

بررسی تأثیر ژل نانو سیلیس و دوده سیلیسی بر خواص مواد پایه سیمانی

محمد کوشافر

دانشجوی کارشناسی ارشد سازه، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته کرمان
m.koshafar@student.ac.ir

سید حسام مدنی

عضو هیئت علمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته کرمان
h.madani@kgut.ac.ir

چکیده:

امروزه به‌طور وسیعی از پوزولان‌ها به عنوان مواد جایگزین سیمان استفاده می‌شود. عملکرد بسیار مطلوب دوده سیلیسی در ارتقاء خواص مکانیکی و دوام بتن و پیشرفت‌های اخیر نانو تکنولوژی سبب جلب توجه جامعه مهندسی برای استفاده از نانوسیلیس‌ها در ارتقاء خواص بتن شده است. در دهه‌های اخیر حجم گسترده‌ای از مطالعات به بررسی تأثیر نانوسیلیس‌ها بر خواص مواد پایه سیمانی پرداخته‌اند. استفاده از نانوسیلیس به عنوان پوزولان جایگزین سیمان، در بسیاری از موارد بهبود خواص از جمله خواص مکانیکی و دوام را نشان داده و باعث افزایش عمر مفید سازه‌های بتنی شده است. البته با توجه به گستردگی انواع نانو سیلیس‌ها مطالعه بر روی برخی از انواع آن‌ها کمتر صورت گرفته است. از جمله نانو سیلیس‌هایی که بسیار کم مورد بررسی قرار گرفته‌اند، ژل‌های نانو سیلیس هستند. این مواد می‌توانند کاربردهای گسترده‌ای به ویژه در ملات‌های خشک پیدا کنند. هدف از انجام این مطالعه ارائه روشی برای تولید ژل نانو سیلیس و همچنین بررسی تأثیر آن روی خواص ملات‌های سیمانی می‌باشد. نتایج نشان دهنده عملکرد مناسب ژل نانو سیلیس در روند کسب مقاومت فشاری در سنین اولیه می‌باشد. همچنین بهبود در ریزساختار به سبب کاهش نفوذ پذیری آب و یون‌های کلراید مشاهده می‌گردد. بهبود خواص مقاومتی و ریز ساختار با افزایش درصد جایگزینی افزایش می‌یابد.

واژگان کلیدی: ژل نانو سیلیس، دوده سیلیسی، مقاومت فشاری، دوام، مواد پایه سیمانی

نانوسیلیس‌ها گروهی از مواد پوزولانی هستند که به دلیل پیشرفت‌های اخیر در زمینه‌های نانو فن آوری مورد توجه محققین قرار گرفته‌اند. مواد نانو به عنوان موادی که حداقل یکی از ابعاد آن (طول، عرض، ضخامت و یا حفرات) زیر ۱۰۰ نانومتر باشد تعریف می‌شوند. نانوسیلیس یک واژه عام بوده و به انواع نانوسیلیس‌ها شامل سل‌های نانوسیلیس، نانوسیلیس‌های پایروژنیک، نانوسیلیس‌های رسوبی، ژل‌های نانو سیلیس، نانو سیلیس‌های پوسته‌ای^۱ و نانو سیلیس‌های متخلخل^۲ (سایز حفرات نانومتری) با سطوح ویژه از ۵۰ تا ۱۰۰۰ مترمربع بر گرم نسبت داده می‌شود [۸-۱]. نانوسیلیس‌ها دارای خلوص بسیار بالا (بیشتر از ۹۹ درصد) هستند. عملکرد خوب ذرات سیلیس آمورف در اندازه‌های میکرو و نانو در ارتقاء خواص مواد پایه سیمانی ناشی از دو مکانیزم اصلی است:

۱- این مواد به دلیل دارا بودن سطوح ویژه و خلوص بسیار بالا در مقایسه با پوزولان‌های دیگر واکنش پوزولانی سریع‌تری از خودشان نشان می‌دهند. به عبارت دیگر با کاهش یافتن اندازه ذرات نسبت سطح مؤثر به حجم ذرات افزایش می‌یابد که بدین معنی خواهد بود که واکنش پذیری مواد در ابعاد نانو در قیاس با مواد در ابعاد بزرگتر افزایش می‌یابد از این‌رو انتظار می‌رود استفاده از نانو ذرات تأثیرات قابل توجهی در خواص بتن داشته باشند [۹-۱۱].

