

# سنتر و بررسی خواص مکانیکی و ریز ساختاری سیمان ژئوپلیمری دارای مواد سیلیس بالا

محمد اسدی<sup>\*</sup>، رحیم نقی زاده<sup>۲</sup>، علی نعمتی<sup>۳</sup>، بهمن اسدی<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی دکتری مهندسی مواد سرامیک، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

۲- استادیار، دانشکده مواد، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

۳- دانشیار، دانشکده مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

۴- استادیار مهندسی مکانیک، دانشکده فنی و مهندسی گلپایگان، گلپایگان، ایران

\* m\_asadi\_material@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۹۱/۰۹/۱۳، تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۱/۱۷)

## چکیده

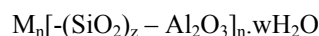
ابتدا ماده اولیه معدن زنونز کائولن شسته نشده (ZK<sub>1</sub>) در دمای ۸۰۰ °C به مدت ۵ ساعت کلسینه شدند تا متاکائولن بدست آید. سپس با استفاده از متاکائولن و محلول فعال‌ساز سیلیکات سدیم و هیدروکسید سدیم، نمونه‌های ژئوپلیمر با نسبت‌های Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=0.6 - 0.9 و نسبت مولی Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1 گردید. سپس زمان‌های کیورینگ مختلف ۳ و ۷ و ۲۸ روز و دمای کیورینگ ۲۵ و ۵۰ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد انتخاب گردید و از نمونه‌های گیرش یافته استحکام فشاری گرفته شد که نتایج حاکی از استحکام فشاری بالای برخی از نمونه‌های ژئوپلیمری در مقایسه با نمونه‌های خمیر سیمان پرتلند بود. برای بررسی بیشتر رفتار استحکام نمونه‌ها و گیرش آن‌ها از آنالیز FTIR و SEM کمک گرفته شد. نتایج FTIR حاکی از آن بود که در هنگام تشکیل ژئوپلیمر ساختار نسبت به متاکائولن تغییر می‌کند که ناشی از تشکیل مونومرها و بسپارش تراکمی آن‌ها می‌باشد. نتایج SEM نشان داد که خمیر ژئوپلیمری از دو قسمت ژل و ذرات باقیمانده کوارتز تشکیل شده است. با افزایش زمان کیورینگ اندازه ذرات باقی‌مانده کاهش یافته است.

## واژه‌های کلیدی:

سیمان ژئوپلیمری، متاکائولن، استحکام فشاری، پراش اشعه ایکس، طیف اشعه فروسرخ

## ۱- مقدمه

شدند [۲]. فرمول کلی ژئوپلیمرها به صورت زیر می‌باشد:

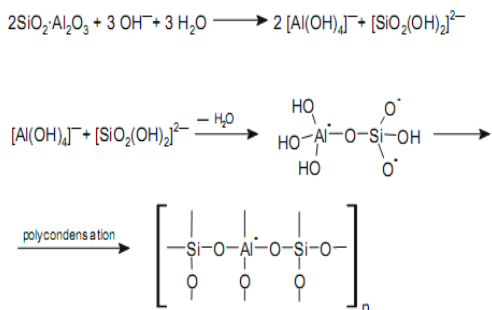


در این رابطه M کاتیون قلیایی است و n درجه بسپارش تراکمی

ژئوپلیمرها یک دسته از مینرال‌های غیر آلی بوده که شامل آلومینوسیلیکات‌های فعال شده قلیایی می‌باشد و از واحدهای سیالات تشکیل می‌شوند [۱-۲]. این مواد برای اولین بار توسط محقق فرانسوی پروفیسور Davidovits در سال ۱۹۷۲ معرفی

و سیلیکاتی و رسوب ژل در محلول‌های قلیایی فوق اشباع تولید می‌شوند [۵]. ژئوپلیمر در مقایسه با سیمان پرتلند دارای مزایای ذیل می‌باشد:

۱- هزینه تولید پایین: زیرا ژئوپلیمرها بر پایه مواد آلومینوسیلیکاتی هستند که هم به صورت طبیعی در پوسته زمین به فراوانی یافت می‌شوند و هم از طریق ضایعات صنایع دیگر تولید می‌شوند. ۲- مصرف کم انرژی در فرآیند تولید: زیرا ژئوپلیمرها در دمای بسیار پایین عمل آوری و سخت می‌شوند.



شکل (۱): مکانیزم ژئوپلیمریزاسیون [۵].

۳- ویژگی‌های زیست محیطی: (الف) تعدادی از ضایعات می‌توانند توسط ژئوپلیمریزاسیون به مواد ارزشمند تبدیل شوند، (ب) در پروسه تولید مواد ژئوپلیمری دفع گازهای گلخانه‌ای  $\text{CO}_2$  شدیداً کاهش می‌یابد، (ج) کامپوزیت‌های ژئوپلیمری می‌توانند برای تثبیت زباله‌های رادیواکتیو و سمی به کار روند [۶]. در این مقاله ضمن سنتز سیمان‌های ژئوپلیمری ساخته شده از کائولن، نمونه‌ها تحت بررسی ساختار و خواص مکانیکی قرار گرفتند و از آزمون‌های پراش اشعه ایکس و FTIR و نیز SEM جهت بررسی فرایند و ساختار حاصل استفاده شده است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

در این مقاله از خاک کائولن شرکت خاک چینی ایران به عنوان ماده آلومینوسیلیکاتی اولیه جهت ساخت سیمان ژئوپلیمری استفاده شده است. مشخصات این خاک در جدول (۱) به

و Z با مقادیر ۱ و ۲ و ۳ و W مقدار آب ساختاری می‌باشد. به بخش داخل کروسه در رابطه بالا به اصطلاح پلی سیالات (مخفف سیلیکون-اکسو-آلمینات) گفته می‌شود [۲].

