

# امکان سنجی افزایش ذرات نانو به سیمان به منظور بهبود خواص نفوذ

## پذیری و ساختاری خمیر سیمان و ملات

محمد مهدی افصحی<sup>1\*</sup>، علی فارسی<sup>1</sup>، سعید غریب حسینی<sup>2\*\*</sup>، سید سهیل منصوری<sup>1</sup> و امین رحیم زاده<sup>2</sup>

<sup>1</sup> بخش مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران.

<sup>2</sup> کارخانه سیمان ممتازان کرمان، کرمان، ایران.

بویونگ ون جو و همکاران [1] در سال 2007

### چکیده

تحقیقات خود را مبنی بر تاثیر افزودن نانو ذرات سیلیس بر سیمان پرتلند منتشر نمودند. در این تحقیق تاثیر افزودن نانو سیلیس و تاثیر افزودن سیلیکا فیوم مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. آن ها از پلی کربوکسیلات به عنوان فوق روان ساز جهت تولید یک مخلوط همگن استفاده نمودند. بررسی های صورت گرفته بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی توسط این گروه نشان می دهد که در اثر افزایش ذرات نانو سیلیس، بهبود بسیار خوبی در خواصی مانند مقاومت فشاری و مقاومت خمشی به وجود آمده است.

هدف از انجام این کار بررسی خواص نفوذ پذیری و ساختاری قالبهای سیمان ساخته شده با ذرات نانو در قیاس با قالب شاهد ساخته شده در کارخانه سیمان ممتازان کرمان است. در این مقاله ابتدا به روش ساخت قالبها اختصاص و سپس ارائه نحوه انجام آزمایشات بر روی قالبها را ارائه می کنیم.

### 2. انجام آزمایشات

#### 2-1. نانو ذره های استفاده شده در این پروژه

در این پروژه از نانو ذره سیلیس 10 نانو متری استفاده شد. خواص این ذره به در جدول 1 آمده است.

جدول 1: مشخصات نانو ذره سیلیس

نام ماده	Silicon Oxide (SiO <sub>2</sub> , amorphous)
درجه خلوص	99%
متوسط سایز ذره	10nm
سطح ویژه	160m <sup>2</sup> /g
رنگ	سفید
شکل ذره	کروی
چگالی بالک	0.08 g/cm <sup>3</sup>
چگالی ظاهری	2-2.6 g/cm <sup>3</sup>

طی این مقاله اثرات افزودن ذرات در مقیاس نانو به ساختار سیمان بررسی شد. در این پروژه تاثیر ذرات نانو سیلیس، نانو اکسید آهن، نانو اکسید آلومینیوم و نانو رس به عنوان افزودنی به سیمان نسبت به قالب شاهد مطالعه گردید. در مرحله ی اصلی پروژه، ابتدا با آزمایشات زتا پتانسیل، محدوده ی بهینه ی غلظت ذرات نانو در آب تعیین و در این محدوده برای هر ذره سه غلظت و برای ذره ی نانو سیلیس چهار غلظت مختلف تعیین و قالب های با این غلظت های متفاوت تهیه و مورد ارزیابی و آزمایش قرار گرفتند. در طی این پروژه بیش از 75 قالب ساخته شد و در ساخت این قالب ها از سیمان پرتلند تیپ 2 کارخانه سیمان ممتازان کرمان استفاده گردید. در نحوه ی ساخت قالب ها و شرایط نگهداری آنها استاندارد ملی ایران و EN196 رعایت شد. نکته ی حائز اهمیت این پروژه انطباق کامل آزمایش های آن با استاندارد و کنار گذاشتن روشهایی بود که بر شرایط استاندارد منطبق نبودند. نکته ی با ارزش در این مقاله بحث نفوذ پذیری و مقایسه قالب های نانویی تهیه شده در مقایسه با قالب شاهد بود که برای اولین مرتبه در سطح داخلی صورت گرفته و نتایج قابل نقدی ارائه شد. ذرات نانو همان طور که پیش بینی می شد می توانند حفرات نانویی سیمان را پر کرده و از نفوذ آب به درون این قالب ها جلوگیری کنند.

