد [۴، ۱۶ و ۱۹]. در مطالعه‌ای که سبیر و همکاران [۱] در سال ۲۰۰۱ با هدف مقایسه سه پوزولان خاکستر بادی، میکروسیلیس و متاکائولن انجام دادند مشاهده شد که خاکستر بادی در قیاس با دو پوزولان دیگر از مقاومت کمتری برخوردار است منتها بتن حاوی خاکستر بادی به دلیل گردگوشه بودن دانه‌های خاکستر بادی از وضعیت کارایی بهتری نسبت به دو پوزولان دیگر برخوردار است [۱]. باید در حالت کلی مد نظر داشت که استفاده از متاکائولن در بتن موجب کاهش کارپذیری خواهد شد که این نقصان جدیداً در روش تولید متاکائولن به وسیله Flash calcination کاهش یافته است زیرا شکل دانه‌ها در روش Flash calcination در قیاس با حرارت‌دهی در کوره کروی تر است و این عامل باعث بهبود وضعیت کارپذیری بتن خواهد شد [۱۶].

جدول ۱- تأثیر استفاده از متاکائولن بر روی پارامترهای مکانیکی ملات و بتن

مدت عمل آوری (روز)	مقاومت فشاری* (%)	(w/b)	روش تبدیل کائولن به متاکائولن	مقدار جایگزینی متاکائولن* (%)	مراجع
۲۸	۴۰	۰/۴۵	-	۱۵	John [۵]
۲۸	۷	۰/۵۰	Flash calcination	۳۰	Antoni et al. [۷]
۹۰	۱۹				
۲۸	۹	۰/۵۰	کوره حرارتی	۳۰	Avet et al. [۲۱]
۹۰	۹				
۲۸	۵۴				
۹۰	۴۹				
۲۸	۲۰	۰/۳۸	-	۱۵	شکرچی زاده و همکاران [۸]
یک سال	۱۵	۰/۶۰	Flash calcination	۲۵	San Nicolas et al. [۱۰]
۲۸	۱۶	۰/۴۰	کوره حرارتی	۱۰	Shafiq et al. [۱۳]
۹۰	۱۱				
۹۰	۲۰	۰/۵۵	-	۱۰	Siddique and Klaus [۴]
۲۸	۹	۰/۵۰	کوره حرارتی	۱۵	مودی و همکاران [۱۴]
۲۸	۸	۰/۵۰	کوره حرارتی	۲۰	ممتازی و همکاران [۱۷]
۹۰	۱۲				
۲۸	۸	۰/۶۰	کوره حرارتی	۲۰	Batis et al. [۱۹]
۲۸	۱۴	۰/۴۵	-	۷/۵	Murali and Sruthee [۲۲]
۹۰	۲۰	۰/۴۰	کوره حرارتی	۱۰	سوری و همکاران [۱۲]
۲۸	۲۷	۰/۵۰	-	۱۰	Poon et al. [۲۰]
۹۰	۱۹				

* مقدار جایگزینی متاکائولن به جای سیمان بر اساس درصد و مقادیر مربوط به مقاومت فشاری در درصد افزایش نمونه حاوی متاکائولن نسبت به نمونه شاهد است.

