

## اثر افزودن نانو سیلیس بر خواص ژئوپلیمرهای پایه متاکائولن

محمد قنبری<sup>۱\*</sup>، علی محمد هادیان<sup>۱</sup>، امیرعباس نوربخش<sup>۲</sup><sup>۱</sup> دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه تهران<sup>۲</sup> گروه سرامیک، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا، اصفهان

\* ghanbari.m@alumni.ut.ac.ir

## اطلاعات مقاله:

دریافت: ۳ اردیبهشت ۱۳۹۶

پذیرش: ۲۲ مرداد ۱۳۹۶

## کلید واژه:

ژئوپلیمرهای پایه متاکائولن، نانو سیلیس، خواص مکانیکی، خواص ساختاری و ریزساختاری

## چکیده:

در سال‌های اخیر ژئوپلیمرها به دلیل خواص و پتانسیل‌های کاربردی‌شان در مواد مقاوم در برابر آتش، عایق حرارتی، مواد ساختمانی، سیمان و بتن و غیره مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. نانو سیلیس یکی از موادی است که می‌تواند خواص مکانیکی، ریزساختاری و ساختاری ژئوپلیمرها را تغییر دهد. در این پژوهش از نانو سیلیس در مقادیر ۰، ۲، ۴ و ۶ درصد وزنی برای ساخت نمونه‌های ژئوپلیمری پایه متاکائولن استفاده شد. سپس خواص مکانیکی نمونه‌ها نظیر استحکام فشاری و خمشی اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که با افزایش درصد نانو سیلیس از ۰ تا ۶ درصد وزنی استحکام فشاری نمونه‌ها از  $62/4 \text{ MPa}$  به  $81/1 \text{ MPa}$  و استحکام خمشی آن‌ها از  $13/4 \text{ MPa}$  به  $24/2 \text{ MPa}$  افزایش پیدا می‌کند. همچنین اثر نانو سیلیس بر خواص ساختاری و ریزساختاری ژئوپلیمرهای پایه متاکائولن با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس، طیف جذب اشعه مادون قرمز و تصاویر میکروسکوپی مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر ریزساختاری نشان دادند که با افزایش درصد نانو سیلیس نمونه‌ها از یکنواختی بهتری برخوردارند.

## ۱- مقدمه

پتانسیل استفاده صنعتی و تجاری از سیمان‌های آلومینوسیلیکاتی فعال سازی شده توسط قلیا، که با نام ژئوپلیمرها شناخته می‌شوند، به منظور یافتن جایگزینی برای سیمان‌های پرتلند معمولی با هدف کاهش انتشار گازهای گل‌خانه‌ای بالا در چند دهه اخیر بسیار افزایش یافته است. از آنجا که مکانیزم‌های کنترل کننده تشکیل ژئوپلیمرها، و فعال سازی قلیایی به طور کلی، هنوز به خوبی شناخته نشده

است جهت توسعه و مقبولیت تکنولوژی ژئوپلیمرها، انجام تحقیقات بیش‌تر بر روی مکانیزم‌های ژئوپلیمر شدن ضروری به نظر می‌رسد [۱]. ژئوپلیمرها موادی آمرف هستند و پس از گیرش از شبکه‌های سه بعدی شامل تترادرهای  $\text{SiO}_4$  و  $\text{AlO}_4$  که توسط عنصر اکسیژن به هم متصل هستند، تشکیل می‌گردند [۲]. فرآیند ژئوپلیمر شدن شامل انحلال یک ماده آلومینوسیلیکاتی، تشکیل ژل و در نهایت گیرش و تبدیل به یک بدنه سخت است [۳]. صنایع تولید سیمان انتشار حدود ۷ درصد از کل گاز  $\text{CO}_2$  موجود در



[۲۱, ۲۲]. در تحقیق حاضر سعی شده است اثر استفاده از پودر نانو سیلیس به عنوان تامین کننده بخشی از  $\text{SiO}_2$  بر خواص مکانیکی نمونه‌های ژئوپلیمری پایه متاکائولن بررسی شود. همچنین با استفاده از روش‌های شناسایی پراش اشعه ایکس، طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز و تصاویر میکروسکوپی به مطالعات ساختاری و ریزساختاری نیز پرداخته شده است.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد

در این تحقیق، متاکائولن مورد نیاز از کلسینه کردن کائولن محصول شرکت آرمان سرام در دمای  $750^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت بدست آمد. جدول ۱ ترکیب شیمیایی متاکائولن را که توسط طیف سنجی اشعه ایکس (XRF) بدست آمده است، را نشان می‌دهد. از قرص  $\text{NaOH}$  با خلوص ۹۸ درصد و محلول سیلیکات سدیم هر دو محصول شرکت مرک آلمان بعنوان مواد قلیایی مورد نیاز استفاده شد. ترکیب شیمیایی سیلیکات سدیم مصرفی در جدول ۲ قابل مشاهده است. از آب مقطر نیز برای تامین آب مورد نیاز در آزمایشات استفاده گردید.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی پودر متاکائولن