### 1. مقدمه

در طی چند دهه اخیر افزودن مواد مختلفی به سیمان از قبیل سیلیکا فیوم، باطله های ذغال سنگ، ضایعات سرمایی و نانو ذرات مختلف جهت بهبود خواص مختلف ملات و بتن مورد بررسی قرار گرفته است. تحقیقات نشان می دهد که افزودن ذرات نانو به دلایل مختلف می تواند در خواص فیزیکی و مکانیکی ملات و بتن از جمله مقاومت فشاری، مقاومت خمشی و نفوذ پذیری تاثیر گذار باشد. کمک به افزایش سرعت واکنش پوزولانی، تبدیل آهک آزاد به کلسیم سیلیکات و پر کردن منافذ با قطر کمتر از صد نانو متر در ساختار سیمان از دلایل اصلی این تاثیر گذاری است. استفاده از افزودنی ها در تولید سیمان علاوه بر تأثیراتی که بر خواص سیمان دارد، به دلیل مصرف کمتر سیمان، کاهش مصرف انرژی و در نتیجه کاهش گازهای گلخانه ای را نیز به همراه دارد.

در این پروژه از نانو اکسید آهن نارنجی رنگ با اندازه 50 نانو متر استفاده شد. ویژگی بارز ذرات نانو اکسید آهن این بود که در طی مراحل قالب زنی، به طور کامل با آب مخلوط نمی شد. خواص نانو اکسید آهن استفاده شده به همراه ساختار شیمیایی آن در جدول 2 ارائه شده است.

جدول 2: مشخصات نانو  $Fe_2O_3$  به کار رفته

نام ماده	$Fe_2O_3$ اکسید آهن
درجه خلوص	99%
متوسط سایز ذره	50nm
سطح ویژه	$70m^2/g$
رنگ	قهوه ای
شکل ذره	کروی

گرد سفید رنگی که بسیار شبیه آرد ولی با دانه های بسیار ریز بوده و ابعاد آن حداکثر 80 نانومتر است. هرچند این ذره در دستگاه اولترا سوند به خوبی سیلیس با آب مخلوط نمی شود ولی از سایر نانو ذره های مطرح شده در این گزارش قابلیت پخش بهتری داشت. خاصیت ته نشینی این ذره در آب قابل توجه بود. خصوصیات این نانو ذره در جدول 3 ارائه شده است.

جدول 3: مشخصات نانو  $Al_2O_3$  به کار رفته

نام ماده	Aluminum Oxide ( $Al_2O_3$ )
درجه خلوص	99/5%
متوسط سایز ذره	80nm
سطح ویژه	$10m^2/g$
رنگ	سفید
شکل ذره	نزدیک به کروی
چگالی ظاهری	$6/1 g/cm^3$

در این مقاله از نانو خاک رس داخلی حاصل از مونت مورنولیت جدا شده از معدن خیرآباد کرمان استفاده شد که ابعادی در حد نانو داشت [2].

## 2-2. نحوه ساخت و نگهداری قالب ها

در این روش منطبق بر استاندارد ملی ایران و EN اروپا، پخش ذرات نانو توسط اولترا سوند به صورت زیر انجام شد. ابتدا میزان 225 میلی لیتر آب مقطر را درون