زنجیره‌های پلی سیالات متشکل از پلیمرهای زنجیری و حلقوی می‌باشند که در آن‌ها کاتیون‌های  $\text{Si}^{4+}$  و  $\text{Al}^{3+}$  در کوئوردیناسیون IV می‌باشند. به عبارت دیگر پلی سیالات متشکل از چهاروجهی‌های  $\text{SiO}_4$  و  $\text{AlO}_4$  می‌باشند که توسط به اشتراک گذاشتن تمام اکسیژن‌ها به هم متصل شده‌اند. در این پیکربندی، چهاروجهی  $\text{AlO}_4$  با یک بار منفی ظاهر می‌شود که فلز قلیایی نقش تعادل سازی بار الکتریکی را برعهده دارد. یون‌های  $(\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{Ca}^{++}, \text{Ba}^{++}, \text{NH}_4^+)$  بیشترین نقش را در ایجاد جاهای خالی شبکه برای خنثی کردن بار حاصل از وجود  $\text{Al}^{3+}$  در شبکه چهاروجهی ایفا می‌کنند [۳]. فرآیند ژئوپلیمریزاسیون شامل یک واکنش شیمیایی بین منبع آلومینوسیلیکاتی جامد و سیلیکات قلیایی و محلول فعال شده هیدروکسیدی است که منجر به پیوندهای Al-O-Si پلیمری می‌شود [۴]. مکانیزم ژئوپلیمریزاسیون شامل مراحل حل شدن، نفوذ و جوانه‌زنی فاز ژل، پرچگالش<sup>۲</sup> و سخت شدن می‌باشد. مکانیزم دقیق چگونگی گیرش و سخت شدن ژئوپلیمرها به طور کامل شناخته شده نیست. وقتی منبع آلومینوسیلیکاتی در تماس با محلول قلیایی قرار می‌گیرد، حل شدن و ایجاد گونه‌ها<sup>۳</sup> دو کمپلکس‌های Al و Si شروع می‌شود. بعد از حل شدن ذرات آلومینوسیلیکاتی از سطحشان، جوانه زنی ژل آغاز می‌شود و کمپلکس‌های Al و Si به داخل فاز ژل نفوذ می‌کند. بدین ترتیب غلظت کمپلکس‌های Al و Si در سطح ذرات آلومینوسیلیکاتی کاهش یافته و بنابراین حل شدن Al و Si بیشتر می‌شود [۴].

مطابق شکل (۱) مونومرهای سیلیسی و آلومینایی که در واقع  $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$  و  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  می‌باشند، ابتدا حاصل می‌شوند و سپس با الیگومر شدن که در واقع واکنش میان مونومرها با یکدیگر که در آن‌ها اتصالات پلیمری از نوع Si-O-Al وجود دارند، می‌باشند الیگومرهای آلومینوسیلیکاتی حاصل می‌گردد. ژئوپلیمر که از راه پلیمر شدن مونومرها و الیگومرهای آلومیناتی

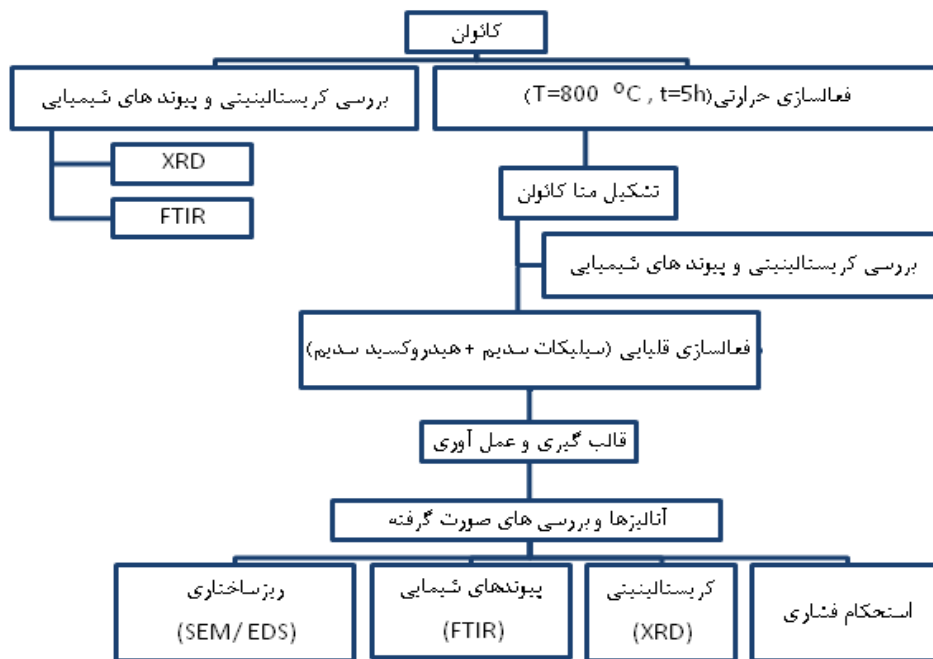
صورت ترکیب شیمیایی و در جدول (۲) به صورت آنالیز صورت شماتیک در شکل (۲) آورده شده است. مینرالی آمده است. روند کلی فعالیت‌های تجربی این تحقیق به