اجزاء	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{MnO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	S	L.O.I
درصد وزنی	۵۳/۶۸	۴۲/۶۸	۰/۳۴	۰/۱۲	۰/۰۲	۰/۱۲	۰/۰۸	۱/۳۹۵	۰/۰۹	۰/۰۲۰	۰/۰۱۱	۱/۳۲

جهان را به خود اختصاص می‌دهد [۴, ۵]. کاهش ۸۰ درصدی گاز  $\text{CO}_2$  ورودی به جو زمین در تولید ژئوپلیمرها در مقایسه با تولید سیمان پرتلند معمولی، باعث شده است که این مواد مورد توجه زیاد محققین و دوستداران محیط زیست قرار گیرد [۶]. خواص ژئوپلیمرها متأثر از عوامل مختلفی است که می‌توان آن‌ها را به طور کلی به ویژگی‌ها و نوع مواد اولیه، ترکیب و نوع محلول قلیایی فعال کننده و شرایط کیورینگ ژئوپلیمرها تقسیم‌بندی کرد [۷, ۸].

در تحقیقات انجام شده توسط ژو و دوتتر [۹]، اثر نوع ماده منع آلومینوسیلیکاتی اولیه بر خواص ژئوپلیمرها بررسی شده است. مهمترین متغیر مربوط به ماده آلومینوسیلیکاتی نسبت مولی  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  است. تحقیقات نشان داده است که با افزایش یا کاهش بیش از حد این نسبت مولی، ژئوپلیمرها خواص مطلوبی را از خود نشان نمی‌دهند. بنابراین این نسبت دارای حد بهینه است [۱۰, ۱۱]. همچنین در مطالعات دیگری اثر محلول قلیایی فعال کننده [۱۲-۱۴]، دما و زمان کیورینگ [۱۵-۱۷] و نقش آب مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۸-۲۰].

امروزه استفاده از تکنولوژی نانو در صنایع نقش مهمی را ایفا می‌کند. مطالعات اخیر نشان داده است که ذرات نانو مانند نانو سیلیس‌ها دارای نسبت سطح به حجم بالا بوده که واکنش‌پذیری شیمیایی را می‌تواند افزایش دهد. تاکنون مطالعات معدودی در رابطه با اثر اضافه کردن نانو ذرات به بدنه‌های ژئوپلیمری جهت بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی آن‌ها انجام شده است. در حالی که در رابطه با اثر افزودن نانو سیلیس به بتن و ژئوپلیمرها جهت بهبود کارپذیری، افزایش استحکام و طول عمر تحقیقات متعددی صورت گرفته است



## ۲-۲- ساخت نمونه‌های ژئوپلیمری

شرایط نمونه شاهد که در جدول ۴ آورده شده است، ترکیب نمونه بهینه‌ای است که در تحقیقات گذشته بدست آمده است [۱۰]. برای مطالعه دقیق اثر نانو سیلیس بر خواص نمونه‌های ژئوپلیمری این شرایط ثابت نگه داشته شد. بدین منظور نمونه‌های ژئوپلیمری با فرمولاسیون نمونه شاهد حاوی ۲، ۴ و ۶ درصد وزنی نانو سیلیس ساخته شد. جهت توزیع یکنواخت نانو سیلیس در نمونه‌های ژئوپلیمری ابتدا نانو سیلیس با متاکائولن به صورت خشک توسط جار میل به مدت ۴ ساعت مخلوط شد. محلول قلیایی با استفاده از آب مقطر، محلول سیلیکات سدیم و قرص‌های سدیم هیدروکسید با انجام محاسبات مطابق با فرمولاسیون بدست آمد. خمیر ژئوپلیمری از افزودن تدریجی محلول سیلیکات قلیایی به مخلوط نانو سیلیس و متاکائولن آماده شده و مخلوط سازی تا یکنواختی کامل آن ادامه پیدا کرد. زمان مخلوط‌سازی حدود ۳۰ دقیقه بود. خمیر ژئوپلیمری در قالب‌های استوانه‌ای پلی اتیلنی ریخته شدند و چندین دقیقه به منظور خروج حباب‌های هوا مورد لرزش قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها در دمای تعیین شده طبق جدول ۴، به مدت ۲۴ ساعت کیور شدند. در حین فرآیند کیورینگ با بستن درب قالب از خروج آب موجود در نمونه‌ها حین ژئوپلیمر شدن جلوگیری شد.

## جدول ۲- مشخصات محلول سیلیکات سدیم مصرفی

مقدار	ویژگی
٪۸/۲	Na <sub>2</sub> O
٪۲۷	SiO <sub>2</sub>
٪۶۴/۸	H <sub>2</sub> O
۱/۳۴۶ g/ml	چگالی (در ۲۰°C)
٪≤۰/۱۰۰۵	Fe (آهن)
٪≤۰/۱۰۰۵	فلزات سنگین (مانند pb)

پودر نانو سیلیس مورد استفاده با اندازه ذرات حدود ۱۴ نانومتر در این تحقیق که ماده‌ای آمرف است، محصول شرکت Henan Xunyu Chemical چین بوده، که برخی از ویژگی‌های آن در جدول ۳ آورده شده است.