۴. تأثیر استفاده از متاکائولن بر روی پارامترهای مربوط به دوام بتن

درخصوص تأثیر استفاده از متاکائولن بر دوام و پایداری بتن اکثر مطالعات مطابق جدول ۲ نشان می‌دهند که استفاده از متاکائولن موجب افزایش دوام بتن خواهد شد [۱ و ۳ و ۴ و ۸-۱۰ و ۱۷-۲۰ و ۲۲-۲۳]. شکرچی‌زاده و همکاران [۷] در سال ۲۰۱۰ نشان دادند که جایگزینی بهینه متاکائولن با سیمان در بتن منجر به بهبود ویژگی‌های انتقالی و دوام بتن خواهد شد. نتایج آنها نشان داد که جایگزینی ۱۵ درصد متاکائولن در بتن به جای سیمان باعث افزایش ۲۰ درصدی مقاومت فشاری، کاهش ۵۰ درصدی نفوذ آب، کاهش ۳۷ درصدی نفوذ گاز، کاهش ۲۸ درصدی جذب آب و افزایش ۴۵۰ درصدی مقاومت الکتریکی بتن خواهد شد. نتایج مطالعات دیگری حاکی از آن است که استفاده از متاکائولن می‌تواند موجب کنترل انبساط ناشی از واکنش‌های قلیایی سیلیسی در بتن و کاهش نرخ نفوذ و انتشار یونهای مضر به داخل بتن شود [۱ و ۸ و ۱۰ و ۱۸]. در همین راستا محققین دیگری ثابت کردند که جایگزینی متاکائولن موجب افزایش مقاومت بتن در برابر یونهای مهاجم به داخل بتن خواهد شد [۹]. همچنین گزارش شده است که افزودن متاکائولن باعث بهبود عملکرد بتن در برابر فلزهای سمی از جمله کادمیوم نیز خواهد شد [۱]. در واقع استفاده از متاکائولن موجب بهبود و اصلاح ساختار منفذی در خمیر سیمان شده و با کاهش قابل ملاحظه نفوذپذیری باعث افزایش مقاومت انتقالی در برابر آب و انتشار یونهای مضر می‌شود [۱ و ۴ و ۸ و ۱۸ و ۲۰ و ۲۲]. در یک تحقیق با بررسی جایگزینی متاکائولن در چند سیمان مختلف مشاهده گردید که در هر نوع سیمان با افزودن متاکائولن، نفوذ گاز و انتشار یونی کاهش یافته است [۱۰].

در خصوص تأثیر پوزولان‌ها از جمله متاکائولن بر روند کربناسیون بتن در حالت کلی گزارش شده است که زمانی که از پوزولان استفاده می‌شود از یک طرف به خاطر واکنش پوزولان با هیدروکسید کلسیم حاصل از واکنش هیدراسیون، در عمل مقدار بیشتری هیدروکسید کلسیم مصرف شده و در نتیجه سرعت کربناسیون افزایش خواهد یافت. اما از طرف دیگر با مصرف پوزولان ریزساختار بتن بهبود خواهد یافت و از این جهت باعث کاهش سرعت کربناسیون خواهد شد. به عنوان مثال سان نیکولاس و همکاران^{۱۱} [۱۰] در مطالعه بر روی تأثیر استفاده از متاکائولن بر کربناسیون بتن گزارش کردند که حضور متاکائولن بر روی پارامتر عمق کربناسیون بتن منفی بوده و باعث افزایش آن شده است. به دلیل افزایش واکنش‌پذیری پوزولانی در حضور متاکائولن (به دلیل مصرف هیدروکسید کلسیم حاصل از هیدراسیون) میزان دی‌اکسید کربن حاصل از این واکنش‌ها افزایش می‌یابد. افزایش دی‌اکسید کربن باعث تغییر در مکانیسم کربناسیون سیمان می‌شود [۱۰]. در مطالعه دیگری مشاهده شد که حضور متاکائولن به تنهایی در بتن همچون سایر مصالح جایگزین مانند خاکستر بادی منجر به افزایش عمق کربناسیون شده است هر چند عدد قرائت شده (۲۶ میلیمتر) برای عمق کربناسیون پس از ۵۰ سال کمی قابل تامل است [۲۲]. مطالعه دیگری با هدف بررسی تأثیر متاکائولن بر انتشار یون کلراید در بتن نشان داد که استفاده از متاکائولن (۸ و ۱۲ درصد) بعد از یک سال موجب کاهش به ترتیب ۵۰ و ۶۰ درصدی ضریب انتشار یون کلراید خواهد شد [۳]. در قیاس بین متاکائولن و دوده سیلیس حضور فازهای آلومیناتی در متاکائولن بعضاً باعث عملکرد بهتر بتن در برخی پارامترهای مربوط به دوام خواهد شد [۱]. به عنوان مثال دوستی و همکاران [۲۴] در سال ۲۰۱۷ مشاهده کردند که عملکرد متاکائولن در پیوند یونهای کلراید نسبت به دوده سیلیس بسیار متفاوت است. در این مطالعه علاوه بر توضیح و تفسیر مکانیزم پیوند یونهای کلراید در مخلوطهای سیمانی حاوی متاکائولن و دوده سیلیس مشاهده شد که ظرفیت پیوند یونهای کلراید توسط متاکائولن چندین برابر دوده سیلیس خواهد بود. در مطالعه دیگری که به بررسی رفتار و تأثیر پوزولانها بر روی خوردگی آرماتورها پرداخته است گزارش کرده است که علاوه بر اینکه پوزولان‌ها به خصوص متاکائولن موجب افزایش دوام بتن خواهد شد، جایگزینی ۱۰ درصد متاکائولن به جای

