

بررسی استفاده از پیش ماده‌های مختلف بر ساخت ملات سیمان ژئوپلیمری با رویکرد مقاومت فشاری

سعید بزرگمهر نیا^۱، عرفان کمالی^۲، حمیدرضا اصغری^۳

۱- دکترای عمران - سازه، مدیر توسعه و تحقیق شرکت آپتوس ایران

۲- گروه مهندسی عمران، دانشکده مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرج، ایران

۳- گروه مهندسی عمران، دانشکده مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرج، ایران

hamidrezaasghari1375@yahoo.com

چکیده

پیشرفت‌های اخیر در زمینه تکنولوژی بتن به سمت ساخت بتن‌های دوستدار محیط زیست بوده و از آنجا که در فرایند تولید سیمان پرتلند، دی اکسید کربن زیادی تولید می شود، سیمان جدیدی تحت عنوان ژئوپلیمری، با داشتن امتیازاتی از جمله قیمت مناسب، تولید دی اکسید کربن کمتر و خواص مکانیکی مطلوب می تواند راهکار مناسبی باشد. در این تحقیق مقاومت فشاری سیمان ژئوپلیمری و امکان جایگزینی آن به جای سیمان پرتلند در بتن بررسی شده است. انتخاب پیش ماده مناسب از مهم ترین مراحل ساخت ژئوپلیمر است. در این مقاله به بررسی استحکام فشاری و عوامل تاثیر گذار بر آن در ملات ژئوپلیمری با انواع پیش ماده‌ها از جمله متاکائولن، خاکستر بادی، نانوسیلیس و سرباره کوره آهن گدازی پرداخته شده است. استحکام فشاری ملات‌های ژئوپلیمری پس از گذشت زمان ۳، ۷ و ۲۸ روز در دماهای عمل آوری مختلف بر پایه‌های خاکستر بادی، متاکائولن، سرباره کوره آهن گدازی در بازه ی بین ۲۵ الی ۶۲ مگا پاسکال قرار دارد که استحکام مناسبی در مقایسه با ملات ساخته شده‌ی سیمان پرتلند را نشان می دهد. همچنین با استفاده از مواد نانو سیلیس بروی سیمان ژئوپلیمری بر پایه متاکائولن و افزایش درصد وزنی آن از ۰ به ۶ درصد موجب افزایش قابل توجهی در استحکام فشاری تا حدود ۳۰ درصد شد. در آخر نیز امکان سنجی استفاده از این پیش ماده‌ها در کشور ایران بررسی شده است.

واژگان کلیدی: ملات ژئوپلیمری، متاکائولن، خاکستر بادی، سرباره کوره آهن گدازی، نانو سیلیس

۱. مقدمه

بتن یکی از پر کاربردترین مصالحی است که به طور گسترده در سراسر جهان استفاده می شود. سیمان پرتلند معمولی به عنوان مصالح اصلی در تولید بتن به کار برده می شود. تقاضای تولید بتن برای رفع نیاز توسعه تاسیسات زیرساختی روز به روز در حال افزایش است [۱]. با این حال ثابت شده است که تولید سیمان پرتلند معمولی نه تنها مقدار قابل توجهی از انرژی و منابع طبیعی را مصرف می کند بلکه مقداری نیز کربن دی اکسید پایدار در اتمسفر آزاد می کند [۲]. صنعت جهانی سیمان برای تولید یک تن مصالح سیمانی تقریباً یک تن CO_2 را به اتمسفر آزاد می کند. بنابراین این صنعت سالانه حدود ۲/۸ میلیارد تن گاز گلخانه‌ای تولید می کند که این مقدار بیش از ۷٪ گازهای گلخانه‌ای سالانه در سراسر جهان است. با این حال، فرایندهای تولید سیمان سنتی انرژی زیاد و مقدار زیادی از CO_2 را انتشار می دهند که استفاده از آن را به عنوان یک ماده سازگار با محیط زیست محدود می کند. پس ضروری است راه حلی که منجر به تولید بتن دوستدار محیط زیست می شود را پیدا کنیم [۱].

یکی از راه حل‌ها برای تولید بتن دوست دار محیط زیست جایگزینی سیمان ژئوپلیمر به جای سیمان پرتلند معمولی است [۳]. ژئوپلیمر ترکیبی از مصالح ژئولوژی طبیعی سیلیکا و آلومین با یک حلال قلیایی-سیلیکاتی بوده که در یک واکنش شیمیایی توسط پیوندهای پلیمری تشکیل می شود [۴]. این مواد برای اولین بار توسط محقق فرانسوی پروفیسور Davidovits در سال ۱۹۷۲ معرفی شدند [۵]. ژئوپلیمر در مقایسه با سیمان پرتلند دارای مزایای ذیل می باشد:

۱- هزینه تولید پایین: زیرا ژئوپلیمرها بر پایه مواد آلومینوسیلیکاتی هستند که هم به صورت طبیعی در پوسته زمین به فراوانی یافت می شوند و هم از طریق ضایعات صنایع دیگر تولید می شوند.

۲- مصرف کم انرژی در فرآیند تولید: زیرا ژئوپلیمرها در دمای بسیار پایین عمل آوری و سخت می شوند.

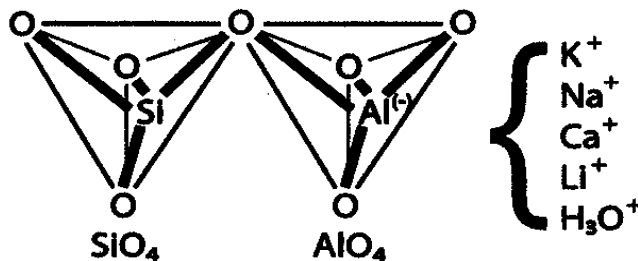
۳- ویژگی‌های زیست محیطی: (الف) تعدادی از ضایعات می توانند توسط ژئوپلیمریزاسیون به مواد ارزشمند تبدیل شوند، (ب) در پروسه تولید مواد ژئوپلیمری دفع گازهای گلخانه‌ای شدیداً کاهش می یابد، (ج) کامپوزیت‌های ژئوپلیمری CO_2 می توانند برای تثبیت زباله‌های رادیواکتیو و سمی به کار روند [۶]. خواص ژئوپلیمرها متأثر از عوامل مختلفی است که می توان آن‌ها را به طور کلی به ویژگی‌ها و نوع پیش ماده، ترکیب و نوع محلول قلیایی فعال کننده و شرایط کیورینگ ژئوپلیمرها تقسیم بندی کرد [۷ و ۸].