## جدول ۳- برخی از ویژگی‌های نانو سیلیس

مقدار	ویژگی
۲۰۰±۲۵	سطح ویژه (m <sup>2</sup> /g)
۴/۵-۳/۸	pH
≤۰/۰۵	مانده روی الک ۴۵μm (%)
ترکیب شیمیایی (wt. %)	
≥۹۹/۸	SiO <sub>2</sub>
≤۰/۲	کربن
≤۲/۵	L.O.I

## جدول ۴- شرایط کیورینگ و ترکیب نمونه‌های ژئوپلیمری

کد نمونه	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	دمای کیورینگ (°C)	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



## ۲-۳- آنالیزها و آزمون‌های انجام شده بر روی نمونه‌های ژئوپلیمری

الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های ژئوپلیمری توسط دستگاه Philips-PW3170 با اشعه  $\text{CuK}\alpha$  و سرعت اسکن  $2^\circ/\text{min}$  در محدوده زوایای  $2\theta$  بین  $10^\circ - 90^\circ$  درجه ثبت شد.

از آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز برای بررسی پیوندهای موجود در نمونه‌ها و انجام فرآیند ژئوپلیمره شدن استفاده شد. در این تحقیق از دستگاه Shimadzu S8400 در محدوده عدد موج  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  استفاده گردید.

استحکام فشاری نمونه‌ها مطابق با استاندارد ASTM C-39 انجام شد. نمونه‌ها استوانه‌ای بوده و نسبت ارتفاع به قطر نمونه‌ها  $1:2$  (ارتفاع =  $30$  میلی‌متر، قطر =  $15$  میلی‌متر) بود.

استحکام خمشی نمونه‌ها به روش سه نقطه‌ای بر اساس استاندارد ASTM C-1161 اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها به ابعاد  $45*4*3$  میلی‌متر بود. فاصله تکیه‌گاه‌ها برابر با  $40$  میلی‌متر طبق استاندارد تنظیم گردید.

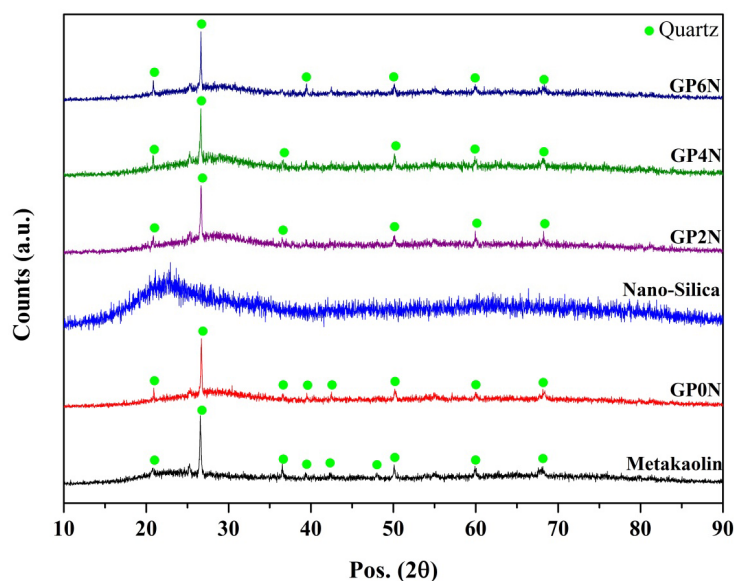
تصاویر ریزساختاری به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی Cam Scan 2300 توسط الکترون‌های ثانویه تهیه شد. این تصاویر از سطح شکست نمونه‌ها گرفته شد. به منظور جلوگیری از شارژ الکترونی، سطح نمونه‌ها با یک لایه نازک طلا پوشش داده شد.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- بررسی پراش اشعه ایکس

در شکل ۱ پراش اشعه ایکس متاکائولن اولیه، نانو سیلیس و نمونه‌های ژئوپلیمری آورده شده است. همانطور که انتظار

می‌رفت پراش اشعه ایکس پودر نانو سیلیس فاقد هرگونه پیک بوده و این پودر کاملاً آمرف است. در تمام الگوهای پراش اشعه ایکس متاکائولن و نمونه‌های ژئوپلیمری پیک‌های کوارتز دیده می‌شود که معمولاً این ماده به عنوان ناخالصی جزئی در پراش اشعه ایکس ژئوپلیمرهای پایه متاکائولن دیده می‌شود [۱۰]. همچنین تپه ای بودن الگوهای پراش نشانگر آمرف بودن نمونه‌ها است. این تپه پهن در متاکائولن در موقعیت  $2\theta$  حدود  $18-28$  درجه به حدود  $20-38$  درجه در نمونه ژئوپلیمری GPON انتقال یافته‌است، که نشانگر تشکیل الیگومرها و تولید ژئوپلیمرهاست [۶]. مقایسه پراش اشعه ایکس نمونه شاهد و نمونه‌هایی که در ساخت آن‌ها از نانوسیلیس استفاده شده است، نشان می‌دهد که طبق انتظار بدلیل درصد کم نانو سیلیس تغییرات محسوسی در نتایج اشعه ایکس وجود ندارد. ولی می‌توان گفت به صورت جزئی بعضی از پیک‌های کریستالی کوارتز یا از بین رفته یا شدت آن‌ها کاهش پیدا کرده است. حضور ماده‌ای کاملاً آمرف و دارای اندازه ذرات نانو به عنوان یکی از منابع تامین کننده  $\text{SiO}_2$  در نمونه‌های ژئوپلیمری به طور بدیهی به علت سطح ویژه بالاتر و واکنش پذیری بیشتر، باعث افزایش انحلال در محلول قلیایی می‌شود. به تبع آن بدلیل افزایش حل شدن سیلیس باعث پیشرفت ژئوپلیمریزاسیون با تشکیل الیگومرهای ژئوپلیمر خواهد شد. از طرف دیگر انتظار می‌رود بدلیل حذف بخشی از کوارتز موجود در ماده اولیه بدلیل جایگزینی با نانو سیلیس از شدت پیک‌های کریستالین کوارتز در پراش اشعه ایکس نمونه‌ها کاهش یابد که تا حدودی در شکل ۱ مشهود است.