^{۱۱} R.San Nicolas et al.

سیمان بهترین عملکرد را داشته و موجب افزایش چشمگیر عمر سازه‌ها خواهد شد. در این گزارش آمده‌است که درصد‌های جایگزینی بالاتر (۲۰ و ۳۰ درصد) تاثیر ملموسی بر روی مقاومت فشاری و ساختار منفذی خمیر سیمان نخواهد داشت [۱۹]. یکی از نگرانی‌هایی که همواره با مصرف پوزولانها به خصوص دوده سیلیس ذهن محققین و مهندسين را به خود مشغول می کند بحث افزایش جمع شدگی های بتن با مصرف پوزولانها در بتن می باشد. بر اساس ادبیات فنی موجود در خصوص وضعیت جمع شدگی بتن در حضور متاکائولن گزارش شده‌است که از نظر میزان جمع‌شدگی حضور متاکائولن به‌ویژه در درصد‌های پایین جایگزینی (۱۰ درصد و کمتر) تفاوت چندانی با نمونه ۱۰۰ درصد سیمانی ایجاد نخواهد کرد [۱ و ۱۷]. اما اثبات شده است که مقدار جمع شدگی بتن در مقادیر بالای جایگزینی افزایش خواهد یافت [۱].

جدول ۲- تاثیر استفاده از متاکائولن بر دوام بتن

عمق کربناسیون	نفوذ گاز	جذب آب	خوردگی میلگردها	مقاومت در برابر یون‌های مضر (کلراید، سولفات و...)	واکنش‌های فلیایی سیلیسی	جایگزینی متاکائولن (%)	مراجع
-	-	-	-	افزایش	کاهش	-	Sabir et al. [۱]
-	-	-	-	افزایش	کاهش	۸ و ۱۲	Gruber et al. [۳]
-	-	کاهش	کاهش	افزایش	-	۱۰	Siddique and Klaus [۴]
-	کاهش	کاهش	-	افزایش	کاهش	۱۵	شکرچی‌زاده و همکاران [۸]
-	-	-	-	افزایش	-	۱۰	Badogiannis et al. [۹]
افزایش	کاهش	-	-	افزایش	-	۲۵	Nicolas et al. [۱۰]
-	-	-	-	افزایش	کاهش	-	Trümer and Ludwig [۱۸]
افزایش	-	-	-	-	-	۲۵	Bucher et al. [۲۲]
-	-	-	-	افزایش	-	۷/۵	Murali and Sruthee [۲۳]
-	-	-	کاهش	-	-	۲۰	Batis et al. [۱۹]
-	-	-	-	افزایش	-	۱۰	Poon et al. [۲۰]
-	-	-	کاهش	افزایش	-	۵	تدین و همکاران [۲۴]

۵. نتیجه‌گیری

در این مقاله با مروری مختصر بر مطالعات و تحقیقات انجام شده در خصوص روش‌های تبدیل کائولن به متاکائولن و تاثیر استفاده از متاکائولن به عنوان جایگزین بخشی از سیمان بر مشخصات مکانیکی و دوام بتن می‌توان نتیجه گرفت که:

۱. استفاده از مواد جایگزین بخشی از سیمان (همچون متاکائولن) گذشته از مباحث فنی، به لحاظ زیست‌محیطی و مسائل اقتصادی بسیار حائز اهمیت است.
۲. اغلب مطالعات اتفاق نظر دارند که متاکائولن خواص فیزیکی، پارامترهای مکانیکی و دوام بتن را بهبود می‌بخشد.