جدول (۱): آنالیز شیمیایی مواد اولیه (درصد وزنی)

L.O.I	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	آنالیز شیمیایی
۷	۰/۲	۰/۲	۰/۲۵	۲-۳	۰/۰۴	۰/۵	۱۵/۵	۷۳/۵	ZK1

جدول (۲): آنالیز مینرالی مواد اولیه (درصد وزنی)

مواد اولیه	ZK <sub>1</sub>
کائولینیت	۳۵
کلسیت	۴/۵
سیلیس آزاد	۵۶
سایر	۴/۵



شکل (۲): شماتیک مراحل انجام شده تحقیق

محلول فعال کننده مورد استفاده جهت ایجاد شبکه ژئوپلیمر شامل ترکیبی از محلول هیدروکسید سدیم و سیلیکات سدیم بود. به منظور دستیابی به محلول فعالسازی با ترکیب و غلظت متفاوت، مقادیر مورد نیاز از محلول سیلیکات سدیم، ذرات

از متاکائولن مختلف که از کلسینه کردن کائولن‌های ZK<sub>1</sub>، در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۵ ساعت بدست آمد، استفاده شد. به عنوان ماده قلیایی از هیدروکسید سدیم که به صورت ورقه‌ای در بازار موجود است، استفاده شده است.

و در دمای کیورینگ  $75^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۸ روز، فرآیند کیورینگ بر روی آن انجام شده است. در این تحقیق آنالیز فازی با یک دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل 3003 PTS با اشعه  $\text{CuK}\alpha$  انجام شد. در ادامه برای بررسی بیشتر ساختار ژئوپلیمر و اطمینان از حصول شبکه ژئوپلیمری از FTIR استفاده شد. طیف IR نمونه‌ها بین  $4000$  و  $400\text{ cm}^{-1}$  توسط طیف سنج Thermo nicolet مدل exus 870 FTIR ساخت کشور آمریکا و با رزولوشن  $1\text{ cm}^{-1}$  در دمای محیط انجام گرفت. تصاویر ریزساختاری حاصل از سطح شکست آزمون استحکام فشاری نمونه‌های ژئوپلیمری به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی Tescan VEG توسط الکترون‌های ثانویه مستقر در مرکز پژوهش متالورژی رازی تهیه شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- آزمون استحکام فشاری

همان‌طور که از شکل (۴) مشخص است با افزایش زمان کیورینگ از ۳ به ۲۸ روز، استحکام نمونه‌ها افزایش پیدا می‌کند. نمونه‌های با زمان کیورینگ ۲۸ روز دارای بیشترین مقدار استحکام فشاری می‌باشند. در زمان‌های مختلف کیورینگ نیز نمونه‌های ساخته شده با نسبت مولی ۰/۹ دارای بیشترین استحکام می‌باشند.

به‌طور کلی با افزایش نسبت مولی  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ، 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  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  مقداری از عامل‌های  $\text{Na}_2\text{O}$  واکنش نکرده در شبکه ژئوپلیمری باقی خواهد ماند که مانع گسترش شبکه ژئوپلیمری شده و اتصالات شبکه‌ی ضعیف ایجاد خواهد کرد و منجر به کاهش استحکام نمونه‌های ژئوپلیمری خواهد شد.

هیدروکسید سدیم و آب مقطر با یکدیگر توسط همزن مغناطیسی مخلوط شدند تا انحلال کامل صورت گیرد. از آنجا که انحلال هیدروکسید سدیم گرم‌زاست، پیش از ادامه فرآیند فرصت داده شد که محلول تا دمای محیط خنک گردد. محلول فعال کننده قلیایی پس از آماده شدن به آرامی و پیوسته بر روی پیش ماده متاکائولن ریخته شد تا ژل مورد نظر را تشکیل دهد. این ژل جهت تشکیل مونومرهای آلومینات و سیلیکات باید حداقل ۳ دقیقه به شدت همزده شود. عملیات همزدن آنقدر ادامه پیدا می‌کند تا یک ماده خمیری کاملاً همگن بدست آید. مخلوط همگن بدست آمده قبل از اینکه کاملاً سفت شود در قالب‌های مکعبی ریخته می‌شود. قالب‌ها از جنس چوب و در ابعاد  $50 \times 50 \times 50$  میلی متری بودند و نسبت‌های وزنی و شرایط دما و زمان متفاوت بود. پس از کیورینگ، نمونه‌ها از قالب در آورده شدند که در شکل (۳) نمایش داده شده است.



شکل (۳): نمونه ژئوپلیمری پس از خروج قالب

برای نامگذاری نمونه‌های ژئوپلیمری از عواملی نظیر نوع خاک متاکائولن، زمان کیورینگ، دمای کیورینگ و نسبت مولی  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  فعال کننده به شرح ذیل استفاده گردید.