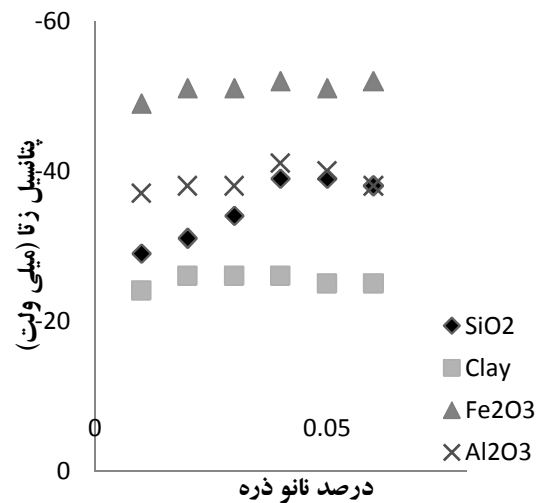
اولتراسوند موجود در آزمایشگاه فیزیک کارخانه سیمان ممتازان ریخته و سپس نانو ذره ی توزین شده (2/7 گرم) به آن اضافه می شود. مخلوط حاصل را توسط این دستگاه به میزان 5 دقیقه کاملاً هم زده و سپس آن را به صورت دستی به سیمان توزین شده (447/3 گرم) اضافه می نمایم. سپس به مدت 30 ثانیه مخلوط آب و سیمان با یک همزن با دور 65rpm مخلوط می شود. در 30 ثانیه ی مرحله سوم، در حالیکه مواد با دور 65rpm در حال اختلاط است، 1350 گرم ماسه به مخلوط اضافه می شود. در مرحله چهارم، بار دیگر مخلوط به مدت 30 ثانیه و این بار با دور تند 130rpm هم زده می شود. سپس مخلوط برای 90 ثانیه به صورت ثابت قرار می گیرد. در آخرین مرحله، مخلوط به مدت 1 دقیقه با دور تند 130rpm به شدت هم زده می شود و سپس مواد همگن بدست آمده در دو مرحله درون قالب ها ریخته می شود. در هر مرحله قالب ریزی، قالب به مدت یک دقیقه و اعمال 60 ضربه در دستگاه ضربه زنی برای جا انداختن کامل مخلوط و خالی کردن فضا های خالی قرار می گیرد. قالب شاهد این مرحله نیز توسط روش فوق ساخته می شود و تفاوت آن این است که سیمان به میزان 450 گرم به آب اضافه شده و ذره ی نانو اضافه نمی شود.

پس از ساخت قالب ها در ظرف استاندارد این ظرفها در اتاق رطوبت با شرایط دمایی  $20 \pm 1$  سانتی گراد و رطوبت حداقل 90٪ به مدت 24 ساعت نگهداری می شوند. سپس قالبها از ظرف جدا شده و در حوضچه طبقه بندی شده آزمایشگاه فیزیک کارخانه ی سیمان ممتازان نگهداری می شوند.

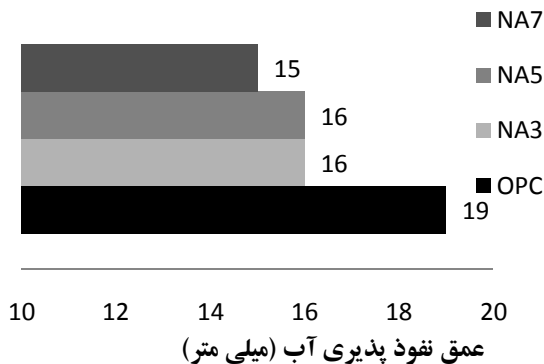
## 3. نتایج و بحث

شکل 1 بیانگر نتایج حاصل از آزمایش زتاپتانسیل برای ذرات نانوسیلیس، نانو اکسید آهن، نانو اکسید آلومینیوم و نانو رس در غلظت های مختلف می باشد. کمترین میزان زتاپتانسیل که به صورت میلی ولت ارائه می شود نشان دهنده ی میزان بهینه ذره ی نانو در محلول (اینجا آب) است. با توجه به این مقدار، بازه ی بهینه ای از غلظتهای نانو انتخاب شد. (غلظت های 0/3٪، 0/5٪ و 0/7٪)

در نفوذپذیری است که رقم قابل ملاحظه ای می باشد اما نصف مقدار مربوط به نانو سیلیس است. تفاوت قطر نانو آلومینا با نانو سیلیس و همچنین اختلاط مناسب تر نانو سیلیس با آب از دلایل اختلاف این مقادیر است. نکته ی مهم دیگر کاهش عمق نفوذ با افزایش غلظت ذره ی نانو هم برای سیلیس و هم برای آلومینا است.