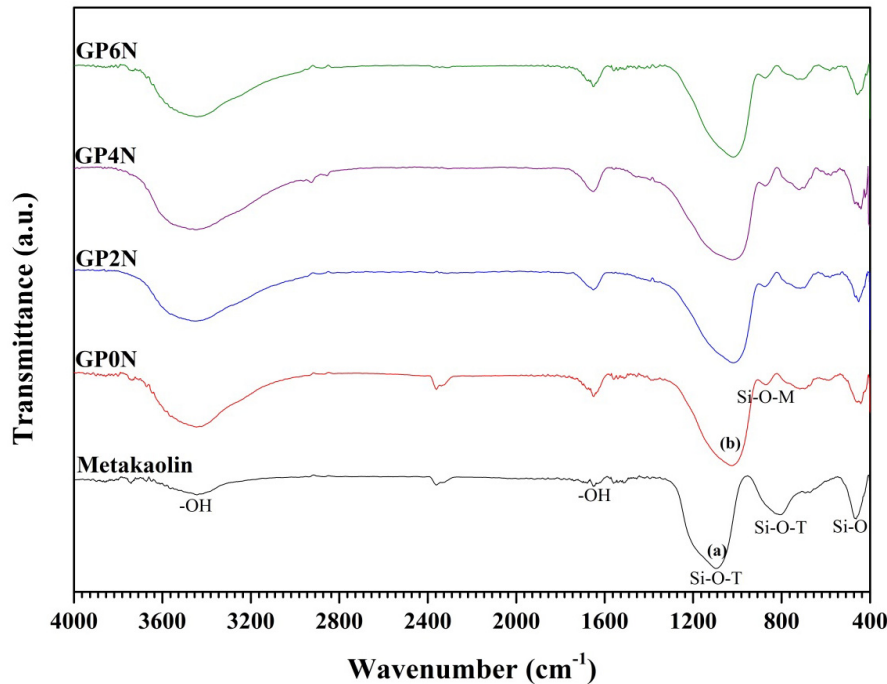
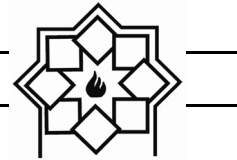


شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس متاکائولن، نانو سیلیس و نمونه‌های ژئوپلیمری.

$\text{SiO}_4$  توسط تتراهدرال‌های  $\text{AlO}_4$ ، و در نتیجه تغییر محیط شیمیایی پیوندهای Si-O به صورت موضعی و کاهش انرژی پیوندهای Si-O-T نسبت داد [۲]. پهن بودن این باند دلالت بر بی‌نظمی موجود در شبکه Si-O-Al دارد. افزودن آب جهت انجام فرآیند ژئوپلیمره شدن، باعث افزایش شدت باند  $3450 \text{ cm}^{-1}$  و همچنین ایجاد باند  $1650 \text{ cm}^{-1}$  که به ترتیب ناشی از ارتعاشات کششی و خمشی گروه‌های O-H است، می‌شود. باند ارتعاش کششی متقارن پیوندهای Si-O-T در  $804 \text{ cm}^{-1}$  در نمونه‌های ژئوپلیمری با چندین باند ضعیف‌تر در محدوده  $600-800 \text{ cm}^{-1}$  جایگزین شده که می‌تواند نشان دهنده به هم ریختگی محیط اطراف اتم‌های آلومینیوم در اثر فرآیند انحلال و پلیمریزاسیون باشد. در نمونه‌های ژئوپلیمری یک پیک در عدد موج حدود  $870 \text{ cm}^{-1}$  نمایان می‌شود که این پیک وجود ارتعاش‌های نامتقارن کششی باند Si-O-M (M می‌تواند Na یا K باشد) را نشان می‌دهد [۲۴].