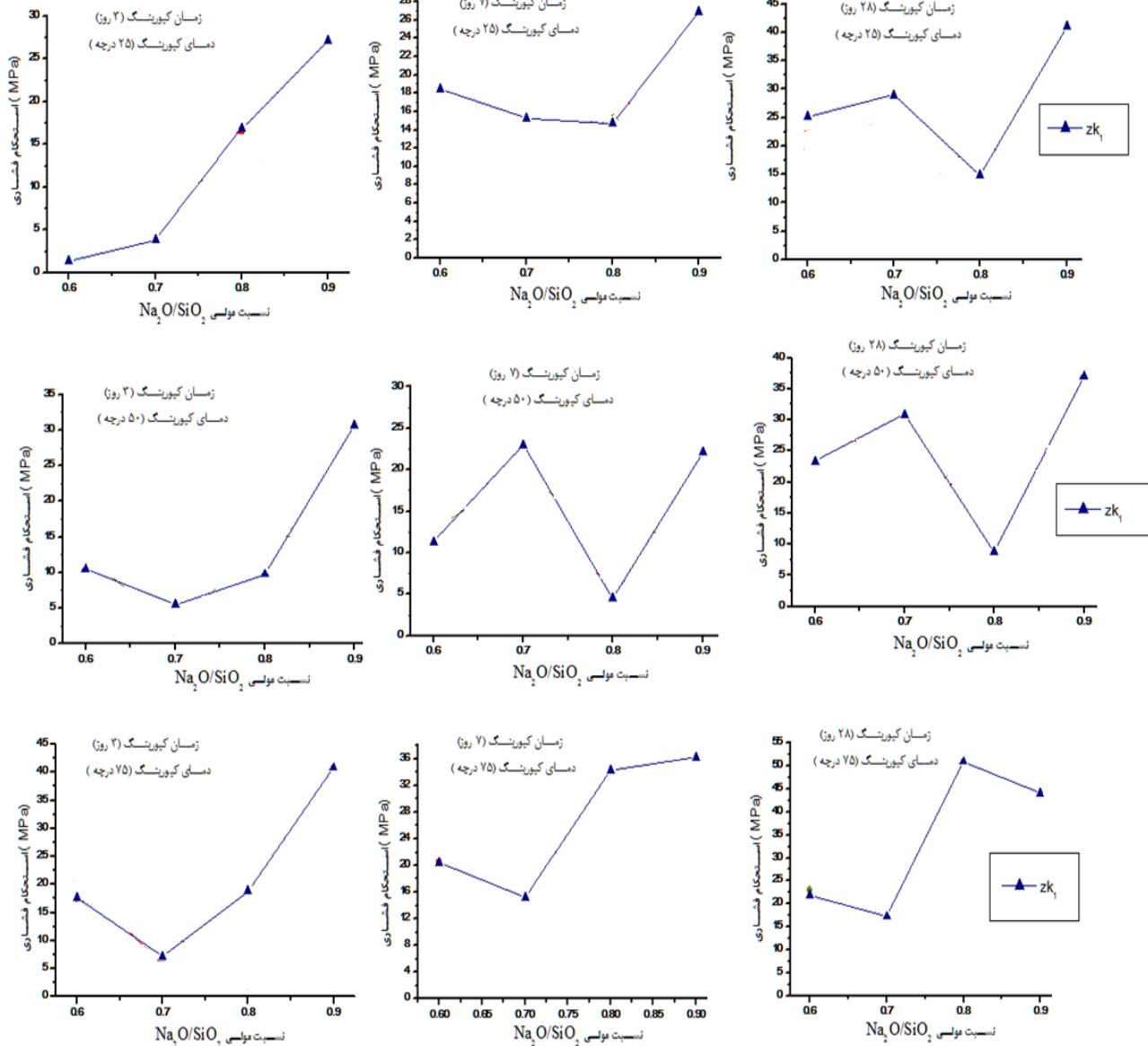
#### aMb-c

در فرمول بالا a زمان کیورینگ برحسب روز را بیان کرده، M بیانگر نوع خاک متاکائولن بوده (متاکائولن  $\text{K}=\text{ZK}_1$ )، b نسبت مولی  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  فعال کننده را نشان داده و C نیز بیانگر دما کیورینگ می‌باشد.

به‌طور مثال نمونه 28K8-75 بیانگر نمونه‌ای است که با متاکائولن  $\text{ZK}_1$  و نسبت مولی  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  برابر ۰/۸ ساخته شده

بلکه استحکام فشاری را کاهش خواهد داد. زیرا موجب دهیدراسیون فازهای ژلی و یا حتی تشکیل فازهای کریستالی ژئولیتی 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



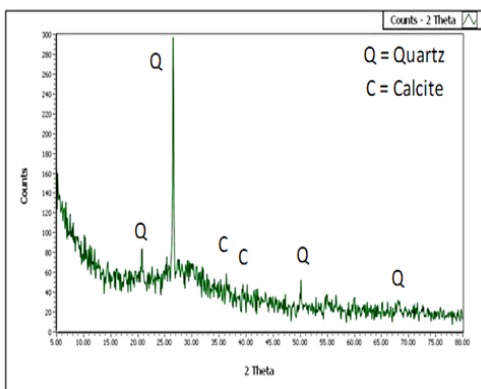
شکل (۴): استحکام فشاری نمونه‌های ژئوپلیمری با نسبت مولی مختلف Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> فعال کننده در دماهای کیورینگ ۲۵°C و ۵۰ و ۷۵ و زمان کیورینگ ۳، ۷، ۲۸ روز