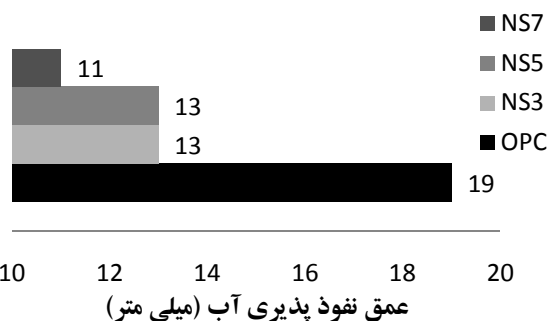


شکل 1: نتایج حاصل از آزمایش زتاپتانسیل برای ذرات نانو سیلیس، نانو اکسید آهن، نانو اکسید آلومینیوم و نانو رس در غلظت های مختلف در مسئله نفوذ پذیری، آنچه که باعث بهبود خواص است کاهش عمق نفوذ پذیری آب است که به صورت میلی متر ارائه می شود. در تمام غلظت های نانو سیلیس کاهش بسیار خوب نفوذ پذیری مشاهده شد. این مقدار در حالت بهینه 7 دهم درصدی، کاهش 8 واحدی یا 42 درصدی نفوذ پذیری برای قالب 28 روزه را بوجود آورد. قالب 28 روزه پنج روز تحت آزمایش قرار داشت و مطابق نتایج بدست آمده توانست 8 واحد عمق نفوذ را کاهش دهد. دلیل این کاهش بسیار آشکار است. ذرات نانو سیلیس، اگر به خوبی در سطح سیمان پخش شوند می توانند حفره های در مقیاس نانو را که آب قادر است از آن ها نفوذ کند را پر کنند.

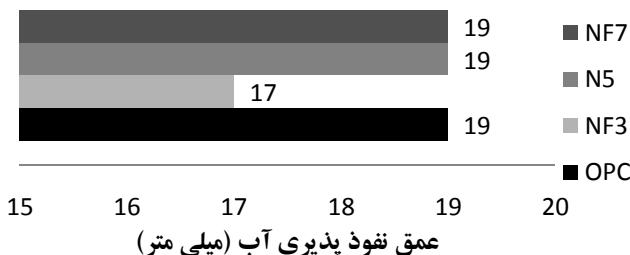


شکل 3: مقایسه عمق نفوذ پذیری آب در قالب های سیمانی شاهد و نانو اکسید آلومینیوم (28 روزه) پس از گذشت 5 روز بر حسب درصد وزنی

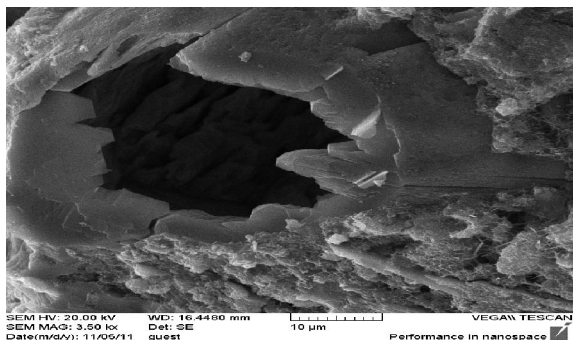
نانو ذره اکسید آهن در بهترین حالت یعنی 3 دهم درصد توانسته عمق نفوذ را دو واحد یعنی ده درصد کاهش دهد و در بقیه غلظتها تاثیری بر نفوذ پذیری نداشته است. این مسئله نشان می دهد که ذرات نانو به علت اندازه بسیار کوچک آن توانایی پوشاندن هر چند کم حفره ها را دارند اگر چه اجتماع و به هم چسبیدن این ذرات سبب ایجاد مناطق با ساختار ضعیف در بتن می گردد. بنابر این می توان نتیجه گیری کرد که افزودن نانو ذرات اکسید آهن از یک طرف باعث بهبود نفوذ پذیری سیمان حاصل از نفوذ پذیری ذره ی نانو اکسید آهن در شکل زیر برای غلظت های مختلف ارائه شده است.



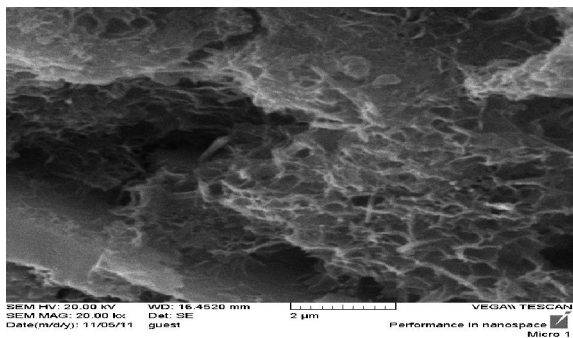
شکل 2: مقایسه عمق نفوذ پذیری آب در قالب های سیمانی شاهد و نانو سیلیس (28 روزه) پس از گذشت 5 روز بر حسب درصد وزنی مطابق شکل 3 تمامی قالب های حاوی آلومینا، نسبت به قالب شاهد عمق نفوذ پذیری را کاهش داده اند. بهترین غلظت برای نانو ذره آلومینا 7 دهم درصد است. این غلظت از نانو ذره توانسته چهار واحد عمق نفوذ پذیری در قالب ها را بهبود بخشد. این مقدار معادل 21 درصد کاهش