انتخاب پیش ماده مناسب از مهم ترین مراحل ساخت ژئوپلیمر است. در این مقاله ضمن بررسی استحکام فشاری و عوامل تاثیر گذار بر آن در ملات ژئوپلیمری با انواع پیش ماده‌ها از جمله خاکستر بادی، متاکائولین خالص و بار دیگر به همراه نانوسیلیس و سرباره کوره آهن گدازی، به امکان سنجی استفاده از این پیش ماده‌ها در کشور ایران نیز پرداخته شده است.

۲. ساخت ژئوپلیمر

واکنش ژئوپلیمریزاسیون، یک واکنش شیمیایی بین اکسیدهای آلومینوسیلیکات جامد و محلول‌های سیلیکات فلز قلیایی، در محیطی با قلیائیت بالا می باشد، که حاصل آن، یک ساختار پلیمری سه بعدی غیربلوری (آمورف) تا نیمه بلوری، شامل پیوندهای Si-O-Al می باشد. این واکنش گرمازا بوده و تحت فشار اتمسفر و در دماهای بین دمای اتاق تا کمتر از ۱۰۰ درجه سانتیگراد اتفاق می افتد [۹]. شبکه سیلیکو/آلومیناتی ژئوپلیمرها، شامل چهاروجهی‌های SiO_4 و AlO_4 است که بصورت متناوب با به اشتراک گذاشتن همه اکسیژن‌ها به هم متصل شده‌اند. یون‌های مثبت (NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{++} , Ba^{++})، در حفره‌های شبکه به منظور موازنه بار منفی Al^{3+} در کنوردیناسیون چهارتایی حضور دارند [۵]. برای توصیف ساختار ژئوپلیمرها، اصطلاح پلی سایالات^۱ بکار می رود (سایالات فرم کوتاه شده‌ای برای سیلیسیوم-اکسو-آلومینات می باشد). در شکل ۱، پیکربندی چهاروجهی سایالات نشان داده شده است.

1- Poly-Sialate



شکل ۱: پیکربندی چهاروجهی سایالات Si-O-Al-O، مفهوم یونی [۵]

پلی‌سایالات‌ها دارای فرمول تجربی زیر می‌باشند [۵]:



که در آن، "Z" برابر ۱، ۲، ۳ یا بیشتر است. M یک کاتیون تک ظرفیتی از قبیل پتاسیم یا سدیم است و "n" درجه پلی‌کندانسانسیون (درجه پلیمریزاسیون) می‌باشد. برای Z برابر با ۱، ۲ یا ۳، اصطلاحات پیشنهادی برای نامگذاری ژئوپلیمرهای ساخته شده، به ترتیب پلی‌سایالات، پلی‌سایالات-سیلوکسو و پلی‌سایالات دی‌سیلوکسو می‌باشند.

مکانیسم دقیق گیرش و سخت شدن ژئوپلیمر، هنوز بطور کامل شناسایی نشده است. با این حال، معمول‌ترین واکنش‌هایی که برای ژئوپلیمریزاسیون، در اکثر مقالات به آن‌ها اشاره شده است، شامل چهار مرحله زیر می‌باشند که البته با توجه به اینکه، این مراحل بطور همزمان پیش می‌روند، تشخیص دقیق آن‌ها غیرممکن می‌باشد. این مراحل عبارتند از [۱۰]:

- (۱) انحلال Si و Al موجود در مواد آلومینوسیلیکات جامد در محلول قلیایی قوی.
- (۲) تشکیل گونه‌های اولیگومرها (پیش ماده ژئوپلیمرها) که شامل پیوندهای از نوع Si-O-Si و یا Si-O-Al می‌باشند.
- (۳) پلی‌کندانسانسیون اولیگومرها برای تشکیل ساختار آلومینوسیلیکات سه بعدی (ساختار ژئوپلیمری).
- (۴) اتصال ذرات جامد واکنش نده و مصالح پرکننده به ساختار ژئوپلیمری و سخت شدن کل سیستم برای تشکیل ساختار پلیمری نهایی.

۳. پیش ماده و محلول فعال کننده قلیایی آن

بتن یا ملات ژئوپلیمر به تنهایی امکان ساخت ندارد و حتما باید از یک پیش ماده و محلول فعالسازی استفاده شود. انتخاب پیش ماده مناسب از مهم ترین مراحل ساخت بتن ژئوپلیمر است. متاکائولن، سرباره کوره آهن گدازی، خاکستر بادی و نانو سیلیس از انواع پیش ماده ها است. انتخاب روش فعال سازی، با توجه به انتخاب پیش ماده صورت می گیرد. محلول فعال کننده برای انحلال پیش ماده عمل می کند و به پیش ماده اجازه می دهد تا به عنوان یک ماده پلیمری غیر آلی باز ساخته شود. [۶].

۳-۱. متاکائولن

متاکائولن شرکت خاک چینی ایران که از کلسینه شدن کائولن در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۵ ساعت به دست آمده است. دارای خواص مکانیکی مناسبی از جمله واکنش پذیری بالا می باشد که در ترکیب محصولات سیمانی و بتنی به کار می رود به عنوان ماده آلومینا سیلیکاتی جهت ساخت سیمان ژئوپلیمری استفاده شده است. مشخصات این خاک در جدول ۱ به صورت ترکیب شیمیایی و در جدول ۲ به صورت مینرالی آمده است. محلول فعال

کننده قلیایی مورد استفاده جهت ایجاد شبکه ژئوپلیمر یک محلول دو ترکیبی شامل محلول هیدروکسید سدیم (NaOH) به همراه سیلیکات سدیم (Na₂SiO₃) می باشد. همچنین از نسبت های محلول دو ترکیبی شامل نسبت مولی 0.9 - 0.6 Na₂O/SiO₂ و نسبت مولی 1 Na₂O/Al₂O₃ استفاده شده است که نقش بسیار مهمی را بر خصوصیات شیمیایی و مکانیکی بتن ژئوپلیمر دارد. [۱۱].

