فصلنامه آنالیز سازه – زلزله
دوره ۱۸، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۰
J. Analysis of Structure and Earthquake
Volum 18,Issue 4, Winter 2021

# تعیین خواص بتن خودتراکم حاوی متاکائولین جایگزین سیمان و پودر سنگ آهک

سید فتح‌اله ساجدی*
دانشیار، گروه عمران، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران
میلاد اورک
دانشجوی دکتری مهندسی و مدیریت ساخت، گروه عمران، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران
F_sajedi@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۱/۱۸ تاریخ پذیرش نهایی: ۱۴۰۰/۱۲/۰۴

**چکیده**

امروزه تمایل به استفاده از بتن خودتراکم به‌دلیل مزایای آن، رو به گسترش است. ساخت بتن خودتراکم نیازمند افزایش مقدار سیمان مصرفی بوده و به‌علت ایجاد آلودگی زیست‌محیطی بیش‌تر در اثر افزایش تولید سیمان، تلاش برای استفاده از پوزولان‌ها جهت کاهش مصرف سیمان گامی اساسی در راستای توسعه پایدار خواهد بود. بر این اساس، در این مطالعه با جایگزین کردن بخشی از سیمان و پودر سنگ آهک با متاکائولین به‌عنوان یک پوزولان فعال، برخی خواص بتن‌های تولیدی شامل رئولوژی، مکانیکی و دوام ارزیابی شدند. به‌همین منظور متاکائولین با درصدهای ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ و ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۳۵ به‌ترتیب جایگزین سیمان و پودر سنگ آهک (بدون تغییر میزان سیمان) گردید. خواص خودتراکمی در قالب آزمایش‌های جریان اسلامپ، جعبه L، جعبه U و حلقه J و همین‌طور خواص مکانیکی شامل مقاومت‌های فشاری و کششی دونیم‌شدن و دوام شامل عمق نفوذ آب و نفوذ تسریع‌شده یون کلراید بررسی و اندازه‌گیری شدند. نتایج نشان دادند که استفاده از متاکائولین در ساخت بتن خودتراکم به‌عنوان جایگزین مستقل بخشی از سیمان و پودر سنگ آهک منجر به بهبود خواص مکانیکی بتن گردیده، ولی از روانی آن کاسته است، که برای رفع این اشکال باید درصد فوق روان‌کننده مصرفی طرح را تا رسیدن به روانی لازم افزایش داد. جایگزینی ٪۲۰ متاکائولین به جای سیمان، نفوذپذیری آب و نفوذ تسریع‌شده یون کلراید را به‌ترتیب ٪۳۵ و ٪۲۰ کاهش داده و جایگزینی ٪۳۵ متاکائولین به جای پودر سنگ آهک، نفوذپذیری آب و نفوذ تسریع‌شده یون کلراید را به‌ترتیب تا ٪۷۰ و ٪۳۵ کم نموده است.

**کلید واژگان:** بتن خودتراکم، رئولوژی، خواص مکانیکی، دوام، متاکائولین.

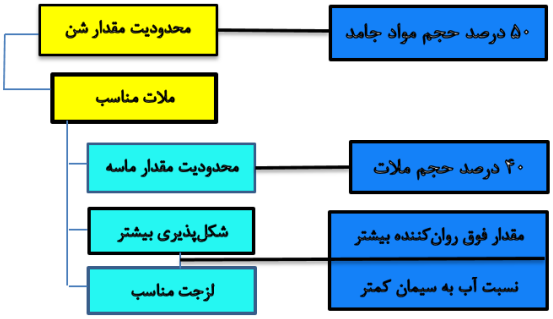
## ۱- مقدمه

بتن بعد از آب دومین ماده پر مصرف در دنیا و پر استفاده‌ترین مصالح ساختمانی با تولید سالانه حدود ۱۰ میلیارد تن در سراسر جهان می‌باشد [۱]. استفاده از این ماده به‌دلیل خواص منحصر به‌فرد از جمله دوام و مقاومت فشاری بالا می‌باشد. استفاده از بتن‌های سنتی و ارتعاشی بسیار متداول است، ولی با محدودیت-هایی نظیر مشکلات در جای دادن آن در محل‌های دارای تراکم آرماتور، قالب‌های پیچیده و کمبود کارگران ماهر برای لرزاندن مواجه است. این مسأله در مورد اعضایی مانند دیوار برشی و ستون‌ها که در آن‌ها فشردگی آرماتور زیاد و ابعاد مقطع بتن‌ریزی کوچک می‌باشد، از اهمیت بیش‌تری برخودار است [۲].

کاهش تدریجی تعداد کارگران ماهر در صنعت ساخت ژاپن، منجر به کاهش کیفیت کارهای ساخت گردید. بنابراین برای دست‌یابی به سازه‌های بتنی با دوام، در سال ۱۹۸۶ استفاده از بتن خودتراکم توسط اوکامورا[۶] پیشنهاد شد. مطالعات برای توسعه بتن خودتراکم شامل مطالعات اساسی روی کارایی بتن توسط اوزاوا و میکاوا[۷] در دانشگاه توکیو انجام گردید [۳-۴].

بتن خودتراکم بتنی است که می‌تواند بدون هرگونه تحکیم و فقط تحت وزن خود متراکم و ریخته شده، به‌طور کامل قالب را پر کرده و حتی در فضاهای باریک از میان انبوه آرماتورها عبور نماید. موسسه بتن آمریکا[۸] بتن خودتراکم را بتنی تعریف کرده که بسیار روان و بدون جداشدگی بوده و می‌تواند بدون اعمال تحکیم مکانیکی در هر مکانی پخش شود، قالب را پر کند و میلگردها را احاطه نماید [۵]. این بتن برای موقعیت‌هایی که تراکم مکانیکی سخت یا غیرممکن باشد مانند بتن‌ریزی زیر آب، شمع‌های درجا، ستون‌ها و دیوارهای با آرماتورهای انبوه می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. به لحاظ غلبه بر مشکلات بتن‌ریزی، توسعه بتن خودتراکم دستاوردی شگرف در صنعت ساخت محسوب می‌گردد؛ زیرا مهارت کارگران بتن‌ریز، شکل، مقدار و چیدمان آرماتورهای سازه-ها تأثیر چندانی در آن ندارد و به‌دلیل روانی زیاد و قدرت مقابله با جداشدگی، قابلیت پمپ‌شدن در مسافت‌های بیش‌تری را دارد [۶]. برای دست‌یابی به این قابلیت، بتن تازه باید دو ویژگی جریان-پذیری بالا و همگنی پایدار را داشته باشد [۷]. پایداری بتن خودتراکم با حضور مواد ریز و یا پوزولان‌ها ایجاد می‌شود که به آن‌ها مواد مکمل جایگزین سیمان[۹] گفته می‌شود. مواد مکمل جایگزین سیمان متداول شامل میکروسیلیس، خاکستر بادی، سرباره کوره آهنگدازی و متاکائولین می‌باشند.

بتن خودتراکم به خاطر ویژگی‌های خاص خود به تازگی به طور گسترده در ساخت و سازها استفاده می‌شود [۸]. اگر چه هزینه اولیه بتن‌ریزی این سازه‌ها به علت استفاده از مواد افزودنی حدود ۲۶٪ افزایش می‌یابد، ولی در نهایت به علت کاهش نفر–ساعت عملیات اجراء و پرداخت نهایی بتن و عدم استفاده از دستگاه‌های لرزاننده که آلودگی صوتی را نیز به همراه دارد، حدود ۱۷٪ کاهش هزینه کلی در اجرای سازه حاصل می‌شود [۹] در حالی که در مطالعه‌ای دیگر این کاهش هزینه ۱۰٪ گزارش شده است [۱۰]. اوکامورا و اوچی[۰] در مقاله خود روش‌هایی مطابق شکل ۱ را به عنوان روش‌های دست‌یابی به خودتراکمی بتن پیشنهاد نمودند [۳].