۲- بهبود ریزساختار خمیره سیمان از طریق ایجاد مراکز هسته‌زایی برای فرآورده‌های واکنش هیدراسیون که ناشی از ابعاد نانو متری این مواد است [۱۲].

شایان ذکر است در مواد ریز با سطح ویژه زیاد، نیروهای جاذب سطحی قابل توجهی وجود دارند که تمایل به کلوخه شدن را در آن‌ها تشدید می‌کنند [۱۳]. وضعیت پخش دوده سیلیسی و نانو سیلیس‌ها و پارامترهای تأثیرگذار روی آن توسط برخی از محققین مورد بررسی قرار گرفته است [۱۴-۱۸].

مقالات متعدد درباره اثر نانو ذرات بر خواص ملات‌های سیمانی و بتن به چاپ رسیده است. بررسی گزارش‌ها نشان می‌دهد که نتایج به دست آمده از تأثیر نانو سیلیس دارای تناقض و واگرایی‌های است. [۱۹-۲۵] که این مهم می‌تواند به دلیل تفاوت در حالت و روش تولید، نسبت مولاریته و واکنش دهنده‌ها، پیش ماده‌های سیلیسی مورد استفاده قرار گرفته، شکل، نوع، سایز، مورفولوژی ذرات، مورفولوژی کلوخه‌های تشکیل شده، مدت زمان واکنش واکنش‌دهنده‌ها و درجه پخش نانو مواد در ماتریس سیمان باشد.

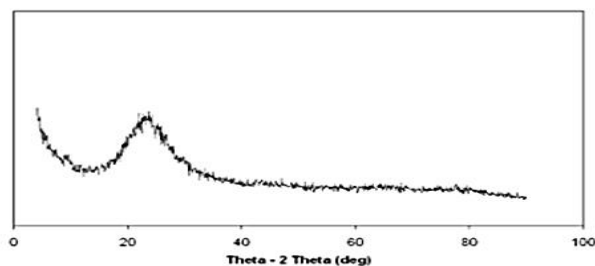
Oltulu و همکاران نشان دادند که افزودن نانوسیلیس به بتن باعث افزایش مقاومت فشاری می‌شود و با افزایش درصد جایگزینی نانوسیلیس مقاومت فشاری بهبود می‌یابد [۲۶]. مطالعه افزایش قابل توجه مقاومت فشاری ملات در سنین اولیه و به ویژه در سن ۱ روز مشاهده نمود. [۲۷] در این مطالعه میزان افزایش مقاومت در سن ۱ روز نسبت به ملات کنترل حدود ۸۹، ۱۰۰ و ۳۵ درصد برای ۳، ۵ و ۸ درصد سل سیلیس افزوده شده به سیمان گزارش شده است که علت این افزایش مقاومت زود هنگام را نویسندگان مقاله واکنش‌های بسیار سریع پوزولانی نانو ذرات و همچنین ایجاد هسته‌های بسیار زیاد سیلیس جهت رسوب محصولات هیدراسیون عنوان نموده‌اند. Quercia و همکاران مطالعات پیرامون تأثیر نانوسیلیس بر روی دوام انجام داده‌اند که مشخص می‌شود جایگزینی در صد های پایینی نانو سیلیس می‌تواند به صورت قابل توجهی نفوذ کلرید و انبساط ناشی از حملات سولفاتی را کاهش دهد [۲۸]. J. و همکاران بررسی ساختار بتن حاوی نانوسیلیس و همچنین نفوذپذیری آن را مورد مطالعه قرار داد و مشخص شد که ساختار بتن حاوی نانو سیلیس یکنواخت تر و فشرده تر می‌باشد و همچنین نفوذپذیری بتن حاوی نانو سیلیس به طور چشمگیری کاهش یافته است [۲۹]. در مطالعه خالو و حسینی در مورد تأثیر نانوسیلیس بر مقاومت ملات‌های سیمانی مشاهده شده است که در نسبت آب به مواد سیمانی برابر، جایگزینی