جدول ۱ - آنالیز شیمیایی مواد اولیه (درصد وزنی) [۱۱]

LOI	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	آنالیز شیمیایی
۷	۰/۲	۰/۲	۰/۲۵	۲-۳	۰/۰۴	۰/۵	۱۵/۵	۷۳/۵	ZK1

جدول ۲ - آنالیز معدنی مواد اولیه (درصد وزنی) [۱۱]

مواد اولیه	کائولینیت	کلسیت	سیلیس آزاد	سایر
ZK1	۳۵	۴/۵	۵۶	۴/۵

۲-۳. سرباره کوره آهن گدازی

سرباره کوره آهن گدازی (GGBS^۲) از کارخانه فولادسازی و نیروگاه برق جمع آوری شده است. سرباره اغلب شامل ذرات هم اندازه ماسه است. اجزای اصلی سرباره، دی اکسید سیلیسیم (سیلیکا)، آلومینیوم و کلسیم هستند. الگوهای (XRD^۳) نشان می دهد که سرباره دارای یک فاز شیشه ای با برخی از ترکیبات سیلیس است. خواص فیزیکی مواد اولیه در جدول ۳ ذکر شده است. ترکیبات شیمیایی سرباره با استفاده از (XRF^۴) مورد تجزیه قرار گرفت که در جدول ۴ خلاصه شده است.

سدیم هیدروکسید (NaOH) با خلوص ۹۸ درصد به عنوان فعال کننده قلیایی مورد استفاده قرار گرفت. محلول NaOH با غلظت مورد نظر در مولارته (M) قبل از ۲۴ ساعت از مصرف آن برای اطمینان از انحلال مناسب تهیه شد و به طور کامل گرمای هیدراتاسیون آن از بین برده شد. محلول NaOH به میزان ۵۰ میلی لیتر در غلظت های مختلف استفاده شد. [۱۲].

جدول ۳ - خواص فیزیکی منبع سرباره [۱۲]

ویژگی	رنگ	شکل	متوسط اندازه دانه	وزن مخصوص	سطح ویژه
مقدار	سفید	دانه ای	۳/۷۱ (μm)	۲/۹۴	۲۲/۷۳ (m ² /g)

2- ground granulated blast-furnace slag
3- X-ray diffraction
4-X-ray fluorescence

جدول ۴- ترکیبات شیمیایی منبع مواد (درصد وزنی) [۱۲]

ترکیبات	LOI	SO ₃	TiO ₂	MnO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	K ₂ O	SiO ₂	AL ₂ O ₃	MgO
مقدار	۱/۸۱	۱/۴	۱/۰۴	۰/۱۴	۰/۰۸۸	۰/۶	۳۷/۲	-	۱/۰۴	۳۱	۱۸	۹/۷

۳-۳. خاکستر بادی

خاکستر بادی استفاده شده از نوع کلاس F انتخاب شده است این فاکتور در صنعت از پودر ذغال سنگ سوخته به دست می آید. خاکستر بادی کلسینه شده و معمولاً شیشه‌ای با مقداری کریستال‌های مولایت هماتیت و کوآرتز بوده است. ریزدانه‌گی یا عیار خاکستر بادی ۸۹ درصد و از الک مش ۴۵ میلیمتر گذرانده شده‌اند. ترکیب شیمیایی مشکله آلومیناسیلیکات به وسیله فلورانس اشعه‌ی X تعیین شده است و در جدول ۵ داده شده است. فعال ساز قلیایی برای این پیش ماده شامل سیلیکات قلیایی و محلول هیدروکسید می‌باشد که در این ترکیب نسبت ۱/۲ را دارد. منابع سیلیکات قلیایی از درجه ی D محلول سیلیکات سدیم (Na₂SiO₃) بود که به وسیله PQ استرالیا تولید شده با شدت خلوص ۱/۳۵ و نسبت ضریب Ms برابر با ۲ (SiO₂=29.4% و Na₂O=14.7) (Ms=SiO₂/Na₂O) جایی که محلول هیدروکسید مورد نیاز برای فعال سازی به شدت ۷ مولار پولک‌های هیدروکسید پتاسیم (KOH) با درجه خلوص ۹۰ درصد و چند قطره آب تهیه شده است [۱۳].

جدول ۵ - ترکیب شیمیایی (درصد وزنی) [۱۳]

ترکیبات	AL ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	BaO	MnO	SiO	SO ₃	ZrO ₂	LOI
مقدار	۲۷	۴۸.۸	۶.۲	۱۰.۲	۰.۸۵	۱.۴	۰.۳۷	۱.۲	۱.۳	۰.۱۹	۰.۱۵	۰.۱۶	۰.۲۲	-	۱.۷

۳-۴. نانوسیلیس

پودر نانوسیلیس مورد استفاده با اندازه ذرات حدود ۱۴ نانومتر در این تحقیق ماده‌ی آمورف است. برخی از ویژگی‌های آن در جدول ۶ آورده شده است. از قرص NaOH با خلوص ۹۸ درصد و محلول سیلیکات سدیم به عنوان مواد قلیایی مورد نیاز استفاده شد. ترکیب شیمیایی سیلیکات سدیم مصرفی در جدول ۷ قابل مشاهده است. از آب مقطر نیز برای تامین آب مورد نیاز در آزمایشات استفاده گردید [۱۴].

جدول ۶- مشخصات محلول سیلیکات سدیم مصرفی [۱۴]

مقدار	٪ ۸/۲	٪ ۲۷	٪ ۶۴/۸	۱/۳۴۶ g/ml	٪ ≤ ۰/۰۰۵	٪ ≤ ۰/۰۰۵
ویژگی	Na ₂ O	SiO ₂	H ₂ O	چگالی (در ۲۰°C)	Fe (آهن)	فلزات سنگین (مانند Pb)

جدول ۷- برخی از ویژگی های نانو سیلیس [۱۴]

مقدار	۲۰۰ ± ۲۵	۳/۸- ۴/۵	≤ ۰/۰۵	٪ ≥ ۹۹/۸	٪ ≤ ۰/۲	٪ ≤ ۲/۵
ویژگی	سطح ویژه (m ² /g)	pH	مانده روی الک ۴۵ μm (%)	SiO ₂	کربن	LOI