شکل ۱- روش‌های دست‌یابی به خودتراکمی بتن [۳]

این موضوع به اثبات رسیده که اصلاح بتن با ذرات بسیار ریز، خواص فیزیکی و مکانیکی بتن را بهبود می‌بخشد [۱۱]. لذا حضور مواد مختلف مکمل جایگزین سیمان در بتن می‌تواند اثرات قابل بررسی روی خواص هر نوع بتن تازه و سخت شده داشته باشد [۱۲]. مواد مکمل جایگزین سیمان به عنوان بهبود دهنده خواص مهندسی در بتن لرزشی معمولی[۲۱] چه در استفاده به عنوان افزودنی معدنی و چه به عنوان جایگزین بخشی از سیمان در ویژگی‌های مکانیکی و پایایی شناخته شده می‌باشند [۱۳]. جدای از تأثیر چشم‌گیر روی خواص بتن سخت‌شده، حضور مواد مکمل جایگزین سیمان در بتن تأثیر قابل بررسی بر خواص بتن تازه نیز دارند. استفاده از این پودرها، موجب چسبندگی بیش‌تر به‌وسیله توزیع ذرات ریز[۲۲] و افزایش تراکم ذرات[۲۳] می‌گردد [۱۴].

دراین مقاله تلاش شده برخی خواص رئولوژی و مکانیکی بتن خودتراکم مورد بررسی قرار گیرد. هم‌چنین به‌منظور ارائه راهکار علمی جهت حفظ محیط زیست و گام نهادن در راستای توسعه پایدار، اقدام به جایگزینی بخشی از سیمان با مواد جایگزین سیمان

1 Okamura
1 Ozawa and Mikawa
1 ACI 237R-07
1 Supplementary cementing materials (SCMs)

2 Okamura and Ouchi
2 Normal vibrated concrete (NVC)
2 Grain-size distribution (GSD)
2 Particle packing

شده است. متاکائولین به‌عنوان یک پوزولان فعال جهت جایگزینی بخشی از سیمان انتخاب گردیده و با درصدهای مختلف جایگزین بخشی از سیمان شده است. علاوه بر این، در بتن خودتراکم معمولاً برای حفظ پایداری و افزایش لزجت خمیری، از پودر سنگ آهک استفاده می‌شود. در قسمتی از این تحقیق، بدون تغییر در مقدار سیمان طرح، متاکائولین جایگزین پودر سنگ آهک شده و خواص رئولوژی و مکانیکی بتن حاصل ارزیابی گردیده است.

## ۲- روش انجام تحقیق

### ۲-۱- مواد مصرفی در تحقیق

مواد مصرفی در تهیه ملات‌ها عبارتند از سیمان، سنگدانه (شن و ماسه)، پودر سنگ آهک، متاکائولین، آب و فوق روان‌کننده که در ادامه به معرفی مشخصات آن‌ها پرداخته شده است.

#### ۲-۱-۱- سیمان

سیمان مصرفی برای انجام آزمایش در این تحقیق، سیمان پرتلند نوع ۲ کارخانه سیمان خوزستان انتخاب گردید که سطح ویژه آن ۰/۳۲۶ $m^2/g$ است. در جدول ۱ ترکیبات شیمیایی سیمان مصرفی ارائه شده است.

جدول ۱- ترکیبات شیمیایی سیمان مصرفی در تحقیق

| ترکیب | مقدار (٪) | ترکیب | مقدار (٪) |
|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | ۲۱ | $K_2O$ | ۰/۷۹ |
| $Al_2O_3$ | ۴/۶۰ | Cl | ۰ |
| $Fe_2O_3$ | ۳/۵۴ | MgO | ۲/۵۴۲ |
| CaO | ۶۳/۴۴ | $Na_2O$ | ۰/۲۴ |
| $SO_3$ | ۲/۵۶ | LOl | ۱/۳۶ |

#### ۲-۱-۲- پودر سنگ آهک

یکی از مهم‌ترین تفاوت‌های بین بتن خودتراکم و بتن معمولی، حضور حجم زیادی از پرکننده‌ها و مقدار زیاد فوق روان‌کننده‌ها می‌باشد که برای دست‌یابی به روانی بالا و مقاومت مناسب در برابر جداشدگی، لازم و ضروری هستند.

مطالعات بسیاری در مورد تأثیر پرکنندگی پودر سنگ آهک بر خواص بتن خودتراکم انجام شده است. این مطالعات به بیان مزایای استفاده از پودر سنگ آهک از جمله بهبود کارایی با کاهش مقدار سیمان، افزایش مقاومت در برابر جداشدگی و اصلاح ماتریس تخلخل[۴] و توزیع حفرات[۵] پرداخته‌اند [۱۵].

از لحاظ رئولوژی، پودر سنگ آهک تنش تسلیم و همین‌طور لزجت خمیری را کاهش داده است. پودر سنگ آهک توانسته هیدراسیون را تسریع کرده و سبب افزایش مقاومت فشاری در سنین اولیه گردد. به هر حال لازم است اندازه ذرات پرکننده بسیار ریزتر از ذرات سیمان پرتلند باشد. پودر سنگ آهک موجب افزایش چگالی خمیر گردیده که مشخصاً در ارتقاء مقاومت فشاری تأثیرگذار است [۱۵]. پودر سنگ مصرفی در تحقیق با نرمی زیاد[۶] (عبوری از الک شماره ۱۴۰) بوده و در جدول ۲ ترکیبات شیمیایی آن ارائه شده است.

جدول ۲- ترکیبات شیمیایی پودر سنگ اهک مصرفی در تحقیق

| ترکیب | مقدار (٪) | ترکیب | مقدار (٪) |
|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | ۱۵/۴۷ | $K_2O$ | ۱/۵ |
| $Al_2O_3$ | ۴/۰۵ | Cl | ۰ |
| $Fe_2O_3$ | ۲/۳ | MgO | ۰/۰۲۳ |
| CaO | ۱۰/۰۵ | $Na_2O$ | ۰/۲۵ |
| $SO_3$ | ۰/۵ | LOl | ۴۲/۱۳ |

#### ۲-۱-۳- متاکائولین

متاکائولین ماده‌ای است که حتی پیش از دهه ۱۹۶۰ شناخته شده بود، ولی کاربرد آن به عنوان ماده پوزولانی در سیمان یا به عنوان ماده مکمل جایگزین سیمان در بتن بعد از دهه ۱۹۸۰ مورد علاقه محققان قرار گرفت [۱۶]. متاکائولین یک ماده پوزولانی است که از کلسینه‌شدن کائولین در دمای ۶۵۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد (با توجه به نوع کائولن) به‌دست می‌آید. حرارت دادن موجب خروج آب شیمیایی کائولین و تغییر ساختار بلوری آن خواهد شد و نهایتاً محصول به یک سیلیکات آلومینیم غیربلوری تبدیل خواهد شد. مطالعات مختلف نشان داده است که متاکائولین در این فاز از واکنش‌پذیری بالایی برخوردار بوده و قادر است تا پس از اضافه شدن 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 گردد. مطالعات مختلفی در داخل و خارج از کشور موجود است که همگی نشان می‌دهند جایگزینی بخشی از سیمان با متاکائولین موجب بهبود ریزساختار، خواص مکانیکی و دوام بتن خواهد شد [۱۷].