### ۳-۲- آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز

طیف مربوط به جذب اشعه مادون قرمز متاکائولن و نمونه‌های ژئوپلیمری در شکل ۲ آورده شده است. در طیف جذب اشعه مادون قرمز متاکائولن، باند‌های موجود در محدوده‌های  $462 \text{ cm}^{-1}$ ،  $804 \text{ cm}^{-1}$  و  $1097 \text{ cm}^{-1}$ ، به ترتیب ناشی از ارتعاش خمشی پیوندهای Si-O، ارتعاشات متقارن کششی پیوندهای Si-O-T و ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-T (T می‌تواند Si یا Al باشد) است [۲۳]. پیک باند اصلی در مواد آلومینوسیلیکاتی آمرف، از حدود عدد موج  $1097 \text{ cm}^{-1}$  (a) در متاکائولن به حدود عدد موج  $1000 \text{ cm}^{-1}$  (b) در نمونه GP0N انتقال یافته است، که این نشانگر تشکیل ساختاری جدید و متفاوت از ساختار متاکائولن است که الگوی‌های پراش ایکس نیز این موضوع را تأیید کرد [۲]. انتقال این باند به عدد موج‌های پایین‌تر را می‌توان به جایگزینی میزان قابل توجهی از تتراهدرال‌های



شکل ۲- طیف جذب اشعه مادون قرمز متاکائولن و نمونه‌های ژئوپلیمری.

خمشی روند صعودی از خود نشان داده و با افزایش درصد وزنی نانو سیلیس افزایش قابل توجهی داشتند، به طوری که استحکام فشاری از  $62/4$  MPa به  $84/1$  MPa و استحکام خمشی از  $13/4$  MPa به  $24/2$  MPa افزایش پیدا کرده‌است. این روند افزایشی در دو نمودار به گونه‌ای است که می‌توان پیش‌بینی کرد، که با افزایش درصد وزنی نانو سیلیس به مقادیر بالاتر از ۶ درصد وزنی نیز افزایش استحکام ادامه یابد. شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مربوط به سطح شکست نمونه‌های حاوی نانو سیلیس و نمونه شاهد بدون نانو سیلیس است. طبق مطالعات انجام شده فرآیند ژئوپلیمره شدن شامل ۴ مرحله است که به صورت همزمان رخ می‌دهد. این ۴ مرحله به طور خلاصه عبارت است از: انحلال Si و Al از ماده آلومینوسیلیکاتی در محلول آبی قلیایی قوی، تشکیل چندپارهای Si-O-Si و

این تغییرات نیز در نمونه‌های ژئوپلیمری که در آن‌ها از نانو سیلیس استفاده شده است نیز دیده می‌شود که در مجموع نشان دهنده تشکیل ژئوپلیمر، پیوندهای مربوطه و انجام فرایند ژئوپلیمریزاسیون می‌باشد. در طیف جذب اشعه مادون قرمز این نمونه‌ها با نمونه شاهد تفاوت خاصی مشاهده نشد که علت آن‌ها هم به طور بدیهی یکسان بودن پیوندها به علت یکی بودن ماهیت نمونه‌ها است.

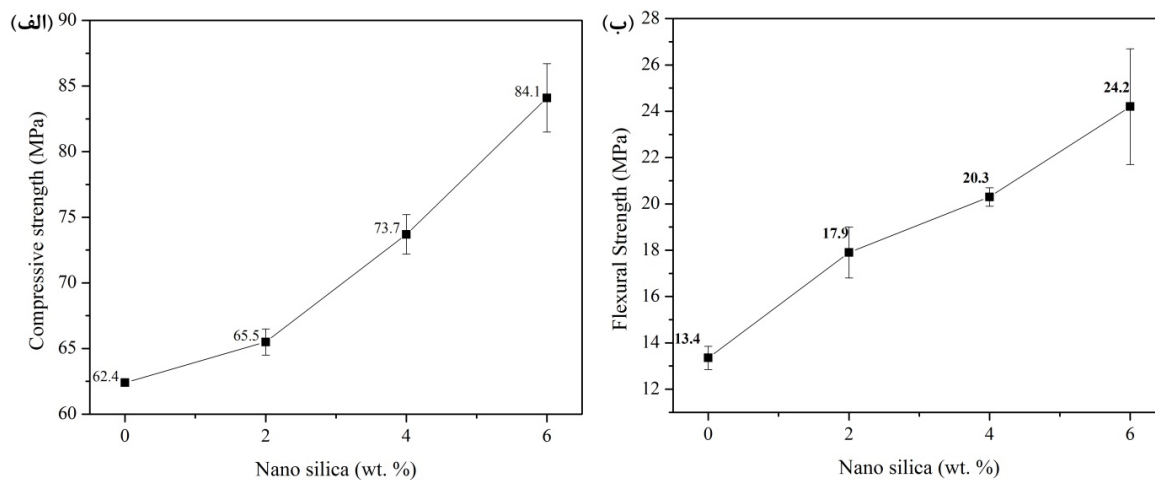
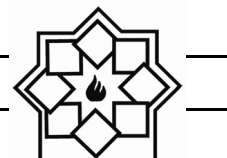
### ۳-۳- خواص مکانیکی و بررسی ریزساختاری

استحکام فشاری و خمشی نمونه‌های شاهد و حاوی نانوسیلیس به روش‌های توضیح داده شده، اندازه‌گیری شد. نتایج این دو آزمون بر حسب درصد وزنی نانو سیلیس در شکل ۳ قابل مشاهده است. با تغییر درصد وزنی نانو سیلیس از صفر تا ۶ درصد، هم استحکام فشاری و هم استحکام