شکل 4: مقایسه عمق نفوذ پذیری آب در قالب های سیمانی شاهد و نانو اکسید آهن (28 روزه) پس از گذشت 5 روز بر حسب درصد وزنی

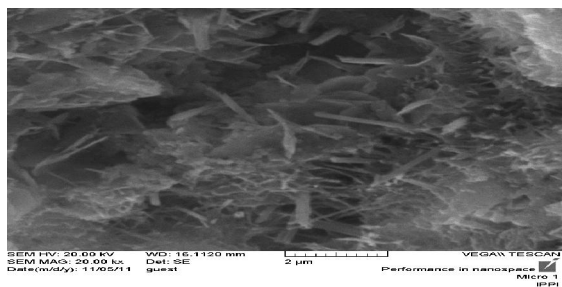


شکل 6: عکس SEM از ساختار قالب شاهد در بزرگنمایی 10 میکرومتر



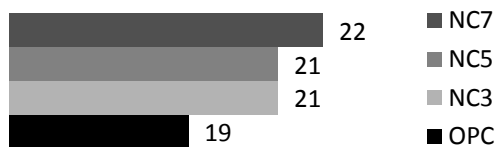
شکل 7: عکس SEM از ساختار قالب شاهد در بزرگنمایی 2 میکرومتر

شکل های 8 و 9 ساختار قالب های حاوی نانوسیلیس با دو بزرگنمایی مختلف را نشان می دهند. با توجه به این عکس ها و در قیاس با قالب شاهد می توان گفت که ساختار C-S-H مشاهده شده در شکل، چگال تر از قالب شاهد بوده و حفره ی موجود در قالب شاهد نیز در ساختار قالب نانو سیلیس یافت نمی شود. در حقیقت این موارد سبب افزایش مقاومت، استحکام فشاری و کاهش نفوذ پذیری قالب نانو سیلیس در قیاس با قالب شاهد عکس به وضوح بیانگر تفاوت ساختار این قالب و قالب شاهد است. همانطور که در بخش های قبلی نیز گفته شد، مشارکت نانو سیلیس در واکنش پوزولانی و افزایش سطح واکنش به دلیل سطح ویژه ی بالای ذرات نانو اضافه شده به نمونه ها، سبب تبدیل بیشتر آهک به سیلیکات کلسیم شده و همین مسئله باعث چگال تر شدن ساختار سوزنی قالب گردیده است.



شکل 8: عکس SEM از ساختار قالب نانو سیلیس در بزرگنمایی 2 میکرومتر

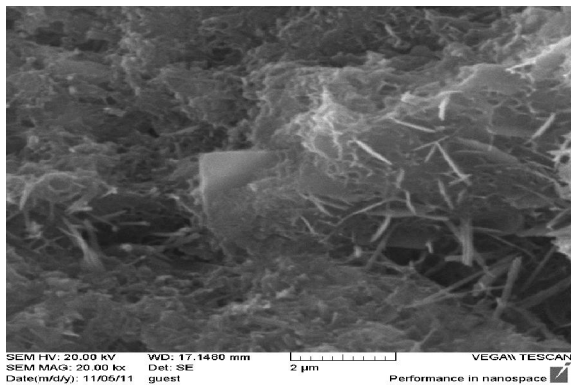
نتایج حاصله از نفوذ پذیری آب در قالب های حاوی نانو رس در شکل زیر ارائه شده است. نتایج بیانگر افزایش نفوذ پذیری این قالب ها در قیاس با قالب شاهد است. در بهترین حالت، قالب حاوی نانو رس، سه واحد یا معادل 15 درصد باعث ضعیف تر شدن در برابر خواص نفوذ پذیری شده است.