۴. عملیات فعال سازی قلیایی

برای انجام واکنش پلیمراسیون، محلول های فعال کننده قلیایی به آرامی و پیوسته بر روی پیش ماده ها ریخته شد. عملیات همزدن با همزن های مکانیکی آنقدر ادامه پیدا کرد تا یک ماده خمیری کاملاً همگن به دست آمد. زمان مناسب هم زدن محلول قلیایی با پیش ماده های متاکائولن حداقل ۳ دقیقه با مخلوط کن، خاکستر بادی ۵ دقیقه مخلوط دستی و ۱۰ دقیقه با مخلوط کن، سرباره به مدت ۱۵ دقیقه در یک همزن مغناطیسی با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه و ترکیب نانو متاکائولن ابتدا به مدت ۴ ساعت به صورت خشک توسط جارمیل به صورت دستی مخلوط سپس ۳۰ دقیقه با همزن می باشد. در نهایت ژلی به دست می آمد که با گذشت زمان مرتباً سخت تر شد و ویسکوزیته آن افزایش یافت. مخلوط همگن به دست آمده قبل از اینکه سفت شود، در قالب هایی با ابعاد مناسب برای عملیات کیورینگ و سپس تست استحکام فشاری ریخته شد. [۱۱-۱۴].

۵. نتایج و بحث

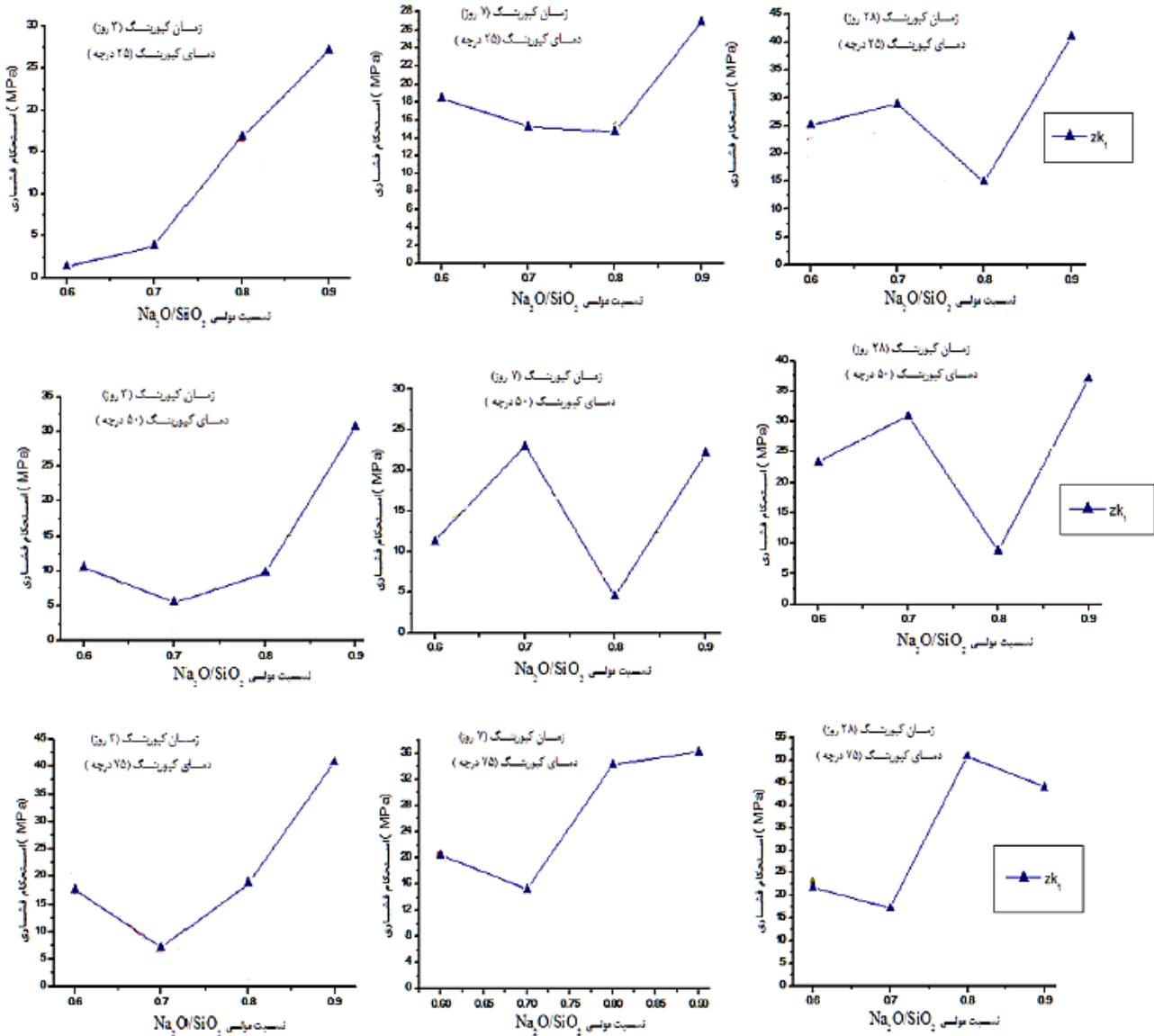
در این تحقیق متغیرهای تاثیر گذار بر روی استحکام فشاری در پیش ماده های مختلف جمع آوری شده است که از جمله، می توان به موارد زیر اشاره کرد:

۵-۱. تاثیر نسبت مولی Na₂O/SiO₂، زمان کیورینگ و دمای کیورینگ بر روی استحکام فشاری ملات ژئوپلیمری با پیش ماده

متاکائولن

همانطور که از شکل ۲ مشخص است با افزایش زمان کیورینگ از ۳ به ۲۸ روز، استحکام نمونه ها افزایش پیدا می کند. نمونه های با زمان کیورینگ ۲۸ روز دارای بیشترین مقدار استحکام فشاری می باشند. در زمان های مختلف کیورینگ نیز نمونه های ساخته شده با نسبت مولی ۰/۹ دارای بیشترین استحکام می باشند. به طور کلی با افزایش نسبت مولی Na₂O/SiO₂، شدت قلیایی بودن محیط افزایش پیدا کرده و به تبع بایستی حلالیت متاکائولن درون محلول قلیایی افزایش پیدا کند که باعث افزایش و بهبود استحکام فشاری خواهد شد ولی از طرف دیگر یک عامل منفی نیز وجود دارد که با عامل اولیه تقابل داشته و مانع افزایش و گسترش استحکام خواهد شد. با افزایش نسبت مولی Na₂O/SiO₂ مقداری از عامل های Na₂O واکنش نکرده و در شبکه ژئوپلیمری باقی خواهد ماند که مانع گسترش شبکه ژئوپلیمری شده و اتصالات شبکه ی ضعیف ایجاد خواهد کرد و منجر به کاهش

استحکام نمونه‌های ژئوپلیمری خواهد شد. فرآیند کیورینگ در دمای بالاتر باعث افزایش سرعت فرآیند ژئوپلیمریزاسیون و افزایش استحکام فشاری خواهد شد ولی لازم به ذکر است که انجام بیش از حد فرآیند کیورینگ در دماهای بالاتر و یا زمان‌های بیشتر نه تنها باعث افزایش استحکام نشده بلکه استحکام فشاری را کاهش خواهد داد. زیرا موجب هیدراسیون فازهای ژلی و یا حتی تشکیل فازهای کریستالی زئولیتی خواهد شد [۱۱].