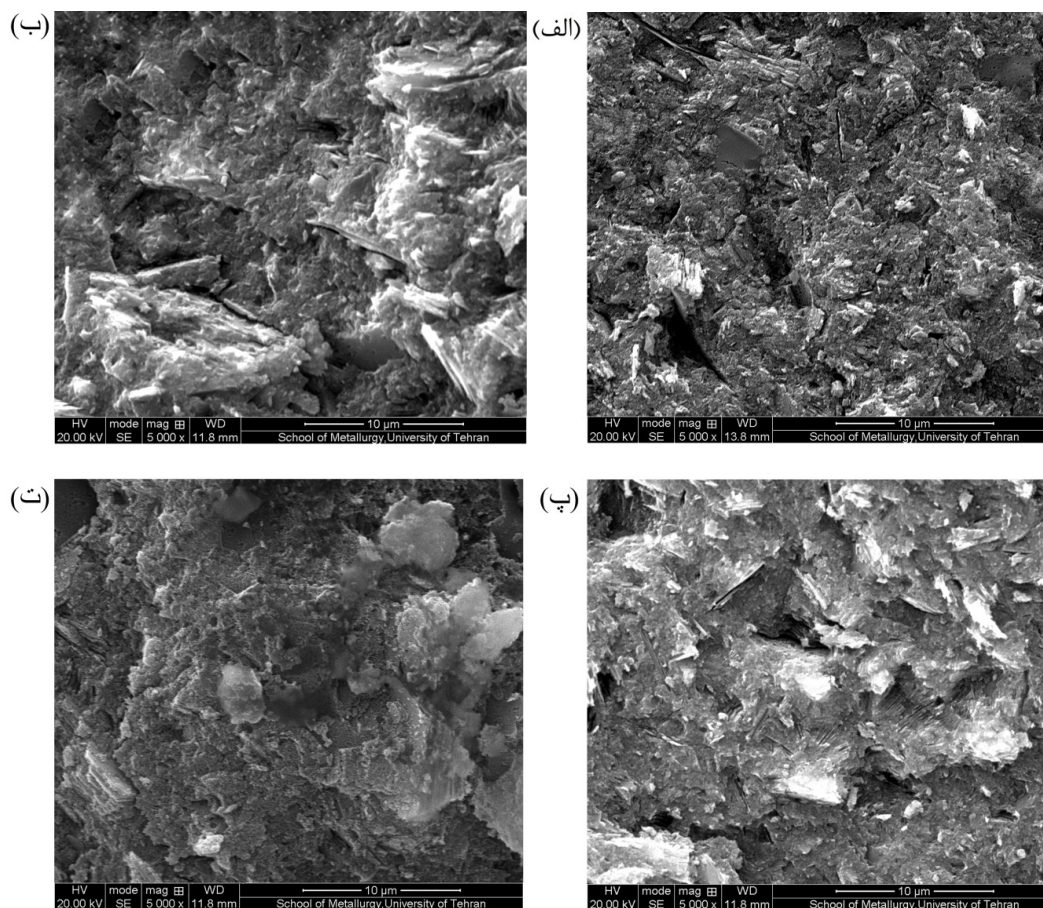


Al-O-Si در فاز آبی، پلیمریزاسیون تراکمی چندپارها برای ایجاد ساختار سه بعدی آلومینوسیلیکاتی و اتصال ذرات جامد در ساختار ژئوپلیمری و گیرش کل سیستم به صورت ساختار پلیمری نهایی [۹, ۲۵, ۲۶]. حضور نانو سیلیس به عنوان یک منبع تامین کننده Si مورد نیاز جهت تشکیل چندپارهای ژئوپلیمر، به علت هم آمرف بودن و هم نانو بودن ذرات باعث می شود تا واکنش پذیری و انحلال ماده اولیه بهتر صورت گیرد (تسریع و تسهیل مرحله اول فرایند ژئوپلیمره شدن). به تبع آن Si حل شده در سیستم افزایش یابد و در نتیجه چندپارهای دارای پیوند Si-O-Si، که دارای قدرت بیش تری نسبت به بقیه پیوندهای موجود هستند، افزایش یابد و باعث افزایش استحکام نمونه های ژئوپلیمری شوند. به عبارت دیگر استفاده از سیلیس آمرف و با اندازه ذرات در مقیاس نانو باعث یکنواختی بیش تر سیستم بدلیل واکنش پذیری بیشتر و عدم وجود ذرات واکنش نکرده باقی مانده از مواد اولیه در بدنه می شود. به طور بدیهی حضور ذرات واکنش نکرده در بدنه نهایی باعث از بین رفتن یکنواختی ریزساختار شده و اتصال ضعیف در فصل مشترک بین این ذرات و زمینه به علت همجنس نبودن، محلی برای تمرکز تنش و به تبع آن باعث افت استحکام خواهد شد. همانطور که در شکل مشاهده می شود بدنه ژئوپلیمری حاوی ۶ درصد نانو سیلیس (شکل ۴- ت) تقریباً از یکنواختی و انسجام بهتری، نسبت به نمونه های دیگر برخوردار است و موضوع ذکر شده را تایید می کند.