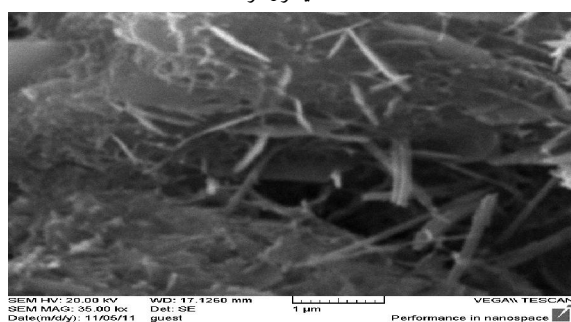
عمق نفوذ پذیری آب (میلی متر)

شکل 5: مقایسه عمق نفوذ پذیری آب در قالب های سیمانی شاهد و نانو رس (28 روزه) پس از گذشت 5 روز بر حسب درصد وزنی برای بررسی هرچه دقیق تر ساختار قالب های ساخته شده، نتیجه گیری کلی در مورد قالب ها و انطباق نتایج فیزیکی با ساختار قالب، از قالب های تهیه شده با ترکیب درصد بهینه از ذرات نانو، در بزرگنمایی های مختلف عکس برداری شد. قبل از عکس برداری از نمونه ها ضروری است که آماده سازی لازم بر روی آنها انجام شود. به این منظور ابتدا نمونه ها توسط دستگاه برش به ابعاد بسیار کم بریده و به دلیل اینکه این قطعات هادی جریان برق نبودند در مرحله بعد، بر روی آنها روکشی از طلا نشانده شد. در ادامه این بخش از گزارش، تصاویرهای گرفته شده از نمونه های مختلف مورد بحث و بررسی قرار خواهد گرفت.

شکل های 6 و 7 به ترتیب نشان دهنده ی قالب شاهد در ابعاد 10 میکرومتر و 2 میکرومتر است. حفره ی بزرگ مشاهده شده در سطح قالب یکی از دلایل نفوذ پذیری بالای نمونه ها بدون حضور ذرات نانو است. در نمونه های شاهد حفره های از این دست زیاد وجود داشت در حالیکه در نمونه های حاوی نانو ذرات به دلیل پر شدن این حفره ها بوسیله ذرات با ابعاد نانو، حفره با این ابعاد مشاهده نشد. ساختار سوزنی شبکه های C-S-H در نمونه های شاهد خصوصا در عکسهای با بزرگنمایی بیشتر به وضوح دیده می شود. در تصاویر بعدی خواهیم دید که این ساختار توسط ذرات نانو به ساختارهای چگال تر تبدیل می شود. و این تبدیل است که باعث بهبود خواص فیزیکی قالب های حاوی نانو خواهد شد.

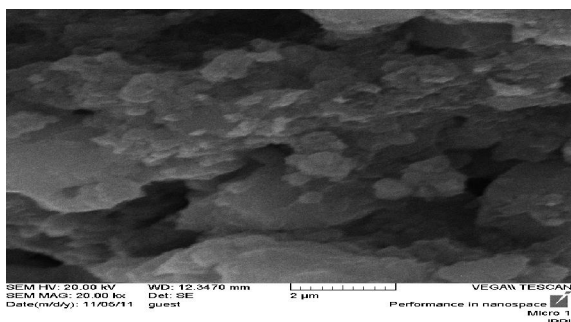


شکل 12: عکس SEM از ساختار قالب نانو اکسید آهن در بزرگنمایی 2 میکرومتر

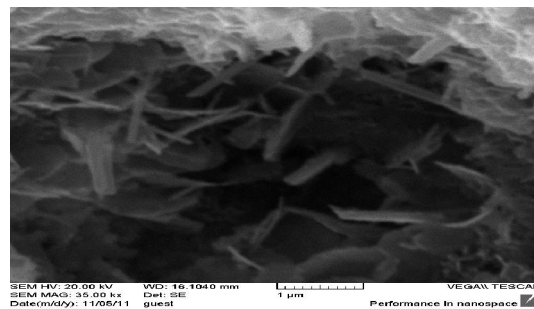


شکل 13: عکس SEM از ساختار قالب نانو اکسید آهن در بزرگنمایی 1 میکرومتر

برای بررسی بیشتر قالب حاوی نانو رس، از سه ناحیه ی متفاوت نمونه و با بزرگنمایی مختلف عکس برداری شد. نتایج حاصله در شکل های 14 و 15 ارائه شده است. دقت در این تصاویر گویای این واقعیت است که اگرچه ساختار سیمان چگال تر شده اما حفره هایی که در نمونه وجود دارد سبب افزایش عمق نفوذ آب، شده است. این ساختار چگال در قیاس با قالب حاوی نانو اکسید آهن، استحکام فشاری و مقاومت بالاتری را ایجاد نموده ولی حفره های حاصله سبب افزایش عمق نفوذ پذیری این قطعات شده است.