۳. در هر دو روش حرارتی و خردایش به ترتیب حدود دمای حرارت‌دهی و مدت زمان حرارت‌دهی یا خردایش مشخص است منتها با تغییر منبع تهیه کائولن (به دلیل تغییر کانی‌ها و غنای آن) این امکان وجود دارد تا به منظور تولید متاکائولن با کیفیت بالا این مقادیر کمی تغییر کنند که با آزمایش و تحقیق مقادیر دقیق قابل دستیابی است.
۴. از میان روش‌های موجود جهت تبدیل کائولن به متاکائولن، روش نوین Flash calcination نسبت به روش‌های رایج تولید متاکائولن سریع‌تر، اقتصادی‌تر و به لحاظ مصرف انرژی مناسب‌تر می‌باشد. همچنین این روش به لحاظ فنی نسبت به روش حرارتی موجب افزایش واکنش‌پذیری پوزولانی، افزایش فرآیند کلسینه شدن کائولن و نهایتاً افزایش مقاومت فشاری بتن را در پی خواهد داشت.
۵. واکنش‌پذیری پوزولانی به فاکتورهای زیادی وابسته است که مهمترین آن‌ها عبارتند از: ترکیب شیمیایی و معدنی متاکائولن، فازهای آمورف موجود، درجه کلسینه شدن کائولن، متوسط سایز دانه‌ها، سطح مخصوص دانه‌ها، میزان کائولینیت موجود در کائولن اولیه و کریستالی بودن آن.
۶. مطالعات و تحقیقات مختلف حاکی از بهبود دوام بتن حاوی متاکائولن می‌باشد. استفاده از متاکائولن به جای بخش از سیمان منجر به کاهش نفوذ آب، نفوذ گاز، جذب آب، انبساط ناشی از واکنش‌های قلیایی سیلیسی، نفوذ و انتشار یون‌های مضر، حملات سولفاتی، خوردگی میلگردها در بتن و افزایش مقاومت الکتریکی بتن خواهد شد.
۷. متاکائولن همچون سایر پوزولان‌ها از یک طرف به خاطر واکنش پوزولان با هیدروکسید کلسیم حاصل از واکنش هیدراسیون، در عمل مقدار بیشتری هیدروکسید کلسیم مصرف‌شده و در نتیجه سرعت کربناسیون افزایش خواهد یافت. اما از طرف دیگر با مصرف پوزولان ریزساختار بتن بهبود خواهد یافت و از این جهت باعث کاهش سرعت کربناسیون خواهد شد.