در مجموع تحقیقات مشابه خاطر [۲۷, ۲۸]، آداک و همکاران [۲۹] و همچنین اسیدی و همکاران [۳۰] در چندین کار متفاوت نشان دادند که افزودن نانو سیلیس باعث بهبود خواص ژئوپلیمرها می شود که این امر نتایج بدست آمده این پژوهش را تایید می کند. تفاوتی که در نتایج بدست آمده با نتایج تحقیقات مشابه قابل توجه است، این است که در این گزارشات استحکام فشاری تا اضافه شدن درصد وزنی ویژه ای (کمتر از ۶ درصد وزنی) افزایش داشته و پس از آن با افزایش درصد وزنی نانو سیلیس استحکام فشاری نمونه های ژئوپلیمری کاهش پیدا می کند. محققین دلیل این امر را آگلومره شدن و عدم توزیع مناسب ذرات نانو سیلیس دانستند که باعث شده که آمورف بودن ساختار ژئوپلیمرها کاهش یافته و یکنواختی ریز ساختار ژئوپلیمرها از بین برود. همانطور که گفته شد در تحقیق گذشته [۱۰] نشان داده شد که باید میزان حضور  $\text{SiO}_2$  متناسب با میزان محیط قلیایی سیستم باشد. به عبارت دیگر مقدار بهینه ای برای نسبت های مولی  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  بدست آمد و بیان شد که اگر مقدار  $\text{SiO}_2$  در سیستم از حدی بالاتر رود سیستم اشباع شده و باعث باقی ماندن ماده اولیه و عدم انحلال آن می شود. بنابراین علت آگلومره شدن را می توان به این موضوع مربوط دانست که در این پژوهش به علت عدم تغییر نسبت های بهینه بدست آمده و وجود تناسب بین مواد اولیه جامد و محلول قلیلی انحلال به خوبی صورت گرفته و باعث جلوگیری از افت استحکام شده است.



شکل ۳- استحکام نمونه‌های ژئوپلیمری بر حسب درصد وزنی نانو سیلیس استفاده شده:  
(الف) استحکام فشاری (ب) استحکام خمشی.



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های: (الف) GP0N، (ب) GP2N، (پ) GP4N، و (ت) GP6N.





- characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: Sodium polysialate polymers,” *Int. J. Inorg. Mater.*, vol. 2, pp. 309–317, 2000.
- [3] E. Alvarez-Ayuso, X. Querol, F. Plana, A. Alastuey, N. Moreno, M. Izquierdo, O. Font, T. Moreno, S. Diez, E. V??zquez, and M. Barra, “Environmental, physical and structural characterisation of geopolymers synthesised from coal (co-)combustion fly ashes,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 154, no. 1–3, pp. 175–183, 2008.
- [4] F. U. A. Shaikh, “Review of mechanical properties of short fibre reinforced geopolymer composites,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 43, pp. 37–49, 2013.
- [5] Djwantoro Hardjito, Steenie E Wallah, Dody M.J. Sumajouw, and B.V Rangan, “Factors Influencing the Compressive Strength of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete,” *Civ. Eng. Dimens.*, vol. 6, no. 2, pp. 88–93, 2004.
- [6] J. Davidovits, *Geopolymer□: chemistry and applications*, 2nd ed. Saint-Quentin: Institute geopolymers, 2008.
- [7] C. A. Rees, J. L. Provis, G. C. Lukey, and J. S. J. Van Deventer, “In situ ATR-FTIR 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] H. Xu and J. S. J. Van Deventer, “The geopolymerisation of alumino-silicate minerals,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 59, no. 3, pp. 247–266, Jun. 2000.
- [10] M. Ghanbari, A. M. Hadian, A. A. Nourbakhsh, and K. J. D. MacKenzie, “Modeling and optimization of compressive strength and bulk density of metakaolin-based geopolymer using central composite design: A numerical and experimental study,” *Ceram. Int.*,

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش به بررسی اثر استفاده از نانو سیلیس به عنوان یک ماده تامین کننده اکسید سیلیسیم مورد نیاز در تولید ژئوپلیمرهای پایه متاکائولن، پرداخته شد. که نتایج بدست آمده را می توان به طور خلاصه به صورت زیر بیان نمود:

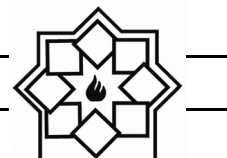
با افزایش درصد وزنی نانو سیلیس استفاده شده در نمونه های ژئوپلیمری از ۰ به ۶ درصد وزنی، استحکام فشاری از ۶۲/۴ MPa به ۸۴/۱ MPa و استحکام خمشی از ۱۳/۴ MPa به ۲۴/۲ MPa افزایش پیدا کرد.

تصاویر میکروسکوپی از سطح شکست نمونه ها حاوی نانو سیلیس نشان داد که این نمونه ها دارای ریزساختار یکنواخت تر هستند که می توان به دلیل انحلال پذیری اولیه بهتر و پیشرفت فرایند ژئوپلیمریزاسیون و کاهش مواد اولیه واکنش نکرده با محلول قلیایی، باشد. کاهش شدت برخی از پیک های کوارتز به عنوان ماده ناخالصی و یا حتی حذف آن ها در نتایج حاصل از آنالیز پراش اشعه ایکس بدلیل جایگزین کردن ماده خالص، آمرف و دارای ذرات در اندازه نانو نیز این موضوع را نشان داد.