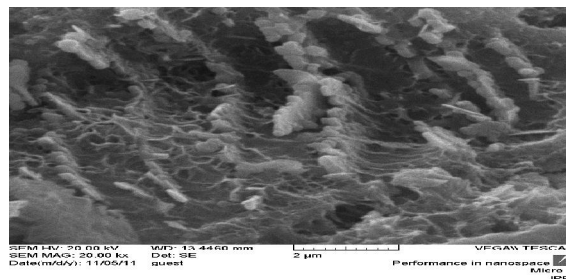


شکل 14: عکس SEM از ساختار قالب نانو رس در بزرگنمایی 2 میکرومتر

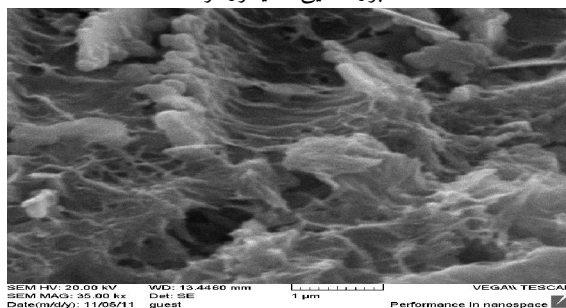


شکل 9: عکس SEM از ساختار قالب شاهد در بزرگنمایی 1 میکرومتر

شکل های 10 و 11، ساختار قالب حاوی نانو آلومینا با دو بزرگنمایی متفاوت را نشان می دهد. هرچند ساختار سیمان و سیلیکات کلسیم چگالتر را می توان در این عکس ها مشاهده نمود ولی به علت عدم حضور نانو آلومینا در واکنش پوزولانی، ساختار سوزنی همچنان قابل مشاهده است. نکته ی مهم در این عکس ها عدم وجود حفره هایی با اندازه 1 میکرو متر بوده که نشان می دهد نانو آلومینا توانسته تا حدودی حفره های قالب شاهد را پر کند.



شکل 10: عکس SEM از ساختار قالب نانو آلومینا در بزرگنمایی 2 میکرومتر



شکل 11: عکس SEM از قالب نانو آلومینا در بزرگنمایی 1 میکرومتر

شکل های 12 و 13 ساختار قالب حاوی نانو اکسید آهن با دو بزرگنمایی متفاوت را نشان می دهند. ساختار سوزنی نشان داده شده در این شکلها دلیل اصلی بر ضعیف تر بودن این قالب ها است. نکته دیگر که از ساختار قالب بر داشت می شود، عدم وجود حفره هایی با سایز 1 میکرو متر است که باعث کاهش عمق نفوذ آب در آنها است.

از نانو اکسید آهن، بوجود آمدن رنگ سرخ یکنواخت در قالب های سیمانی است.

هرچند ذرات نانو و به خصوص نانو سیلیس باعث ارتقاء خواص سیمان شده است اما جنبه ی اقتصادی افزودن این ذرات (بالا بودن قیمت ذرات نانو نسبت به سیمان ارزان قیمت)، این مسئله را به شدت تحت الشعاع خود قرار می دهد. تنها کاربردهای خاص است که می تواند حضور ذرات نانو در صنعت سیمان و ساخت بتن را توجیه کند. از جمله این کاربردها می توان به استفاده از آن در سازه هایی که نیاز به حداقل نفوذ سیال در دیواره داشته باشد اشاره کرد. مثال برای این سازه ها مخازن ذخیره سوختهای هیدروکربوری و مواد رادیواکتیو است که بتن های معمولی توانایی حضور در این عرصه را ندارند. با توجه به نتایج حاصله و نیز اهمیت عدم نشت و نفوذ مواد ذکر شده، به کارگیری ذرات نانو در این زمینه، جایگاه ویژه و غیرقابل انکاری پیدا کرده و تحقیقات بیشتر در این زمینه توصیه می شود.