۶. مراجع

- [1] Sabir BB, Wild S, Bai J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement and Concrete Composites*. 2001 Dec 31;23(6):441-54.
- [2] Souri A, Golestani-Fard F, Naghizadeh R, Veishe S. An investigation on pozzolanic activity of Iranian kaolins obtained by thermal treatment. *Applied Clay Science*. 2015 Jan 31;103:34-9.
- [3] Gruber KA, Ramlochan T, Boddy A, Hooton RD, Thomas MD. Increasing concrete durability with high-reactivity metakaolin. *Cement and concrete composites*. 2001 Dec 31;23(6):479-84.
- [4] Siddique R, Klaus J. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. *Applied Clay Science*. 2009 Mar 31;43(3):392-400.
- [5] John N. *Strength Properties of Metakaolin Admixed Concrete*. 2013.
- [6] Wang MR, Jia DC, He PG, Zhou Y. Influence of calcination temperature of kaolin on the structure and properties of final geopolymer. *Materials Letters*. 2010 Nov 30;64(22):2551-4.
- [7] Antoni M, Rossen J, Martirena F, Scrivener K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. *Cement and Concrete Research*. 2012 Dec 31;42(12):1579-89.
- [8] Shekarchi M, Bonakdar A, Bakhshi M, Mirdamadi A, Mobasher B. Transport properties in metakaolin blended concrete. *Construction and Building Materials*. 2010 Nov 30;24(11):2217-23.
- [9] Badogiannis E, Aggeli E, Papadakis VG, Tsvivilis S. Evaluation of chloride-penetration resistance of metakaolin concrete by means of a diffusion-Binding model and of the k-value concept. *Cement and Concrete Composites*. 2015 Oct 31;63:1-7.
- [10] San Nicolas R, Cyr M, Escadeillas G. Performance-based approach to durability of containing flash-calcined metakaolin as cement replacement. *Construction and Building Materials*. 2014 Mar 31;55:313-22.
- [11] Shvarzman A, Kovler K, Grader GS, Shter GE. The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. *Cement and Concrete Research*. 2003 Mar 31;33(3):405-16.
- [12] Souri A, Kazemi-Kamyab H, Snellings R, Naghizadeh R, Golestani-Fard F, Scrivener K. Pozzolanic activity of mechanochemically and thermally activated kaolins in cement. *Cement and Concrete Research*.

2015 Nov 30;77:47-59.

- [13] Shafiq N, Nuruddin MF, Khan SU, Ayub T. Calcined kaolin as cement replacing material and its use in high strength concrete. *Construction and Building Materials*. 2015 Apr 15;81:313-23.
- [14] Moodi F, Ramezaniapour AA, Safavizadeh AS. Evaluation of the optimal process of thermal activation of kaolins. *Scientia Iranica*. 2011 Aug 31;18(4):906-12.
- [15] Rasmussen KE, Moesgaard M, Køhler LL, Tran TT, Skibsted J. Comparison of the pozzolanic reactivity for flash and soak calcined clays in Portland cement blends. In *Calcined Clays for Sustainable Concrete 2015* (pp. 151-157). Springer, Dordrecht.
- [16] San Nicolas R, Cyr M, Escadeillas G. Characteristics and applications of flash metakaolins. *Applied Clay Science*. 2013 Oct 31;83:253-62.
- [17] Momtazi AS, Ranjbar MM, Balalaei F, Nemati R. The effect of Iran's metakaolin in enhancing the concrete compressive strength.
- [18] Trümer A, Ludwig HM. Sulphate and ASR Resistance of Concrete Made with Calcined Blended Cements. In *Calcined Clays for Sustainable Concrete 2015* (pp. 3-9). Springer, Dordrecht.
- [19] Batis G, Pantazopoulou P, Tsvivilis S, Badogiannis E. The effect of metakaolin on the corrosion behavior of cement mortars. *Cement and Concrete Composites*. 2005 Jan 31;27(1):125-30.
- [20] Poon CS, Kou SC, Lam L. Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete. *Construction and building materials*. 2006 Dec 31;20(10):858-65.
- [21] Avet F, Snellings R, Diaz AA, Haha MB, Scrivener K. Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. *Cement and Concrete Research*. 2016 Jul 31;85:1-1.
- [22] Murali G, Sruthee P. Experimental study of concrete with metakaolin as partial replacement of cement. *International journal emerging trends in engineering and development*. 2012 May(2):344-8.
- [23] Bucher R, Cyr M, Escadeillas G. Carbonation of blended binders containing metakaolin. In *Calcined Clays for Sustainable Concrete 2015* (pp. 27-33). Springer, Dordrecht.
- [24] Dousti A, Beaudoin JJ, Shekarchi M. Chloride binding in hydrated MK, SF and natural zeolite-lime mixtures. *Construction and Building Materials*. 2017 Nov 15;154:1035-47.
- [25] Tadayon MH, Shekarchi M, Tadayon M. Long-term field study of chloride ingress in concretes containing pozzolans exposed to severe marine tidal zone. *Construction and Building Materials*. 2016 Oct 1;123:611-6.