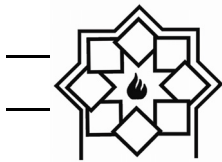
همچنین با افزایش درصد نانو سیلیس تغییر محسوسی در طیف جذب اشعه مادون قرمز نمونه ها دیده نشد که می توان به دلیل عدم تغییر ماهیت پیوند در نمونه ها باشد.

#### مراجع

- [1] J. Davidovits, “Global Warming Impact on the Cement and Aggregates Industries,” *World Resour. Rev.*, vol. 6, no. 2, pp. 263–278, 1994.
- [2] V. F. F. Barbosa, K. J. D. MacKenzie, and C. Thaumaturgo, “Synthesis and



- [18] Z. Zuhua, Y. Xiao, Z. Huajun, and C. Yue, "Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer," *Appl. Clay Sci.*, vol. 43, no. 2, pp. 218–223, 2009.
- [19] K. Okada, A. Ooyama, T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, and K. J. D. MacKenzie, "Water retention properties of porous geopolymers for use in cooling applications," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 10, pp. 1917–1923, 2009.
- [20] M. O. Yusuf, M. A. Megat Johari, Z. A. Ahmad, and M. Maslehuddin, "Effects of H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O molar ratio on the strength of alkaline activated ground blast furnace slag-ultrafine palm oil fuel ash based concrete," *Mater. Des.*, vol. 56, pp. 158–164, Apr. 2014.
- [21] M. Aly, M. S. J. Hashmi, A. G. Olabi, M. Messeiry, and A. I. Hussain, "Effect of nano clay particles on mechanical, thermal and physical behaviours of waste-glass cement mortars," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 27, pp. 7991–7998, Oct. 2011.
- [22] H. Assaedi, F. U. A. Shaikh, and I. M. Low, "Effect of nano-clay on mechanical and thermal properties of geopolymer," *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 4, no. 1, pp. 19–28, Mar. 2016.
- [23] W. K. W. Lee and J. S. J. van Deventer, "Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline silicate solutions," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 211, no. 1, pp. 49–66, Nov. 2002.
- [24] M. Irfan Khan, K. Azizli, S. Sufian, and Z. Man, "Sodium silicate-free geopolymers as coating materials: Effects of Na/Al and water/solid ratios on adhesion strength," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 2, Part B, pp. 2794–2805, Mar. 2015.
- [25] J. Davidovits, "Geopolymer chemistry and properties," *1st Eur. Conf. Soft Miner. Compiegne, Fr.*, vol. 1, pp. 25–48, 1988.
- [26] I. Giannopoulou and D. Pantias, "Structure, design and applications of vol. 43, no. 1, Part A, pp. 324–335, Jan. 2017.
- [11] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat, W. M. Kriven, and J. S. J. Van Deventer, "Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 269, no. 1–3, pp. 47–58, 2005.
- [12] F. Zhang, L. Zhang, M. Liu, C. Mu, Y. N. Liang, and X. Hu, "Role of alkali cation in compressive strength of metakaolin based geopolymers," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 4, pp. 3811–3817, Mar. 2017.
- [13] H. Xu, J. S. J. van Deventer, and G. C. Lukey, "Effect of Alkali Metals on the Preferential Geopolymerization of Stilbite/Kaolinite Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 17, pp. 3749–3756, Aug. 2001.
- [14] H. Rahier, W. Simons, B. Van Mele, and M. Biesemans, "Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses: Part III Influence of the composition of the silicate solution on production, structure and properties," *J. Mater. Sci.*, vol. 32, no. 9, pp. 2237–2247, 1997.
- [15] F. G. M. Aredes, T. M. B. Campos, J. P. B. Machado, K. K. Sakane, G. P. Thim, and D. D. Brunelli, "Effect of cure temperature on the formation of metakaolinite-based geopolymer," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 6, pp. 7302–7311, 2015.
- [16] C. Y. Heah, H. Kamarudin, A. M. Mustafa Al Bakri, M. Binhussain, M. Luqman, I. Khairul Nizar, C. M. Ruzaidi, and Y. M. Liew, "Effect of curing profile on kaolin-based geopolymers," *Phys. Procedia*, vol. 22, pp. 305–311, 2011.
- [17] E. N. Kani and A. Allahverdi, "Effects of curing time and temperature on strength development of inorganic polymeric binder based on natural pozzolan," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 12, pp. 3088–3097, 2009.



- geopolymeric materials,” 2007.
- [27] H. M. Khater, “Physicomechanical properties of nano-silica effect on geopolymer composites,” *J. Build. Mater. Struct.*, vol. 3, pp. 1–14, 2016.
- [28] H. M. Khater, “Effect of nano-silica on microstructure formation of low-cost geopolymer binder,” *Nanocomposites*, vol. 2, no. 2, pp. 84–97, Apr. 2016.
- [29] D. Adak, M. Sarkar, and S. Mandal, “Effect of nano-silica on strength and durability of fly ash based geopolymer mortar,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 70, pp. 453–459, 2014.
- [30] H. Assaedi, F. U. A. Shaikh, and I. M. Low, “Characteristics of Nanosilica-Geopolymer Nanocomposites and Mixing Effect,” *Int. J. Chem.*, vol. 9, no. 12, pp. 1363–1370, 2015.