حسن و همکاران[۷] اثر متاکائولین را بر رئولوژی بتن خودتراکم بررسی نموده و دریافتند که با افزایش میزان متاکائولین در مخلوط‌های بتن خودتراکم از صفر تا ۲۷٪، تقاضا برای افزایش فوق روان‌کننده تا ۲۵٪ افزایش می‌یابد [۱۸]. وجملکووا و

2 Matrix porosity
2 Pores distribution
4
5
2 High fineness
2 Hassan et al.
6
7

همکاران[۲۸]اثر متاکائولین و سرباره را بر خواص بتن خودتراکم بررسی کردند و گزارش دادند که در اثر افزودن متاکائولین به بتن خودتراکم، نیاز به افزودن مقدار آب بیش‌تری ایجاد شده و این بتن سیالیت خود را در طول زمان نسبتاً سریع از دست می‌دهد. این ویژگی مربوط به سطح جانبی بیش‌تر ژل سیمان با متاکائولین، به‌دلیل نرخ واکنش‌پذیری بالای آن می‌باشد و به همین دلیل است که مقاومت فشاری بتن خودتراکم حاوی متاکائولین طی دوره اولیه سخت‌شدن، بسیار سریع رشد می‌کند [۱۹]. گاربر و همکاران[۲۹]با ارزیابی دوام بتن حاوی متاکائولین به این نتیجه رسیدند که متاکائولین با قابلیت واکنش بالا، اساساً نفوذپذیری یون کلراید در بتن را کاهش داده و تأثیر به‌سزایی بر طول عمر بتن مسلح در محیط‌های کلرایدی خواهد داشت [۲۰]. بادوگیانیس و همکاران[۳۰] اثر کائولین را بر دوام بتن بررسی کردند و نتیجه گرفتند که افزودن متاکائولین موجب کاهش نسبی در جذب سطحی بتن می‌گردد [۲۱]. پون و همکاران[۳۱]دمای واکنش پوزولانی خمیر سیمان آمیخته با متاکائولین و با عملکرد بالا را بررسی کرده و آن را با خمیر سیمان آمیخته با میکروسیلیس و خاکستربادی مقایسه نمودند. مشخص شد که نرخ پوزولانی متاکائولین بیش‌تر از میکروسیلیس می‌باشد و نرخ واکنش با افزایش سن عمل‌آوری هم برای متاکائولین و هم میکروسیلیس کاهش می‌یابد، ولی این کاهش برای متاکائولین بیش‌تر بوده است [۲۲]. متاکائولین مصرفی در تحقیق با خلوص بالا و دارای متوسط اندازه ذرات µm ۳۷ (معادل مش ۴۰۰) بوده که در جدول ۳ ترکیبات شیمیایی آن ارائه شده است.

جدول ۳- ترکیبات شیمیایی متاکائولین مصرفی در تحقیق

| ترکیب | مقدار (٪) | ترکیب | مقدار (٪) |
|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | ۸۰/۷۶ | $K_2O$ | ۰/۰۴ |
| $Al_2O_3$ | ۱۵/۶۹ | Cl | ۰ |
| $Fe_2O_3$ | ۰/۰۴ | MgO | ۰/۰۵ |
| CaO | ۱/۴۶ | $Na_2O$ | ۰/۰۱ |
| $SO_3$ | ۰/۱۲ | LOl | – |

**۴-۱-۲- آب**

در این تحقیق برای ساخت ملات‌ها و همین‌طور عمل‌آوری نمونه‌ها از آب آشامیدنی شهرستان اهواز استفاده شده است.

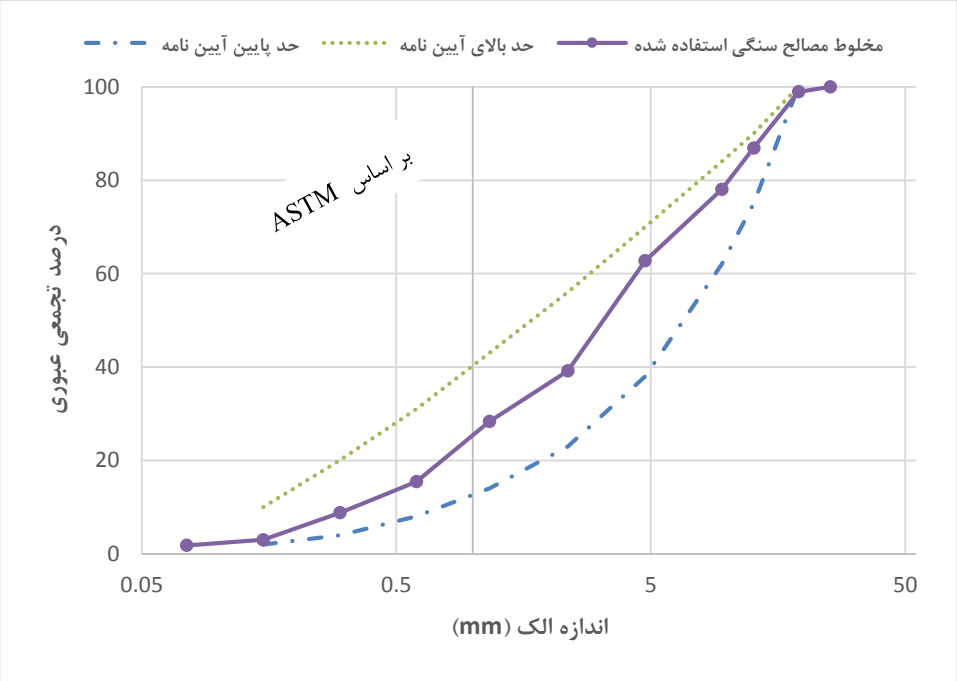
**۵-۱-۲- سنگدانه‌ها**

در ساخت مخلوط‌های مورد نظر از ماسه رودخانه‌ای دوبار شسته-شده اندیمشک با مدول نرمی ۴/۸ و شن شکسته در دو اندازه متفاوت استفاده گردید. مشخصات فیزیکی مصالح سنگی استفاده شده در تحقیق در جدول ۴ ارائه شده و منحنی دانه‌بندی آن‌ها نیز در شکل ۲ نشان داده شده است.

جدول ۴- مشخصات فیزیکی مصالح سنگی استفاده شده در تحقیق

| نوع مصالح سنگی | حداکثر اندازه (mm) | جرم مخصوص ($g/cm^3$) | جذب آب (%) |
|---|---|---|---|
| ماسه | ۵ | ۲/۶۵ | ۰/۶ |
| شن ریز | ۹/۵ | ۲/۵۶ | ۱ |
| شن درشت | ۱۹/۵ | ۲/۶۳ | ۰/۸ |

[2] Vejmelkovaa et al.
[2] Gruber et al.
[3] Badogiannis et al.
[3] Poon et al.




شکل ۲- منحنی دانه‌بندی مصالح سنگی استفاده شده در تحقیق

**- فوق روان‌کننده**

فوق روان‌کننده خاصیت روان‌کنندگی آب را بالا می‌برند، بدون آنکه در کشش سطحی آن تأثیر بگذارند. فوق روان‌کننده استفاده شده در این تحقیق، Fabir C20 محصول شرکت فابیر[۳۲] می‌باشدکه مشخصات فیزیکی آن در جدول ۵ داده شده است.