شکل ۲: استحکام فشاری نمونه‌های ژئوپلیمری با نسبت مولی مختلف $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ فعال کننده قلیایی در دماهای کیورینگ ۲۵ و ۵۰ و ۷۵ درجه سانتی گراد و زمان کیورینگ ۲، ۷، ۲۸ روزه [۱۱]

نتایج استحکام فشاری نمونه‌های ژئوپلیمری در زمان‌های کیورینگ مختلف حاکی از آن است استفاده از خاک ZK1 و محلول فعال کننده قلیایی با نسبت مولی $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ برابر ۰٫۹ باعث تشکیل نمونه‌هایی با بیشترین استحکام فشاری خواهد شد. انجام فرآیند کیورینگ در دماهای بالاتر (۵۰ درجه سانتی گراد) نسبت به دمای محیط باعث افزایش استحکام فشاری نمونه‌های ژئوپلیمری شده است که به دلیل انجام فرآیند ژئوپلیمراسیون به طور کامل تر می باشد. البته لازم به ذکر است که انجام عملیات حرارتی و افزایش دمای کیورینگ، استحکام بعضی نمونه‌ها را کاهش داده است که به نظر می رسد به دلیل تبخیر سریع آب موجود در نمونه‌های ژئوپلیمری و انجام ناقص فرایند ژئوپلیمراسیون در این نمونه‌ها باشد. در جدول ۸ استحکام فشاری نمونه‌های ژئوپلیمری در زمان کیورینگ ۳ و ۷ و ۲۸ روز و در سه دمای کیورینگ برای نمونه‌های خمیری حاوی متاکائولن ZK1 در مقایسه با استحکام سیمان پرتلند آورده شده است [۱۱].

جدول ۸ - استحکام ۳ و ۷ و ۲۸ روزه خمیر ژئوپلیمری در مقایسه با سیمان های پرتلند [۱۱]

نوع خمیر	۳ روزه	۷ روزه	۲۸ روزه
ZK1 ۰/۸ - ۷۵	۱۸	۳۴	۵۱
ZK1 ۰/۹ - ۵۰	۱۵	۲۲	۳۷
ZK1 ۰/۶ - ۲۵	۱۳	۱۸	۲۵
سیمان پرتلند ۱-۴۲۵	-	۱۰	۲۵
سیمان پرتلند ۱-۵۲۵	۱۰	-	۳۵

۲-۵. تاثیر خلل و فرج و نسبت مواد جامد به مایعات بر روی استحکام فشاری ملات ژئوپلیمری با پیش ماده خاکستر بادی در معرض دمای بالا

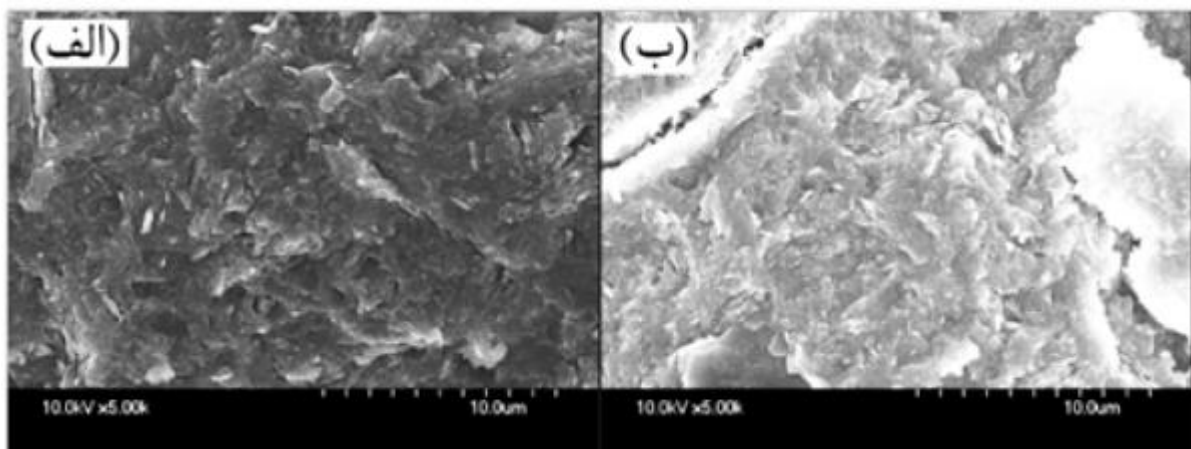
در این مطالعه از نسبت جامد به مایع ۰/۳ در خمیر ژئوپلیمر بر پایه خاکستر بادی استفاده شده است زیرا در خیلی از آزمایش های انجام شده، این نسبت استحکام مطلوب، بهینه و نیز کارایی مناسبی را نیز فراهم می آورد. وقتی نسبت جامد به مایع متجاوز این مقدار شد، کارایی خمیر کاهش یافته که این امر سبب بروز مشکلاتی در فشردگی و کاهش استحکام شد.

استحکام فشاری مکعب‌های ژئوپلیمری از روش Mohr و Federhaff و روش های تست AG با سرعت بارگذاری ۰/۲ مگاپاسکال بر دقیقه اندازه گیری شد. نمونه‌ها بعد از ریخته گری برای ۳ روز مورد آزمایش قرار گرفتند و نتایج استحکام قبل و بعد از قرار گرفتن در معرض افزایش دما برای خمیر ژئوپلیمرها در جدول ۹ درج شده است. در جدول ۹، ژئوپلیمر خاکستر بادی بعد از قرار گیری در معرض افزایش دما استحکامش به میزان ۶ درصد افزایش یافت. به نظر می رسد دلیل این امر، این باشد که درجه ی زیترینگ در دمای بالا رخ می دهد و ذرات خاکستر بادی که کروی شکل هستند به یک دیگر چسبیده و مانع تبخیر آب و طبع کم شدن نسبت جامد به مایع می شوند همچنین میزان خلل و فرج کم این پیش ماده نسبت به پیش ماده‌های دیگر نیز علتی دیگر بر این امر است.