تشکیل نمونه‌هایی با بیشترین استحکام فشاری خواهد شد. انجام فرایند کیورینگ در دماهای بالاتر (۵۰ درجه سانتی گراد) نسبت به دمای محیط باعث افزایش استحکام فشاری نمونه‌های

نتایج استحکام فشاری نمونه‌های ژئوپلیمری در زمان‌های کیورینگ مختلف حاکی از آن است که استفاده از خاک ZK<sub>1</sub> و محلول فعال کننده با نسبت مولی Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> برابر ۰/۹ باعث

پیک‌های موجود در پراش اشعه X کائولن مربوط به مینرال کائولینیت  $12.4^{\circ}-24.8-35.8-34.8-62.3 = 2\theta$  و حضور ناخالصی‌های کوارتز و کلسیت می‌باشد. با اعمال حرارت و انجام فرایند کلسیناسیون در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  به مدت ۵ ساعت این پیک از بین رفته و متاکائولن تشکیل می‌شود. از آنجایی که فرآیند کلسیناسیون کائولن، فرآیندی نفوذی می‌باشد بنابراین به زمان زیادی جهت خروج واحدهای هیدروکسیل نیاز است. در زمان‌های کم واحدهای سطحی هیدروکسیل (OH) خارج می‌شوند، ولی فرآیند به طور کامل انجام نمی‌گیرد. الگوی پراش نمونه‌های ژئوپلیمری نیز حاکی از تشکیل یک هاله و الگوی تپه مانند بوده که نشان از تشکیل محصول ژئوپلیمری دارد ولی با وجود متفاوت بودن نمونه‌ها از نظر استحکام فشاری، الگوی پراش X آن‌ها تقریباً یکسان می‌باشد.

در اینجا نیز باید گفته شود که در نمودار XRD نمونه‌های ژئوپلیمری به دلیل فشردگی، تپه و هاله به وضوح دیده نمی‌شود ولی هنگامی که به صورت تکی باشد مطابق شکل (۶) تپه و هاله کاملاً مشهود است.



شکل (۶): الگوی XRD برای نمونه سیمان ژئوپلیمری حاصل از متاکائولن زنون شسته نشده  $ZK_1$

شکل (۷) نیز مربوط به الگوی اشعه ایکس نمونه‌های ژئوپلیمری ساخته شده با متاکائولن  $ZK_1$  در زمان کیورینگ ۲۸ روزه و دماهای کیورینگ  $75^{\circ}\text{C}$  -  $50^{\circ}\text{C}$  و نسبت‌های مولی  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  مختلف می‌باشد. وجود حالت تپه مانند و هاله که

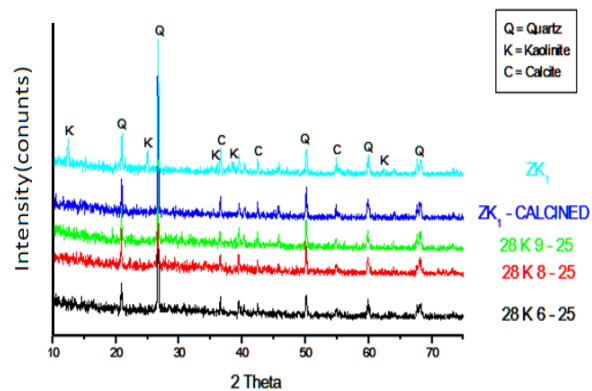
ژئوپلیمری شده است که به دلیل انجام فرآیند ژئوپلیمریزاسیون به طور کامل تر می‌باشد. البته لازم به ذکر است که انجام عملیات حرارتی و افزایش دمای کیورینگ، استحکام بعضی از نمونه‌ها را کاهش داده است که به نظر می‌رسد به دلیل تبخیر سریع آب موجود در نمونه‌های ژئوپلیمری و انجام ناقص فرآیند ژئوپلیمریزاسیون در این نمونه‌ها باشد. در جدول (۳) استحکام فشاری نمونه‌های ژئوپلیمری در زمان کیورینگ ۳ و ۷ و ۲۸ روز و در سه دمای کیورینگ برای نمونه خمیری حاوی متاکائولن  $ZK_1$  در مقایسه با استحکام سیمان پرتلند آورده شده است.

جدول (۳): استحکام ۳ و ۷ و ۲۸ روزه خمیر ژئوپلیمری در مقایسه با

سیمان‌های پرتلند			
نوع خمیر	۳ روزه	۷ روزه	۲۸ روزه
K 0.8 - 75	۱۸	۳۴	۵۱
K 0.9 - 50	۱۵	۲۲	۳۷
K 0.6 - 25	۱۳	۱۸	۲۵
سیمان پرتلند تپ 25	-	۱۰	۲۵
سیمان پرتلند تپ 35	۱۰	-	۳۵