جدول ۵- مشخصات فوق روان‌کننده مصرفی در تحقیق

| رنگ | pH | وزن مخصوص (kg/lit) |
|---|---|---|
| قهوه‌ای | ۶/۵ | ۱/۱±۰/۰۲ |

## ۲-۲- طرح اختلاط‌های تحقیق

در این تحقیق اقدام به ساخت و آزمایش ۹ مخلوط بتن خودتراکم (یک مخلوط مرجع و دو گروه شامل نوع متاکائولین جایگزین بخشی از سیمان و نوع متاکائولین جایگزین بخشی از پودر سنگ آهک و از هر گروه چهار مخلوط) گردیده است. در هر گروه متاکائولین جایگزین بخشی از سیمان یا پودر سنگ آهک در سطوح مختلف نسبت به بتن مرجع گردید.

به عبارت دیگر، مقدار ماده چسباننده[۳۳] در همه مخلوطها ثابت نگه داشته شد. در گروه اول، متاکائولین جایگزین سیمان گردید (نسبت‌های جایگزینی: ۱۰٪، ۱۵٪، ۲۰٪ و ۲۵٪) و در گروه دوم، متاکائولین با درصدهای مختلف جایگزین پودر سنگ آهک گردیده است (نسبت‌های جایگزینی: ۲۰٪، ۲۵٪، ۳۰٪ و ۳۵٪). جزئیات طرح اختلاط‌های تحقیق در جدول ۶ داده شده‌اند.

[3] Binder [3] [3] Fabir [2]

جدول ۶ – جزئیات طرح اختلاط‌های تحقیق ($kg/m^3$)

| دسته‌بندی | مرجع | گروه اول (حاوی متاکائولین جایگزین بخشی از سیمان) | | | | گروه دوم (حاوی متاکائولین جایگزین بخشی از پودر سنگ آهک) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| نام بتن خودتراکم | SCC1 | SCC2 | SCC3 | SCC4 | SCC5 | SCC6 | SCC7 | SCC8 | SCC9 |
| متاکائولین جایگزین (٪) | ۰ | ۱۰ | ۱۵ | ۲۰ | ۲۵ | ۲۰ | ۲۵ | ۳۰ | ۳۵ |
| سیمان | ۴۰۰ | ۳۶۰ | ۳۴۰ | ۳۲۰ | ۳۰۰ | ۴۰۰ | ۴۰۰ | ۴۰۰ | ۴۰۰ |
| متاکائولین | ۰ | ۴۰ | ۶۰ | ۸۰ | ۱۰۰ | ۳۴ | ۴۲/۵ | ۵۱ | ۵۹/۵ |
| پودر سنگ آهک | ۱۷۰ | ۱۷۰ | ۱۷۰ | ۱۷۰ | ۱۷۰ | ۱۳۶ | ۱۲۷/۵ | ۱۱۹ | ۱۱۰/۵ |
| ماسه | ۹۵۰ | ۹۵۰ | ۹۵۰ | ۹۵۰ | ۹۵۰ | ۹۵۰ | ۹۵۰ | ۹۵۰ | ۹۵۰ |
| شن | ۷۲۰ | ۷۲۰ | ۷۲۰ | ۷۲۰ | ۷۲۰ | ۷۲۰ | ۷۲۰ | ۷۲۰ | ۷۲۰ |
| آب | ۱۶۰ | ۱۶۰ | ۱۶۰ | ۱۶۰ | ۱۶۰ | ۱۶۰ | ۱۶۰ | ۱۶۰ | ۱۶۰ |
| فوق روان‌کننده | ۴/۵ | ۶/۰۱ | ۵ | ۴/۸۵ | ۶ | ۴/۵ | ۵/۵ | ۵/۵ | ۶/۲۵ |
| نسبت آب به مواد چسباننده | ۰/۴ | ۰/۴ | ۰/۴ | ۰/۴ | ۰/۴ | ۰/۳۷ | ۰/۳۶ | ۰/۳۵ | ۰/۳۵ |

برای گروه اول، مقدار پودر سنگ آهک برای همه مخلوط‌ها ثابت (۱۷۰ Kg/m3) نگه داشته شد و هم‌چنین مقدار آب مخلوط، برای هر دو گروه در تمام درصدهای جایگزینی ثابت بود. لذا برای گروه اول نسبت آب به مواد چسباننده برابر ۰/۴ و برای گروه دوم، نسبت آب به سیمان برابر ۰/۴ بوده است (هر دوی این نسبت‌ها برای مخلوط مرجع ۰/۴ بود). مقدار فوق روان‌کننده پلی-کربوکسیلاتی برای همه مخلوط‌ها به صورت چشمی با افزودن تدریجی تا رسیدن به روانی مورد نیاز تعیین گردیدند که در جدول ۶ درصدهای مصرفی داده شده است.

## ۳-۲- ساخت مخلوط‌ها

برای ساخت مخلوط‌های بتنی از مخلوط‌کن دوار با تیغه‌های ثابت با ظرفیت ۱۵۰ لیتر استفاده شده و روش مخلوط کردن برای همه مخلوط‌ها به‌طور مشابه انجام گردید. ابتدا سنگدانه‌ها به‌صورت خشک مخلوط گردیده سپس پودر سنگ آهک و متعاقباً سیمان اضافه شد و همه اجزاء با هم به‌صورت خشک مخلوط شدند. بعد از آن ۸۰٪ آب اختلاط اضافه گردید و در نهایت ۲۰٪ باقیمانده آب اختلاط به‌همراه فوق روان‌کننده به مخلوط اضافه شد. مخلوط‌ها در دمای متوسط ۲۷ °C و رطوبت نسبی ۵۰٪ ساخته شدند. قابل ذکر است که ترتیب و درصد افزودن مصالح به مخلوط بتن در گروه‌های اول و دوم، بر اساس تجربیات محقق بوده است.

## ۴-۲- آزمایش‌های خودتراکمی بتن

برای هر مخلوط چهار آزمایش مختلف مربوط به رفتار رئولوژی بتن تازه انجام گرفت. کارایی با استفاده از آزمایش جریان اسلامپ ($T_{50}$) مطابق استاندارد ASTM C1611 [۲۳] و قابلیت عبور با انجام آزمایش‌های جعبه L و حلقه J به ترتیب مطابق استانداردهای EN 12350 [۲۴] و ASTM C1621 [۲۵] و روانی با آزمایش جعبه U مطابق استاندارد EN 11044 [۲۶] مورد ارزیابی قرار گرفتند. مخلوط‌ها به لحاظ رئولوژی مطابق "راهنمای بتن خودتراکم اروپا[4]" طبقه‌بندی شدند. این راهنما محدوده‌های مجاز را برای آزمایش‌های مختلف بتن خودتراکم تعیین نموده که در جدول ۷ ارائه شده است.

جدول ۷– محدوده‌های مجاز آزمایش‌های خودتراکمی بر اساس EN 12390

| روش آزمایش | خاصیت مورد بررسی | واحد | مقدار محدوده مجاز | |
|---|---|---|---|---|
| | | | حداقل | حداکثر |
| جریان اسلامپ | قابلیت پرکنندگی | میلی‌متر | ۶۵۰ | ۸۰۰ |
| حلقه J | قابلیت عبور | میلی‌متر | ۰ | ۱۰ |
| جعبه L | قابلیت عبور | – | ۰/۸ | ۱ |
| جعبه U | قابلیت عبور | میلی‌متر | ۰ | ۳۰ |

[3] European Guidelines for self-compacting concrete (2005)

### ۵-۲-آزمایش‌های بتن سخت‌شده

برای هر مخلوط ۹ عدد نمونه مکعبی به ابعاد ۱۰۰×۱۰۰×۱۰۰ میلی‌متر، ۲ عدد نمونه استوانه‌ای استاندارد و ۲ عدد نمونه استوانه-ای ۱۵۰×۱۵۰ میلی‌متر ساخته شدند. در مجموع ۸۱ نمونه مکعبی و ۳۶ نمونه استوانه‌ای برای رسیدن به اهداف این تحقیق ساخته شدند. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در قالب در شرایط مرطوب نگهداری شده و سپس قالب‌ها باز شده و نمونه‌ها در مخزن آب با دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد مطابق با آنچه در استاندارد EN 12390 [۳۴] شرح داده شده، عمل‌آوری گردیدند. در سن مورد نیاز برای انجام آزمایش، نمونه‌ها از یک ساعت قبل از شروع آزمایش از مخزن خارج شده و در محیط بیرون و بدون هیچ‌گونه رطوبت اضافی نگهداری شدند.