ساختار ژئوپلیمر خاکستر بادی و میزان خلل و فرج آن به ترتیب در شکل ۳ و جدول ۱۰ نمایش داده شده است [۱۳].

جدول ۹ - نتایج استحکام خمیر ژئوپلیمر [۱۳]

نوع نمونه ها	استحکام فشاری (MPA)	
	بدون دما	در معرض دما
خاکستر بادی	۵۹	۶۲/۸



شکل ۳- عکس های ژئوپلیمر خاکستر بادی قبل و بعد از قرار گرفتن در معرض حرارت

(الف) قبل از قرار گرفتن در معرض حرارت (ب) پس از قرار گرفتن در معرض حرارت [۱۳]

جدول ۱۰- درصد اندازه حفرات بر اساس طبقه بندی IUPAC [۱۳]

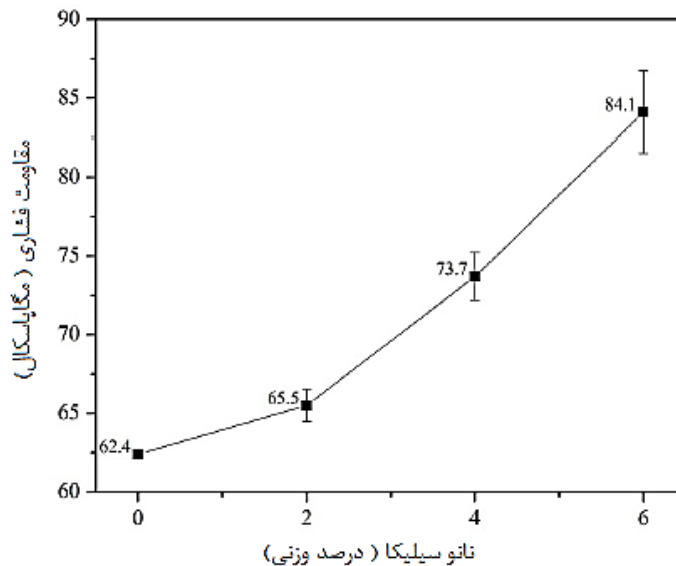
طبقه بندی منافذ و شعاع	ملاط ژئوپلیمری با پایه خاکستر بادی	
سن نمونه	۳ روز	۱ سال
کل منافذ	۲۱/۷	۱۵/۴
منافذ ریز کوچک تر از ۱/۲۵ نانومتر	۱۹/۳	۲۴/۶
منافذ ریز بین ۱/۲۵ تا ۲۵ نانومتر	۷۴/۷	۷۱/۳
منافذ ریز بین ۲۵ تا ۵۰۰۰ نانومتر	۳/۲	۲/۶
منافذ ناشی از هوا یا ترک ها بین ۵۰۰۰ تا ۵۰۰۰۰ نانومتر	۲/۸	۱/۵

۳-۵. اثر افزودن نانو سیلیس بر روی استحکام فشاری ملات ژئوپلیمری بر پایه متاکوئولن

در این قسمت از ترکیب بهینه ملات ژئوپلیمری که در تحقیقات گذشته به دست آمده است استفاده کردیم و برای مطالعه دقیق اثر نانو سیلیس بر روی استحکام فشاری، این شرایط ثابت نگه داشته شده است. بدین منظور نمونه‌های ژئوپلیمری با فرمولاسیون ارائه شده در جدول ۱۱ حاوی ۲، ۴ و ۶ درصد وزنی نانو سیلیس طبق توضیحات ارائه شده در عملیات فعال سازی ساخته شد. سپس استحکام فشاری نمونه‌ها اندازه گیری شد. نتایج این آزمون بر حسب درصد وزنی نانو سیلیس در شکل ۴ قابل مشاهده است. با تغییر درصد وزنی نانو سیلیس از صفر تا ۶ درصد، استحکام فشاری روند صعودی داشته و با افزایش درصد وزنی نانو سیلیس افزایش قابل توجهی داشتند به طوری که استحکام فشاری از $62/4 \text{ Mpa}$ به $84/1 \text{ Mpa}$ افزایش پیدا کرده است. علت این امر را می توان به حضور نانو سیلیس به عنوان یک منبع تامین کننده Si مورد نیاز جهت تشکیل چند بارهای ژئوپلیمر، به علت هم آمورف بودن و هم نانو بودن ذرات باعث می شود تا واکنش پذیری و انحلال ماده اولیه بهتر صورت گیرد (تسریع و تسهیل مرحله اول فرآیند ژئوپلیمره شدن). به تبع آن Si حل شده در سیستم افزایش می یابد و در نتیجه چند بارهای دارای پیوند Si-O-Si که دارای قدرت بیشتری نسبت به پیوندهای موجود هستند، افزایش می یابد و باعث افزایش استحکام نمونه‌های ژئوپلیمر می شوند به عبارت دیگر استفاده از سیلیس آمورف و با اندازه ذرات در مقیاس نانو باعث یکنواختی بیشتر سیستم به دلیل واکنش پذیری بیشتر و عدم وجود ذرات واکنش نکرده باقی مانده از مواد اولیه در بدنه است. [۴].