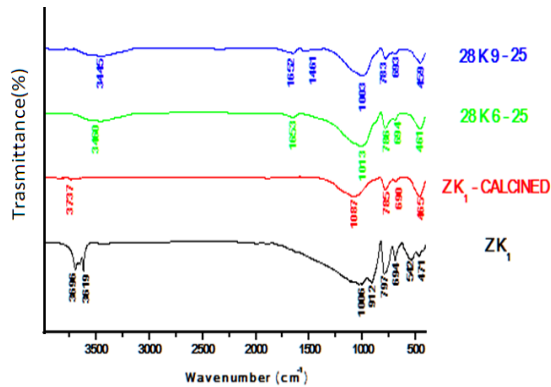
### ۳-۲ نتایج و تحلیل پراش اشعه ایکس

الگوی پراش اشعه X کائولن  $ZK_1$ ، متاکائولن  $ZK_1$  (دمای کلسیناسیون  $800^{\circ}\text{C}$ ) و نمونه‌های ژئوپلیمری ساخته شده با این متاکائولن در زمان کیورینگ ۲۸ روز و دمای  $25^{\circ}\text{C}$  و نسبت‌های مختلف  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  در شکل (۵) آورده شده است.



شکل (۵): الگوی پراش اشعه X کائولن  $ZK_1$ ، متاکائولن  $ZK_1$  و نمونه‌های ژئوپلیمری ساخته شده با این متاکائولن در زمان کیورینگ ۲۸ روزه

و تبدیل به متاکائولن به عددهای بزرگتر  $1087 \text{ cm}^{-1}$  انتقال می‌یابد [۲].



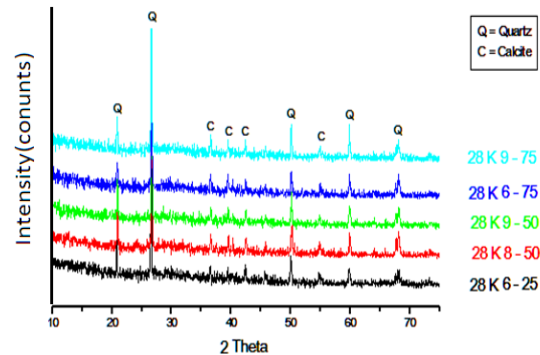
شکل (۸): طیف FTIR پودر کائولن ZK<sub>1</sub> و پودر متاکائولن و نمونه‌های ژئوپلیمرها

لازم به ذکر است که پیک‌های مربوط به کائولینیت در عدد موج  $3619 \text{ cm}^{-1}$  و  $3496 \text{ cm}^{-1}$  و پیک موجود در عدد موج  $912 \text{ cm}^{-1}$  (ارتعاشات کششی پیوندهای Al-OH با کوردیناسیون ۶ تایی) و پیک موجود در عدد موج  $542 \text{ cm}^{-1}$  (ناشی از پیوندهای Si-O-Al VI) در طیف کائولن ZK پس از عملیات حرارتی و فرآیند کلسیناسیون از بین رفته و در طیف متاکائولن ZK<sub>1</sub> مشاهده نمی‌شود. با توجه به شکل (۸) می‌توان گفت که پیک موجود در عدد  $1087 \text{ cm}^{-1}$  برای متاکائولن پس از فرآیند ژئوپلیمریزاسیون به عددهای کوچک‌تر انتقال پیدا کرده که نشان از تشکیل محصول جدید (ژئوپلیمر) دارد [۲].

این انتقال به سمت عددهای کوچک‌تر در نمونه 28 K 9-25 نسبت به نمونه 28 K6-25 بیشتر می‌باشد. که نشان از تشکیل پیوندهای قوی‌تر داشته و می‌تواند تاثیری بر بیشتر بودن استحکام فشاری نمونه مذکور باشد. پیک موجود در عدد موج  $1461 \text{ cm}^{-1}$  برای نمونه 28 K 9-25 مربوط به تشکیل قلیایی‌های آزاد بوده و از پیوندهای کربنات در این نمونه ناشی می‌شود.

شکل (۹) مربوط به طیف فروسرخ نمونه‌های ژئوپلیمری ساخته شده با متاکائولن ZK<sub>1</sub> در زمان کیورینگ ۲۸ روزه و با نسبت‌های مولی Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> مختلف و دماهای کیورینگ ۷۵-۵۰ می‌باشد.

نشان از تشکیل محصول آمورف داشته و هم‌چنین این فازهای بلورین ناخالصی در الگوی پراش این نمونه‌ها به وضوح دیده می‌شود.



شکل (۷): الگوی پراش اشعه X نمونه‌های ژئوپلیمری ساخته شده از متاکائولن ZK<sub>1</sub> در زمان کیورینگ ۲۸ روز و دمای کیورینگ مختلف و با نسبت مولی مختلف Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>

وجود این فازهای بلورین و پیک‌های موجود در الگوی آن‌ها حکایت از این دارد که این فازها باقی مانده‌اند و در صورت ایجاد گسستگی در شبکه ژئوپلیمری می‌توانند باعث کاهش استحکام آن‌ها شوند. همان‌طور که مشاهده می‌شود الگوی پراش این نمونه‌ها نیز تقریباً یکسان می‌باشد.