در پایان دوره عمل‌آوری، نمونه‌ها مطابق استاندارد EN 12390 در دستگاه جک فشاری هیدرولیکی آزمایش شدند. مقاومت فشاری بر روی نمونه‌های مکعبی در سنین ۷، ۲۸ و ۹۱ روزه و مقاومت کششی دونیم‌شدن در سن ۲۸ روزه بر روی نمونه‌های استوانه‌ای استاندارد انجام شدند. هم‌چنین عمق نفوذ آب با قرار دادن نمونه‌های استوانه‌ای ۱۵۰×۱۵۰ میلی‌متر به‌مدت ۷۲ ساعت به‌صورت تحت فشار در سن ۲۸ روزه و ۹۱ روزه اندازه‌گیری شد.

## ۳- تحلیل نتایج آزمایش‌ها

### ۱-۳- آزمایش‌های بتن تازه

در این تحقیق برای ارزیابی خواص خودتراکمی بتن، چهار آزمایش شامل جریان اسلامپ، جعبه L، جعبه U و حلقه J بر مبنای راهنمای بتن خودتراکم اروپا بر روی بتن تازه انجام گرفتند. نتایج به‌دست آمده در جدول ۸ ارائه شده است.

جدول ۸ – نتایج آزمایش‌های خودتراکمی در حالت تازه بتن‌های تحقیق

| آزمایش | واحد | SCC1 | SCC2 | SCC3 | SCC4 | SCC5 | SCC6 | SCC7 | SCC8 | SCC9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *جریان اسلامپ* | میلی‌متر | ۷۰۰ | ۷۵۰ | ۷۲۰ | ۶۶۰ | ۶۱۰ | ۷۸۰ | ۷۶۰ | ۷۵۰ | ۶۶۰ |
| جعبه $L$ | – | ۰/۸ | ۰/۹ | ۰/۹ | ۱/۲ | ۱/۴ | ۱ | ۰/۹ | ۱/۱ | ۱/۲ |
| *جعبه $U$* | میلی‌متر | ۱۱ | ۱۵ | ۱۸ | ۱۹ | ۲۸ | ۲۵ | ۲۸ | ۳۱ | ۵۰ |
| *حلقه $J$* | میلی‌متر | ۷ | ۵ | ۸ | ۸ | ۱۲ | ۶ | ۶ | ۹ | ۱۳ |

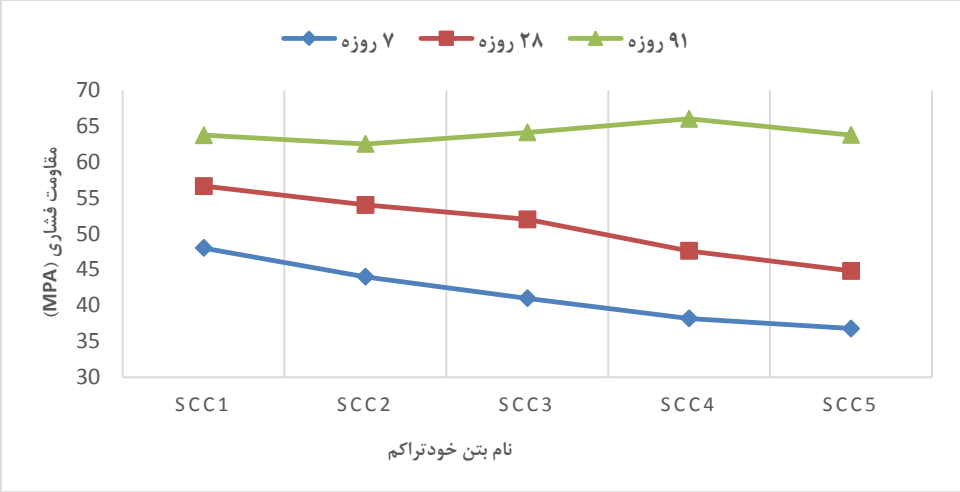
### ۲-۳- آزمایش مقاومت فشاری

تأثیر متاکائولین بر مقاومت فشاری بتن خودتراکم در درصدهای جایگزینی مختلف در اشکال ۳ و ۴ نشان داده شده است. همان-گونه که انتظار می‌رفت، مقاومت فشاری برای همه مخلوط‌ها با افزایش سن، رشد کرده است. مقاومت فشاری در تمام مخلوط‌های گروه اول (متاکائولین جایگزین بخشی از سیمان) کم‌تر از مقاومت فشاری نمونه مرجع بوده و با افزایش درصد جایگزینی، مقاومت فشاری کاهش یافته است. در سن ۲۸ روزه نیز مقاومت فشاری تمام مخلوط‌های گروه اول از نمونه مرجع کم‌تر بوده ولی نرخ رشد بیش‌تری را نسبت به بتن مرجع داشته‌اند. با توجه به نرخ کسب مقاومت بالاتر، میزان مقاومت فشاری مخلوط‌های حاوی متاکائولین جایگزین سیمان در سن ۹۱ روزه، از مخلوط مرجع بیش‌تر شده است.

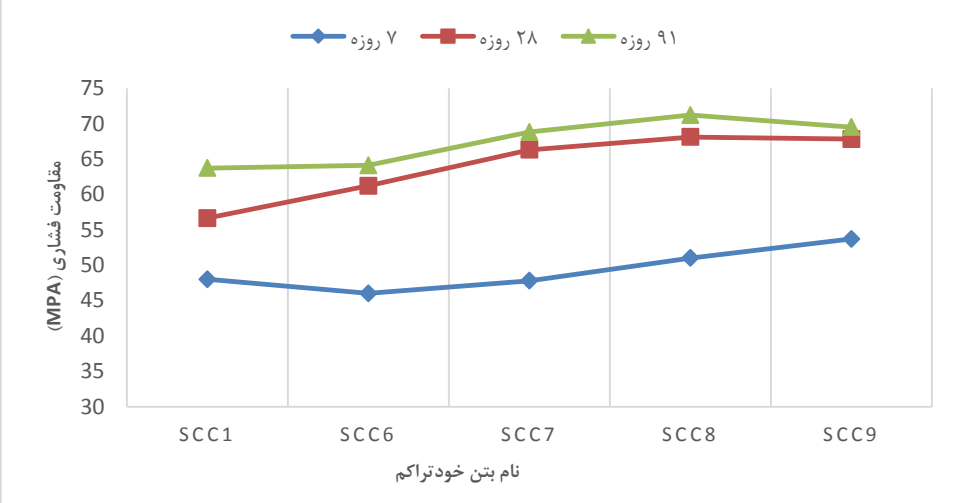
مقاومت فشاری مخلوط‌های گروه دوم (متاکائولین جایگزین بخشی از پودر سنگ آهک و با سیمان ثابت) در سن ۷ روزه ابتدا کم‌تر از مخلوط مرجع بوده ولی با افزایش درصد جایگزینی، افزایش یافته و از مخلوط مرجع نیز بیش‌تر شده است. این در حالی است که مقدار مقاومت فشاری مخلوط‌های گروه دوم در سنین ۲۸ و ۹۱ روزه، در تمام درصدهای جایگزینی بالاتر از مقاومت فشاری مخلوط مرجع بوده و نرخ رشد بسیار بیش‌تری را نشان می‌دهد.