جدول ۱۱ - شرایط کیورینگ و ترکیب نمونه های ژئوپلیمری [۱۴]

کد نمونه	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	دمای کیورینگ (oC)	زمان کیورینگ (ساعت)	نانو سیلیس (wt%)
GP0N	۲/۹۰	۰/۲۰	۱۳/۷۵	۶۷	۲۴	۰
GP2N	۲/۹۰	۰/۲۰	۱۳/۷۵	۶۷	۲۴	۲
GP4N	۲/۹۰	۰/۲۰	۱۳/۷۵	۶۷	۲۴	۴
GP6N	۲/۹۰	۰/۲۰	۱۳/۷۵	۶۷	۲۴	۶

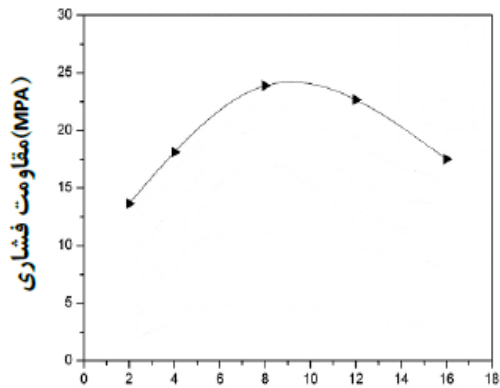


شکل ۴- استحکام فشاری نمونه ای ژئوپلیمری بر حسب درصد وزنی سیلیس استفاده شده [۱۴]

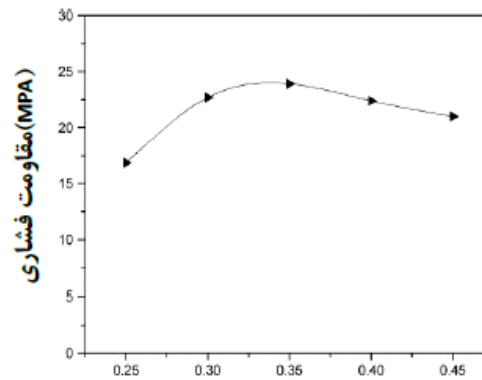
۴-۵. تاثیر غلظت ماده قلیایی (NaOH)، نسبت محلول به جامد و زمان کیورینگ بر روی استحکام فشاری ملات ژئوپلیمر با پیش

ماده سرباره کوره آهن گدازی

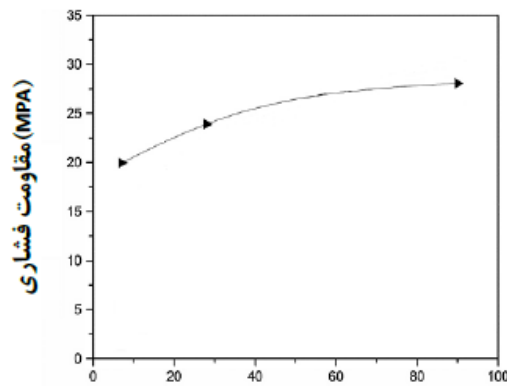
همان طور که در شکل ۵ مشخص است از مقادیر مختلف غلظت NaOH استفاده شده است. در این حالت نسبت مایع به جامد ۰٫۳۵ ثابت است. با توجه به شکل می توان نتیجه گرفت که با افزایش غلظت NaOH تا ۸ مولار (M) استحکام فشاری تا حد زیادی افزایش یافته و بعد از آن کاهش یافته است. به این دلیل است که در غلظت ۸ مولار NaOH، غلظت یون Al^{+3} و Si^{+4} اشباع شده است که فرآیند پلی کندانسینون (درجه پلیمریزاسیون) را افزایش می دهد. در غلظت بالاتر از ۸، اشباع شدن آلومینو سیلیکات ممکن است کاهش یا تقریباً ثابت بماند این امر باعث کاهش نسبت سیلیکون به سدیم در ماتریکس می شود که منجر به بروز فرایند پلی کندانسینون می شود و از این رو مقاومت آن کاهش می یابد. با مشاهده در شکل با نسبت مایع به جامد ۰٫۳۵ حداکثر استحکام فشاری بدست آمده است. به این دلیل است که کمبود محلول قلیایی در ماتریس باعث انحلال نادرست جامدات می شود، بدین ترتیب در نسبت های کمتر محلول به جامد واکنش هیدرولیز ضعیف رخ می دهد. همین طور در نسبت های بالاتر محلول به جامد، کاهش قدرت فشاری به علت عدم دسترسی کافی آلومینو سیلیکات و افزایش حفره در ماتریس به علت اضافه شدن آب در مخلوط مشاهده می شود. [۱۲].



غلظت سدیوم هیدروکسید (M)



نسبت محلول به جامد (ml/g)



زمان عمل آوری (روز)

شکل ۵- استحکام ملات‌های ژئوپلیمری با تغییر پارامترهای مختلف [۱۲]

نمونه‌ها با غلظت ۸ مولار و نسبت بهینه ۰٫۳۵ ساخته و تحت عمل آوری قرار گرفتند. رشد مقاومت در شکل نمایش داده شده است که هر چه زمان عمل آوری افزایش پیدا می‌کند استحکام فشاری نیز افزایش می‌یابد. به طور کلی افزایش میزان سرباره کوره آهن‌گدازی تاثیر قابل توجهی در افزایش مقاومت ملات‌های ژئوپلیمری دارد. [۱۲].

۶. نتیجه‌گیری

در این پژوهش به بررسی امکان تهیه سیمان ژئوپلیمری از طیف وسیعی از خاک‌های آلومینوسیلیکاتی از جمله خاکستر بادی، متاکائولن و سرباره کوره آهن‌گدازی پرداخته شد. معیار این تحقیق رسیدن به استحکام فشاری مناسب با بررسی عوامل موثر بر آن می‌باشد تا بتوان سیمان ژئوپلیمری با پایه‌های مختلف را جایگزین سیمان پرتلند معمولی کرد. با توجه به مشکلات زیست محیطی و نتایج بدست آمده در تحقیق، سیمان ژئوپلیمری می‌تواند جایگزینی مناسب به جای سیمان پرتلند معمولی در آینده باشد.

استحکام فشاری ملات‌های ژئوپلیمری پس از گذشت زمان ۳، ۷ و ۲۸ روز در دماهای عمل آوری مختلف بر پایه‌های خاکستر بادی، متاکائولن، سرباره کوره آهن گدازی در بازه ی بین ۲۵ الی ۶۲ مگا پاسکال قرار دارد که استحکام مناسبی در مقایسه با سیمان پرتلند را نشان می دهد همچنین با استفاده از مواد نانو سیلیس بروی سیمان ژئوپلیمری بر پایه متاکائولن و افزایش درصد وزنی آن از ۰ به ۶ درصد استحکام فشاری از ۶۲،۴ به ۸۴،۱ مگاپاسکال رسید که استحکام بالایی می باشد و می توان آن را در رده بتن پرمقاومت قرار داد.