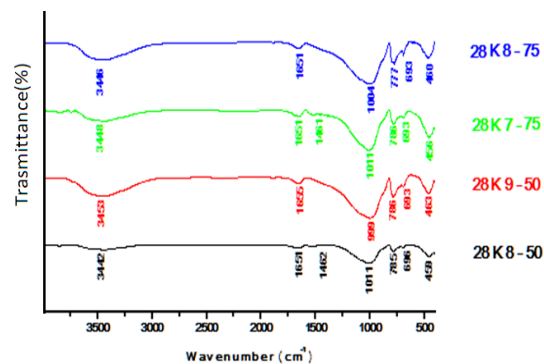
### ۳-۳ نتایج و تحلیل FTIR

برای دستیابی به ساختار میکروسکوپی ژئوپلیمر، آنالیز XRD به علت خاصیت آمورف بودن ژئوپلیمرها مناسب نمی‌باشد. برای بررسی ساختار ژئوپلیمر و اطمینان از حصول شبکه ژئوپلیمری، از آنالیز FTIR استفاده شد.

شکل (۸) مربوط به طیف اشعه فروسرخ (FTIR) خاک کائولن ZK<sub>1</sub>، کائولن کلسینه شده ZK<sub>1</sub> (متاکائولن ZK<sub>1</sub>) و نمونه‌های ژئوپلیمری ساخته شده با این متاکائولن در زمان کیورینگ ۲۸ روز، نسبت مولی Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> برابر ۰/۶ و ۰/۹ و در دمای کیورینگ ۲۵ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. پیک مربوط به پیوندهای Si-O-Si برای این کائولن (ZK<sub>1</sub>) در عدد موج  $1006 \text{ cm}^{-1}$  وجود دارد که پس از کلسیناسیون در دمای  $800^\circ\text{C}$

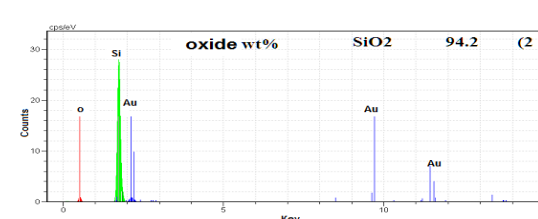
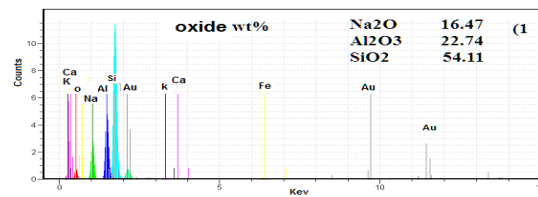
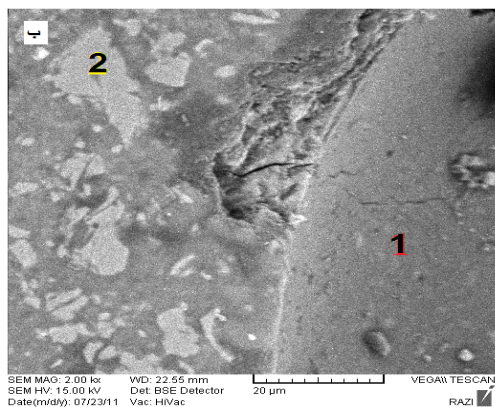
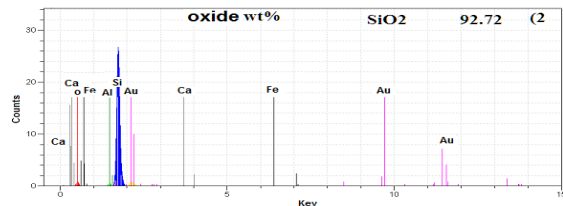
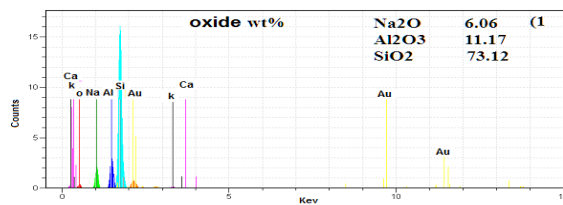
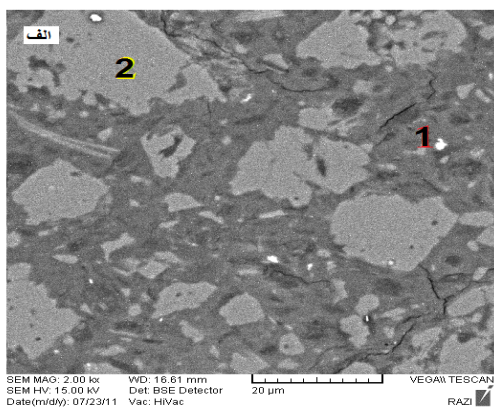


پیوند Si-O-Si یا Si-O-Al در نمونه‌های ژئوپلیمری نسبت به موقعیت این پیک در طیف متاکاتولن و حرکت آن به سمت عددهای کوچک‌تر تایید می‌شود [۲]. در شکل (۷) به وضوح دیده می‌شود که شدت این پیک در نمونه 28 K 8-50 به مراتب کمتر از نمونه 28 K 9-50 بوده و در نمودار استحکام فشاری نیز دیده شد که نمونه 28 K 9-50 دارای بیشترین استحکام فشاری می‌باشد. با توجه به شدت پیک در عدد موج  $3442 \text{ cm}^{-1}$  برای نمونه 28 K 8-50 به نظر می‌رسد که آب کافی برای تشکیل ژل ژئوپلیمری و فرآیند ژئوپلیمریزاسیون در این نمونه موجود نبوده و افزایش دمای کیورینگ به ضرر این سیستم بوده و می‌تواند دلیلی بر کمتر بودن استحکام نمونه مذکور باشد.