لازم به ذکر است که اگر چه با افزایش درصد جایگزینی متاکائولین در هر دو گروه، مقاومت فشاری افزایش یافته است، ولی امکان استفاده از مقادیر بیش‌تر متاکائولین به دلایل زیر میسر نیست:

- خروج نتایج آزمایش‌های خودتراکمی از محدوده مجاز به دلیل افت روانی
- عدم صرفه اقتصادی به‌دلیل قیمت بالاتر متاکائولین نسبت به سیمان و پودر سنگ آهک




شکل ۳– تغییرات مقاومت فشاری در گروه اول نمونه‌های تحقیق




شکل ۴ – تغییرات مقاومت فشاری در گروه دوم نمونه‌های تحقیق

## ۳-۳- آزمایش مقاومت کششی دونیم شدن

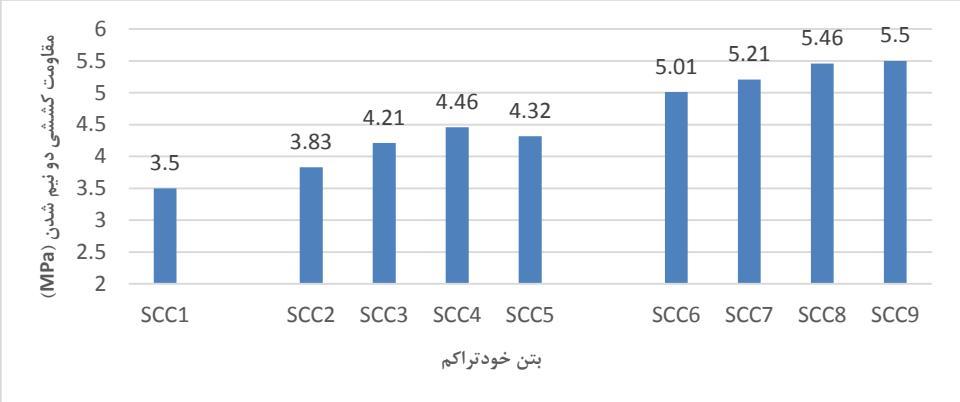
مقاومت کششی در بتن خودتراکم از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. شکل ۵ تأثیر متاکائولین بر مقاومت کششی دونیم شدن را در درصدهای جایگزینی مختلف نشان می‌دهد. متاکائولین در تمام درصدهای جایگزینی و در تمام سنین منجر به بهبود مقاومت کششی گردیده است. در گروه اول در درصد جایگزینی ٪۲۵ مقاومت کششی نسبت به مخلوط مرجع ٪۲۳ بهبود یافته در حالی که در گروه دوم بیش‌ترین مقدار مقاومت کششی ۵/۵ مگاپاسکال بوده که نسبت به مخلوط مرجع ۵۷ درصد افزایش یافته است.

شکل ۶ تغییرات روند کسب مقاومت کششی دونیم شدن در مقایسه با مقاومت فشاری را نشان می‌دهد. دیده می‌شود که روند کسب مقاومت کششی دونیم شدن با مقاومت فشاری ارتباط مستقیم داشته و در درصد جایگزینی ٪۲۰ که مقاومت فشاری بیشنه بوده، بیش‌ترین مقدار مقاومت کششی دونیم شدن نیز حاصل شده است. با توجه به این شکل، مشاهده می‌شود که مقاومت کششی دونیم شدن بتن خودتراکم حاوی متاکائولین در محدوده بین پوش‌های بالایی و پایینی پیشنهاد شده توسط کمیته بین‌المللی اروپا برای بتن[۳۵] و فدراسیون بین‌المللی پیش‌تنیدگی[۳۶] (CEB/FIB) [۲۸] برای بتن معمولی قرار دارد. جالب توجه است که مقادیر مقاومت کششی دونیم شدن بتن خود تراکم ساخته شده در این تحقیق بر خلاف آنچه در نتایج مدنوست و موسوی [۷] و همین‌طور پارا و همکاران[۳۹] بیان شده است، از رابطه میانه پیشنهادی توسط CEB/FIB بیش‌تر بوده است.

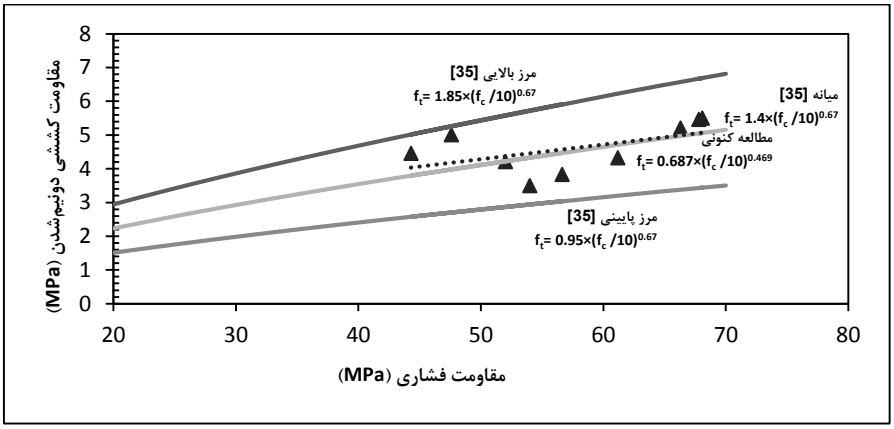
[3] Euro-International Committee for Concrete (CEB)

[3] International Federation for Pre-stressing (FIB)

[3] Parra et al.




شکل ۵- تغییرات مقاومت کششی دو نیم شدن در سن ۲۸ روزه نمونه‌های تحقیق



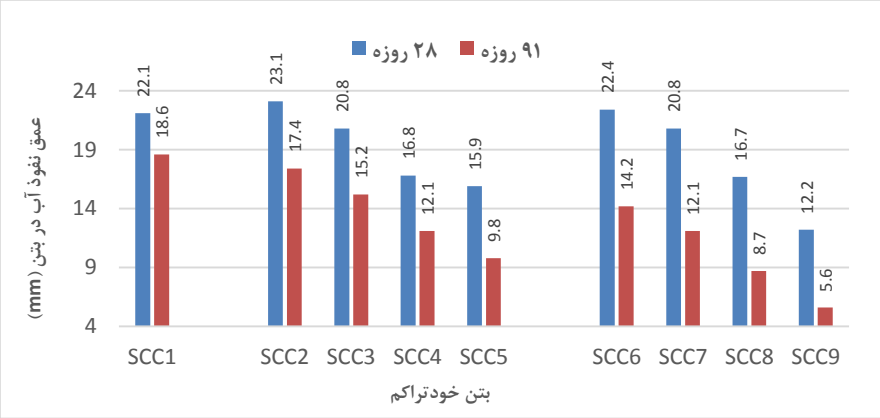

شکل ۶- رابطه بین مقاومت کششی دو نیم شدن و مقاومت فشاری در سن ۲۸ روزه نمونه‌های تحقیق

با جایگزینی ۲۰٪ متاکائولین به جای سیمان، ۲۷٪ و جایگزینی ۳۵٪ متاکائولین به جای پودر سنگ آهک ۵۷٪ مقاومت کششی دونیم‌شدن نسبت به نمونه مرجع افزایش یافته است. همان‌گونه که در شکل ۶ مشخص است، روند افزایش مقاومت کششی در بتن‌های حاوی متاکائولین با مقاومت فشاری، نسبت مستقیم دارد.