امکان استفاده از پیش ماده‌های مختلف در ایران نیز در این پژوهش مورد مطالعه قرار گرفت. به دلیل اینکه کشور ایران دارای رتبه اول در به اختیار داشتن منابع گاز طبیعی است اکثر نیروگاه‌ها از این سوخت بهره می برند و استفاده از ذغال سنگ که ماده سازنده خاکستربادی است در ایران کم می باشد. لذا ساخت ملات ژئوپلیمری با پیش ماده خاکستر بادی در کشور ایران مناسب نیست.

مواد خام ورودی در تولید متاکائولن، رس کائولن است که به طور سنتی در تولید چینی به کار می رود و تعدادی از کارخانه‌ها در ایران این ماده را تولید می کنند. بنابراین می تواند به عنوان پیش ماده ای در دسترس، ارزان و مناسب برای ساخت ملات ژئوپلیمری در ایران باشد.

سرباره کوره آهن گدازی محصولی مصنوعی و جانبی کارخانجات ذوب آهن است، که به هنگام جداسازی آهن در کوره‌های آهن گدازی از ناخالصی‌های موجود در سنگ آهن به وجود می‌آید و به وفور در ایران تولید می شود لذا پیش ماده ای مناسب در ایران است.

همچنین با پیشرفت‌های اخیر فناوری نانو در کشور در سال ۲۰۱۷ و نتیجه استحکام فشاری سیمان ژئوپلیمری با پیش ماده فعال کننده، نانو سیلیس را می توان دلیل مناسبی برای استفاده از این مواد دانست اما باید از نظر اقتصادی بررسی شود.

۷. تقدیر و تشکر:

نویسندگان از حمایت‌ها و کمک‌های شرکت آپتوس ایران در انجام بهتر این تحقیق تقدیر و تشکر فراوان دارند.

۸. مراجع:

- [1] Malhotra V. M., 2000. Introduction: Sustainable Development and Concrete technology, ACI Concrete Journal, pp.1147-1165.
- [2] Sumajouw D.M., Hardjito D Wallah S.E., Rangan B.V., 2006. Fly ash based Geopolymer Concrete: Study of Slender Reinforced Columns, Advances in geopolymer science and technology, pp. 3124-3130.
- [3] Davidovits J., 1998. "Chemistry of Geopolymeric systems, Terminology, Geopolymer" 99 International conference, France, pp. 3077-3085.
- [4] J. Davidovits, "Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials", Journal of Thermal Analysis, Vol. 37, pp. 1633-1656, 1991.
- [5] J. Davidovits, "Geopolymer Chemistry and Application", Institut Geopolymere, France, 2008.
- [6] J. Danidovits, "Properties of Geopolymer Cements", 1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine, pp. 131-149, 1994.
- [7] C. A. Rees, J. L. Provis, G. C. Lukey, and J. S. J. Van Deventer, "In situ ATRFTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation," Langmuir, vol. 23, no. 17, pp. 9076-9082, 2007.
- [8] N. Granizo, A. Palomo, and A. Fernandez-Jiménez, "Effect of temperature and alkaline concentration on metakaolin leaching kinetics," Ceram. Int., vol. 40, no. 7, Part A, pp. 8975-8985, Aug. 2014.

- [9] Xu H., and Van Deventer J.S.J., "The Geopolymerisation of Natural Alumino-Silicate", *Proceeding of Second International Conference "GÉOPOLYMÈRE '99", Saint-Quentin, France, pp. ۴۳-۶۴, (1999).*
- [10] Thakur R.N. and Ghosh S., "Effect of Mix Composition on Compressive Strength and Microstructure of Fly-Ash Based Geopolymer Composites", *ARPN J. of Engineering and Applied Sciences, Vol. 4, pp. 68-74, (2009).*
- [۱۱] اسدی، م.، نقی زاده، ر.، نعمتی، ع.، اسدی، ب. (۱۳۹۲). "سنتر و بررسی خواص مکانیکی و ریز ساختاری سیمان ژئوپلیمری دارای مواد سیلیس بالا". فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۷، شماره ۳، ۱-۹.
- [12] Subhashree Samantasinghar, Suresh Prasad Singh, *Effect of synthesis parameters on compressive strength of fly ash-slag blended geopolymer, Construction and Building Materials, Volume 170, 2018, Pages 225-234.*
- [13] Daniel L.Y. Kong, Jay G. Sanjayan, Kwesi Sagoe-Crentsil, "Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures" *Cement and Concrete Research, Volume 37, Issue 124, Pages 1583-1589, 2007.*
- [۱۴] قنبری، م.، هادیان، ع.، نوربخش، ا. (۱۳۹۶). "اثر افزودن نانوسیلیس بر خواص ژئوپلیمرهای پایه متاکائولن". علم و مهندسی سرامیک، دوره ۶، شماره ۱، ۱-۱۱.



دهمین کنفرانس ملی بتن
۱۵ و ۱۶ مهر ماه ۱۳۹۷
مرکز تحقیقات راه، مسکن و شهرسازی



The feasibility of using different precursors on the construction of a geopolymer mortar with a compressive strength approach

Saeed Bozorgmehrnia, Erfan Kamli, Hamidreza Asghari

Abstract:

Recent developments in the field of concrete technology have led to the creation of environmentally friendly concrete, and since there is a lot of carbon dioxide produced in the Portland cement production process, a new cement called geo-polymer cement, with advantages such as cheaper price, less polluting and proper mechanical properties, can be a good solution. In this research, the compressive strength of geo-polymer cement and the possibility of replacing it instead of Portland cement in concrete have been investigated. Choosing the appropriate precursor is one of the most important stages in the construction of geo-polymer mortars. In this paper, the compressive strength and factors affecting it in a geo-polymer mortar with a variety of precursors such as metakaolin, fly ash, nano silica and granulated blast furnace slag have been investigated. Compressive strength of geo-polymer mortars after 3, 7 and 28 days at various treatment temperatures is based on fly ash, metakaolin, slag in the range of 25 to 62 MPa, which has a good strength compared to the mortar made Portland cement shows. Also, using nano silica materials on geo-polymer mortars with metakaolin base, increasing its percentage by weight from 0 to 6% increased the compressive strength by about 30%. Finally, the feasibility of using these precursors in Iran has been investigated.

Key Words: geopolymer mortar, metakaolin, fly ash, ground granulated blast-furnace slag, nano silica