شکل (۹): طیف FTIR نمونه های ژئوپلیمر ساخته شده از ZK<sub>1</sub> با نسبت و دما کیورینگ مختلف

همان‌طور که در شکل (۹) نیز دیده می‌شود در این نمونه نیز ژل ژئوپلیمری تشکیل شده که با توجه به تغییر مکان پیک مربوط به



شکل (۱۰): تصویر ریزساختاری SEM و EDS نمونه (الف) 28 K 8-75 و نمونه (ب) 28 K 8-75 با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر



**۳-۴- نتایج و تحلیل تصاویر SEM**

برای بررسی ریزساختار، برخی از نمونه‌هایی که دارای استحکام فشاری بالا بوده را انتخاب کرده و توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفتند، که در شکل (۱۰) آورده شده است. همان‌طور که در شکل‌های (۷) و (۹) دیده می‌شود علی‌رغم مشابه بودن طیف‌های XRD و FTIR نمونه‌های ژئوپلیمری، تصاویر تهیه شده توسط SEM در شکل (۱۰) به وضوح نشان می‌دهد که از نظر ریزساختاری بسیار متفاوت هستند. به طور کلی سیمان‌های ژئوپلیمری مواد کامپوزیتی هستند که از یک فاز زمینه ژلی به همراه فازهای بلورین واکنش نکرده تشکیل شده‌اند که ممکن است این فازهای بلورین از ناخالصی‌های موجود در مواد اولیه یا در اثر فرایند تبلور مجدد فاز زمینه ناشی شوند.

همان‌طور که به وضوح دیده می‌شود این نمونه‌ها از دو فاز مجزا و متفاوت در کنار هم تشکیل شده است که در تصاویر SEM به دلیل متفاوت بودن کنتراست از یکدیگر متمایز می‌شوند. (فاز ۱: زمینه ژئوپلیمری و فاز ۲: ذرات واکنش نکرده کوارتز) ولی با این تفاوت که در نمونه ۷ روزه، فاز ۲ از ذرات بزرگ‌تری تشکیل یافته است و از نظر حجمی و وزنی بیشتر نیز می‌باشند. به نظر می‌رسد که با گذشت زمان، مقداری از ذرات  $\text{SiO}_2$  فاز کوارتز حل شده و وارد فاز اولیه (زمینه ژئوپلیمری) می‌شود که باعث کوچک‌تر شدن فاز ثانویه کوارتز خواهد شد

**۴- نتیجه گیری**

فرآیند تولید سیمان ژئوپلیمری شامل یک مرحله فعال سازی حرارتی و سپس فعال سازی قلیایی است. برای تولید سیمان ژئوپلیمری از کائولینیت و محلول فعال کننده شامل هیدروکسید سدیم و سیلیکات سدیم استفاده شده است.

❖ امکان تهیه سیمان‌های ژئوپلیمری از طیف وسیعی از خاک‌های آلومینوسیلیکاتی از جمله کائولن‌های معادن ایران وجود دارد

❖ استحکام نمونه‌ها پس از گذشت زمان ۳، ۷ و ۲۸ روز اندازه گیری شد که استحکام بسیار بالایی را در مقایسه با سیمان پرتلند نشان می‌دهد.

❖ نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس نشان داد که محصول ژئوپلیمر از مواد آمورف تشکیل شده است.

❖ نتایج FTIR حاکی از آن بود که در هنگام تشکیل ژئوپلیمر ساختار نسبت به متاکائولن تغییر می‌کند که ناشی از تشکیل مونومرها و بسپارش تراکمی آن‌ها می‌باشد.

❖ بررسی انجام شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که خمیر ژئوپلیمری از دو قسمت ژل و ذرات باقیمانده کوارتز تشکیل شده است. با افزایش زمان، اندازه ذرات باقیمانده کاهش یافته است. نتایج حاکی از آن بود که در نمونه‌های دارای استحکام مناسب، زمینه عاری از ترک و زمینه بهم پیوسته‌ای حاصل شده است.

**۵- مراجع**

- [1] J. Davidovits, "Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials", Journal of Thermal Analysis, Vol. 37, pp. 1633-1656, 1991.
- [2] J. Davidovits, "Geopolymer Chemistry and Application", Institut Geopolymere, France, 2008.
- [3] V. F. F. Barbosa, K. J. D. MacKenzie, C. Thaumaturgo, "Synthesis and Characterisation of Materials Based on Inorganic Polymers of Alumina and Silica: Sodium Polysialate Polymers", International Journal of Inorganic Materials. Vol. 2, pp. 309-317, 2008.
- [4] D. Khale, R. Chaudhary, "Mechanism of Geopolymerization and Factors Influencing its Development: A Review". Journal of Materials Science, Vol. 42. pp. 729-746, 2007.
- [5] Hua Xu, J. S. J. Van Deventer, "The Geopolymerisation of Alumino-Silicate Minerals", International Journal of Mineral Processing, Vol. 59, pp. 247-266, 2000.
- [6] J. Danidovits, "Properties of Geopolymer Cements", 1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine, pp. 131-149, 1994.

**۶- پی نوشت**

- 1- Polysialate(Silicone-Oxo-Aluminte)
- 2- Polycodensation
- 3- Species