## ۴-۳- آزمایش تعیین عمق نفوذ آب

برای مشخص کردن میزان مقاومت بتن در برابر نفوذ آب، از آزمایش تعیین عمق نفوذ آب به‌صورت تحت فشار مطابق استاندارد EN-12390-8 استفاده شده است. نتایج حاصل از این آزمایش در سنین ۲۸ روزه و ۹۱ روزه در شکل ۷ نشان داده شده است.

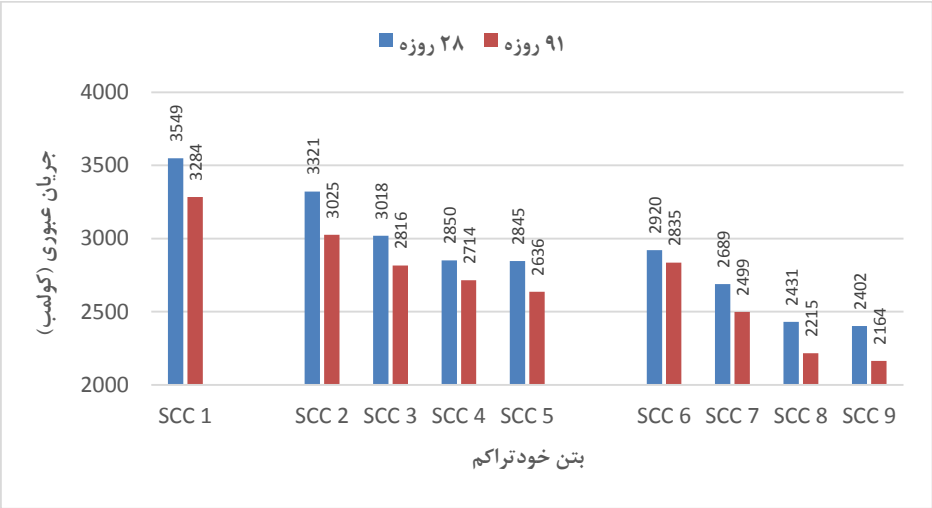
نتایج نشان می‌دهند که در سن ۲۸ روزه، در هر دو گروه ابتدا عمق نفوذ آب در بتن افزایش یافته ولی با افزایش درصد جایگزینی، عمق نفوذ آب کم‌تر شده است. در سنین بالاتر نفوذناپذیری بتن بهبود یافته به گونه‌ای که در سن ۹۱ روزه عمق نفوذ آب در همه درصدهای جایگزینی کم‌تر از مخلوط مرجع بوده است.




شکل ۷ – تغییرات عمق نفوذ آب در نمونه‌های تحقیق

### ۵-۳- آزمایش نفوذ تسریع‌شده یون کلراید

برای بررسی مقاومت بتن‌های خودتراکم در این تحقیق در برابر یون کلراید، آزمایش نفوذ تسریع‌شده یون کلراید مطابق با استاندارد ASTM C1202 [۳۰] در سنین ۲۸ و ۹۱ روزه بر روی نمونه‌های استوانه‌ای ۵×۱۰ cm انجام گردید. بر این اساس نمونه‌های استوانه‌ای ابتدا در مخزن خلأ قرار داده شده و به‌وسیله آب مقطر آزمایشگاهی اشباع شدند، سپس در دستگاه تعیین نفوذ تسریع‌شده یون کلراید گذاشته شدند و در حالی که نمونه بین محلول کلرید سدیم و هیدروکسید سدیم قرار دارد، اختلاف پتانسیل ۶ ولت از آن عبور داده می‌شود. مقدار جریان عبوری در مدت ۶ ساعت به‌عنوان شاخص تعیین مقاومت بتن در برابر نفوذ یون کلراید، در نظر گرفته می‌شود. برای انجام این آزمایش، از هر مخلوط در هر سن، دو نمونه ساخته شد و آزمایش شدند؛ میانگین مقاومت فشاری دو نمونه، به‌عنوان میزان نفوذپذیری تسریع‌شده یون کلراید در آن مخلوط در سن مورد نظر ثبت گردید. تغییرات نتایج میزان نفوذ تسریع‌شده یون کلراید در نمونه‌های ساخته‌شده در تحقیق در سنین مختلف در شکل ۸ نشان داده شده‌اند.




شکل ۸ – تغییرات نفوذپذیری تسریع شده یون کلراید در نمونه‌های تحقیق

## ۴- نتایج

در این تحقیق خواص رئولوژی و مکانیکی بتن خودتراکم حاوی متاکائولین بررسی شدند. بر این اساس ابتدا اقدام به ساخت بتن خودتراکم با استفاده از مصالح مرسوم به‌همراه پودر سنگ آهک با اندازه متوسط ذرات ۱۰۰ µm گردیده است. در مرحله بعد، متاکائولین با اندازه متوسط ذرات ۳۷ µm به‌عنوان پوزولان فعال به‌صورت جداگانه جایگزین بخشی از سیمان و جایگزین بخشی از پودر سنگ آهک گردیده است. نمونه‌های بتن خودتراکم ساخته شده، در حالات تازه و سخت شده و در سنین مختلف مورد آزمایش قرار گرفتند. نتایج کلیدی حاصل از تحقیق به‌شرح زیر هستند:

- متاکائولین یک پوزولان مناسب جهت جایگزینی بخشی از سیمان می‌باشد. این پوزولان علاوه بر بهبود خواص مکانیکی بتن، موجب افزایش دوام به واسطه کاهش عمق نفوذ آب و جریان برق عبوری در آن می‌گردد.
- افزایش متاکائولین منجر به افت خواص رئولوژی بتن می‌گردد. برای جبران این نقیصه لازم است درصد فوق روان‌کننده طرح افزایش یابد تا روانی مورد نظر به‌دست آمده و خواص خودتراکمی در محدوده مجاز قرار گیرند.
- افزودن پودر سنگ آهک منجر به افزایش چگالی تراکم و همین‌طور افزایش حجم خمیر و در نتیجه افزایش مقدار خمیر اضافی می‌گردد، که این عامل باعث افزایش لزجت خمیری و بهبود خواص خودتراکمی می‌شود. جایگزینی بخشی از پودر سنگ آهک با متاکائولین، موجب افزایش میزان مواد چسباننده و بهبود خواص خودتراکمی نسبت به حالتی که متاکائولین جایگزین سیمان گردیده، شده است.
- متاکائولین در هر دو حالت جایگزینی با سیمان و پودر سنگ، موجب افزایش مقاومت فشاری، مقاومت کششی دونیم‌شدن و کاهش عمق نفوذ آب و جریان عبوری گردیده است. در هر دو حالت از جایگزینی متاکائولین، ابتدا مقاومت فشاری اندکی کاهش داشت، ولی با افزایش درصد جایگزینی، مقاومت به‌طور چشم-گیری افزایش یافت.
- جایگزینی متاکائولین با ٪۲۰ وزن سیمان، منجر به کاهش ٪۱۶ در مقاومت فشاری، افزایش ٪۲۷ در مقاومت کششی و کاهش ٪۳۵ در عمق نفوذ آب و ٪۲۰ در نفوذ تسریع‌شده یون کلراید گردیده است.
- جایگزینی متاکائولین با ٪۳۵ پودر سنگ آهک، منجر به افزایش ٪۲۰ در مقاومت فشاری، افزایش ٪۵۷ در مقاومت کششی و کاهش ٪۷۰ در عمق نفوذ آب و ٪۳۵ در نفوذ تسریع‌شده یون کلراید گردیده است.