#### تقدیر و تشکر

از زحمات و مساعدتهای ارزشمند جناب آقای مهندس ربانی، مدیر عامل محترم سیمان ممتازان کرمان که با نگاه ژرف اندیش و علاقه بی بدیل خود در راستای اعتلای پژوهش گامی ارزشمند را برداشته اند کمال تشکر و قدردانی می نمایم.

#### مراجع

- [1] B. W. Jo, C. H. Kim, G. Tae, J.B. Park, Constr. Build. Mater. 21 (2007) 127.  
[2] A. H. Ebrahimi, Master Thesis, (2010), Chemical Engineering Department, Shahid Bahonar University of Kerman, Iran.

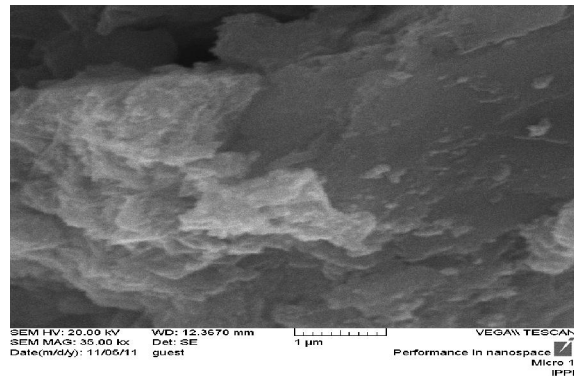
نویسندگان مسئول:

\* محمد مهدی افصحی (دکترای مهندسی شیمی)

آدرس: کرمان، بلوار جمهوری اسلامی، بخش مهندسی شیمی، دانشکده فنی دانشگاه شهید باهنر کرمان

\*\* سعید غریب حسینی (کارشناس ارشد شیمی آلی)

آدرس: کرمان، کیلو متر 25 جاده رفسنجان، واحد کنترل کیفی و آزمایشگاههای کارخانه سیمان ممتازان کرمان.



شکل 15: عکس SEM از ساختار قالب نانو رس در بزرگنمایی 1

میکرومتر

#### 4. نتیجه گیری کلی

طی این مقاله اثرات افزودن ذرات در مقیاس نانو به ساختار سیمان بررسی شد. در این پروژه تاثیر ذرات نانو سیلیس، نانو اکسید آهن، نانو اکسید آلومینیوم و نانو رس به عنوان افزودنی به سیمان نسبت به قالب شاهد مطالعه گردید. در نحوه ی ساخت قالبها و شرایط نگهداری آنها استاندارد ملی ایران و EN 196 رعایت شد. ذرات نانو همان طور که پیش بینی می شد می توانند حضرات نانویی سیمان را پر کرده و از نفوذ آب به درون این قالب ها جلوگیری کنند. ذره ی نانو سیلیس در بهترین حالت توانست عمق نفوذ آب در طی پنج روز را به میزان 8 میلی متر یا معادل 42 درصد کاهش داده که این کاهش با افزایش زمان دارای شیب و آهنگ کمتری خواهد بود. به طور کل نانو آلومینیوم و نانو اکسید آهن نیز قابلیت کاهش عمق نفوذ را دارند ولی نانو رس در این زمینه نیز دارای نتایج ضعیف تری است. تصاویر گرفته شده از ساختار قالب شاهد توسط میکروسکوپ الکترونی نشان دهنده ی این موضوع است که حفره های بزرگ موجود در آن سبب تسهیل نفوذ آب در ساختار سیمان شده است. ساختمان سیلیکات کلسیم قالب شاهد دارای ساختار سوزنی شکل است که این ساختار در نمونه های نانو به ترتیب از اکسید آهن به خاک رس، اکسید آلومینیوم تا نانو سیلیس چگال تر شده و از چگالی ساختار سوزنی کاسته می شود. نانو سیلیس علاوه بر چگال تر کردن ساختار قالب، حفره های نانویی آن را نیز پوشانده و باعث ارتقاء کلیه ی خواص قالب می شود. نانو آلومینیوم نیز به ارتقاء و بهبود خواص قالب کمک می کند، اما میزان بهبود نسبت به نانو سیلیس غیر قابل قیاس است. به طور کل استفاده از نانو اکسید آهن و نانو رس در قالب سیمانی توصیه نمی شود. تنها خاصیت قالب استفاده