## مراجع

[1] Mawo NS, Onchiri RO, Shitote SM. Performance of self-compacting concrete made with hydraulic lime as filler. Journal of Civil Engineering and Construction Technology, 2017; 8(3): 20-25.
[2] Razavi A, Abdolzadeh P. Self-compacting concrete (SCC). 15th National Conference of Students of Civil Engineering; 2014; Urmia University.
[3] Okamura H, Ouchi M. Self-Compacting concrete. Journal of advanced concrete technology, 2003; 1(1): 5-15.
[4] Ahmad S, Hakeem I, Maslehuddin M. Development of UHPC Mixtures Utilizing Natural and Industrial Waste Materials as Partial Replacements of Silica Fume and Sand, Hindawi, The Scientific World Journal, 2014; 1(1): 25-32.
[5] ACI 237R-07
[6] Teja KR, Raghavarao EV, Satheesh D. Experimental Studies on Performance of Self Compacting Concrete (M30) Designed by Packing Density Concept with Polystyrene as Plastic Aggregate. International Journal of Engineering Science & Research Technology, 2015; 4(9): 704-715.
[7] Madandoust R, Mousavi SY. Fresh and hardened properties of self-compacting concrete containing meta-kaolin. Construction and Building Materials, 2012; 35(4): 752-760.
[8] Abbasi Rashtabadi M, Ranjbar MM, Mendandoust R. Investigation of the Effect of Glass Powder and Meta-kaolin on Self-Compacting Concrete Properties. Concrete Research. Tenth year. 2017: 2(1): 75-90.
[9] Ahmadi SA, Havaei G. The need to know more about self-compacting concrete and its effects on the economics of designs. 1st National Congress of Civil Engineering and Construction Project Evaluation. 2014; Gorgan.
[10] Ghodousi P, Ramezanianpour AA, Shekarchizadeh M, Tadin M, Pahizkar T, Shirzadi Javid AA, Raeis Qasemi AM. Self-compacting concrete. Road, Housing and Urban Development Research Center Publications. 2014; Tehran. Iran.

[11] Niewiadomski P, Hola J, Cwircen A. Study on properties of self-compacting concrete modified with nanoparticles. Civil and Mechanical Engineering. 2018; 18(3): 877-886.
[12] Ramezanianpour AA, Bahrami Jovein, H. Influence of meta-kaolin as supplementary cementing material on strength and durability of concretes. Construction and Building Materials, 2012; 30(3): 470-479.
[13] Cassagnabère F, Mouret M, Escadeillas G., Broilliard P, Bertrand A. Meta-kaolin, a solution for the precast industry to limit the clinker content in concrete. Mechanical aspects. Construction and Building Materials, 2010; 24(7): 1109-1118.
[14] Cyr M, Lawrence P, Ringot E. Efficiency of mineral admixtures in mortars: quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. Cement and Concrete Research, 2006; 36(2): 264-277.
[15] Benjeddou O, Soussia C, Jedidi M, Benali M. Experimental and theoretical study of the effect of the particle size of limestone fillers on the rheology of self-compacting concrete. Journal of Building Engineering, 2017; 10(1): 21-41.
[16] Güneyisi E, Gesoglu M, Karaoglu S, Mermerdas K. Permeability and shrinkage cracking of silica fume and metakaolin concretes. Construction and Building Materials, 2012; 34(1): 120-130.
[17] Beigi H, Doosti A, Shakerchizadeh M. Investigation of kaolin to Meta-kaolin conversion methods and mechanical properties and durability of concrete containing Meta-kaolin- A review of the technical literature. 9th National Iranian Concrete Conference; 2017; Road, Housing and Urban Development Research Center.
[18] Hassan AAA, Lachemi M, Hossain KMA, Effect of meta-kaolin on the rheology of self-consolidating concrete, in book: Design, Production and Placement of Self-Consolidating Concrete, 2010; 103-112.
[19] Vejmelkovaa E, Kepperta M, Grzeszczykb S, Skalin Skib BC. Properties of self-compacting concrete mixtures containing metakaolin and blast furnace slag, Construction and Building Materials, 2011; 25(4): 1325-1331.
[20] Gruber KA, Ramlochan T, Boddy A, Hooton RD, Thomas MDA. Increasing concrete durability with high-reactivity meta-kaolin, Cement and Concrete Composites, 2001; 23(6): 479-484.
[21] Badogiannis E, Tsivilis S. Exploitation of poor Greek kaolins durability of concrete, Cement and Concrete Composites, 2009; 31(2): 128-133.
[22] Poon CS, Azhar S, Anson M, Wong YL. Performance of meta-kaolin concrete at elevated temperatures. Cement & Concrete Composites, 2003; 25(1): 83-89.
[23] ASTM C1611–18. Standard test method for slump flow of self-consolidating concrete. Annual Book of ASTM Standard.
[24] BS EN 12350. 2009. Testing fresh concrete, (London: British Standards Institution)
[25] ASTM C1621–16. Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Cellular Plastics. Annual Book of ASTM Standard.
[26] BS EN 11044. Testing fresh self-compacting concrete-determination of confined flow ability in 'U-SHAPE BOX', (London: British Standards Institution)
[27] BS EN 12390. Testing hardened concrete, (London: British Standards Institution)
[28] CEB-FIB model code 1990. Committee Euro-International du Beton. Thomas Telford, 1993; London.
[29] Parra C, Valcuende M, Gomez F. Splitting tensile strength and modulus of elasticity of self-compacting concrete. Construction and Building Materials, 2011; 25(1): 201-207.
[30] ASTM C1202–19. Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration. Annual Book of ASTM Standard.

# Determination of the Properties of Self-compacting Concrete Containing Metakaolin as a Replacement for Cement and Limestone Powder

Seyed Fathollah Sajedi
Associate professor, Department of Civil Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran
Milad Orak
Ph.D. student, Department of Civil Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

## Abstract

Today, the tendency to use self-compacting concrete (SCC) is expanding due to its advantages. Manufacturing of SCC requires increasing the amount of cement used, which will result in the more environmental pollution due to the increased cement production, trying to use pozzolans to reduce cement consumption will be an essential step towards sustainable development. So, efforts to use pozzolans to reduce cement consumption will be an essential step towards sustainable development. Accordingly, in this study, by replacing a part of the cement and limestone powder with metakaolin as an active pozzolan, some properties of the produced concrete including rheology, mechanical and durability were evaluated. For this aim, metakaolin with 10%, 15%, 20%, 25% and 20%, 25%, 30%, 35% replaced the cement and limestone powder, respectively (without changing the cement content). The self-compacting properties of the concrete specimens were evaluated in the form of slump flow tests, L-box, U-box and J-ring, as well as mechanical properties including compressive and splitting tensile strength, and durability including water penetration depth and rapid chloride ion penetration (RCPT). The results present that the utility of metakaolin in the manufacturing of self-compacting concrete as an independent alternative to the part of cement and limestone powder has improved the mechanical properties of concrete, but has reduced its consistency. In order to solve this problem, it is necessary to increase the percentage of consumable superplasticizer used until it reaches the desired consistency level. Replacement of cement by 20% metakaolin reduced water permeability and RCPT by 35% and 20%, respectively, and replacing of the limestone powder by 35% metakaolin reduced water permeability and RCPT by 70% and 35%, respectively.

**Keywords**: Self-compacting concrete (SCC), Rheology, Mechanical properties, Durability, Metakaolin.

This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license: (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).