۳ درصد سیمان با نانوسیلیس افزایش ۱۰۵ درصدی مقاومت فشاری را در سن ۲۸ روز را ایجاد نموده است [۳۰]. در تحقیقات خانزادی و همکاران مشاهده شد با استفاده از نانوسیلیس در بتن می توان به مقاومت های فشاری قابل ملاحظه و به وضوح بیشتر از بتن های معمولی و حاوی دوده سیلیس در سنین اولیه بتن دست یافت اما این بهبود در کسب مقاومت پس از گذشت زمان چندان محسوس نیست [۳۱]. صدرممتازی و همکاران مشاهده نموده اند که سل نانوسیلیس روند کسب مقاومت فشاری ملات های سیمانی را تسریع می نماید و در سن ۹۰ روز مقاومت های تقریباً برابر با ملات های کنترل برای درصد های جایگزینی سیمان با ۱ تا ۳ درصد سل سیلیس فراهم می آورد. همچنین نتایج حاکی از کاهش جذب مویینه آب، با افزودن نانوسیلیس بوده است [۳۲]. یکی از انواع نانو سیلیس که کمتر مورد بررسی قرار گرفته است ژل نانو سیلیس است. ژل نانو سیلیس نیز در محیط آبی و به صورت کلوخه های متخلخل با ابعاد چند میکرومتر تولید می شوند. از کاربردهای ژل نانو سیلیس می توان استفاده در ملات های خشک، گروت ها و ملات تعمیراتی نام برد. این مطالعه قصد دارد روش سنتز این نوع نانو سیلیس را ارائه و به بررسی و مقایسه اثر ژل نانو سیلیس و دوده سیلیسی در برخی خواص مواد پایه سیمانی بپردازد.

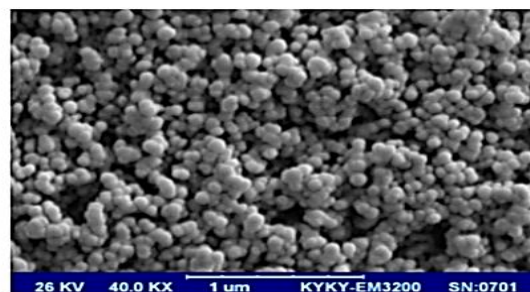
۲- مواد و روش ها

۲-۱- روش سنتز ژل نانو سیلیس

به طور کلی در فرآیند تولید ژل نانو سیلیس از طریق روش سل-ژل، ابتدا یک سل پایدار تهیه می شود و سپس طی ژلاسیون این سل ناپایدار شده و تبدیل به ژل می گردد، در مرحله بعد ژل شسته شده و ناخالصی های آن حذف می شوند و در پایان ژل خشک می گردد. غالباً مواد خام اولیه ای که در این روش مورد استفاده قرار می گیرند، نمک های غیر ارگانیک (سیلیکات سدیم) یا ترکیبات ارگانیک فلزی (TMOS و TEOS) هستند [۱۳، ۳۳]. در این مطالعه ژل نانو سیلیس از ماده پایه سیلیکات سدیم تهیه شده است. بدین منظور ابتدا محلول آب شیشه (سیلیکات سدیم) به عنوان ماده اولیه را به وسیله اضافه کردن آب رقیق می کنیم تا غلظت محلول به حدود ۷-۱۰ درصد برسد. سپس در حالی که مخلوط در حال هم خوردن است قطره قطره به آن اسید اضافه می کنیم. بدین ترتیب شبکه های به هم پیوسته سیلیس یا به عبارتی ژل سیلیس به وجود خواهد آمد. ژل به دست آمده سفید رنگ است. در این مرحله ژل ابتدا به وسیله محلول قلیایی با دمای حدود ۷۰-۹۰ درجه سانتی گراد و سپس چند بار نیز به وسیله آب مقطر شسته شده تا ناخالصی ها از محلول خارج شود. پس از شستن محلول حاصل را در دمای ۱۱۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت خشک کرده و از طریق آسیاب کردن به حالت پودری تبدیل می شود. تصویر میکروسکوپ روبش الکترونی گرفته شده از محصول نهایی و همچنین پراش اشعه ایکس در شکل ۱ نشان داده شده است. همان طور که در شکل مشاهده می گردد، ذرات کروی شکل بوده و اندازه ذرات در محدوده ۴۰-۶۰ نانومتر می باشد. همچنین پراش اشعه ایکس نشان دهنده آمورف بودن ذرات نانو سیلیس تولید شده است.



(ب)



(الف)

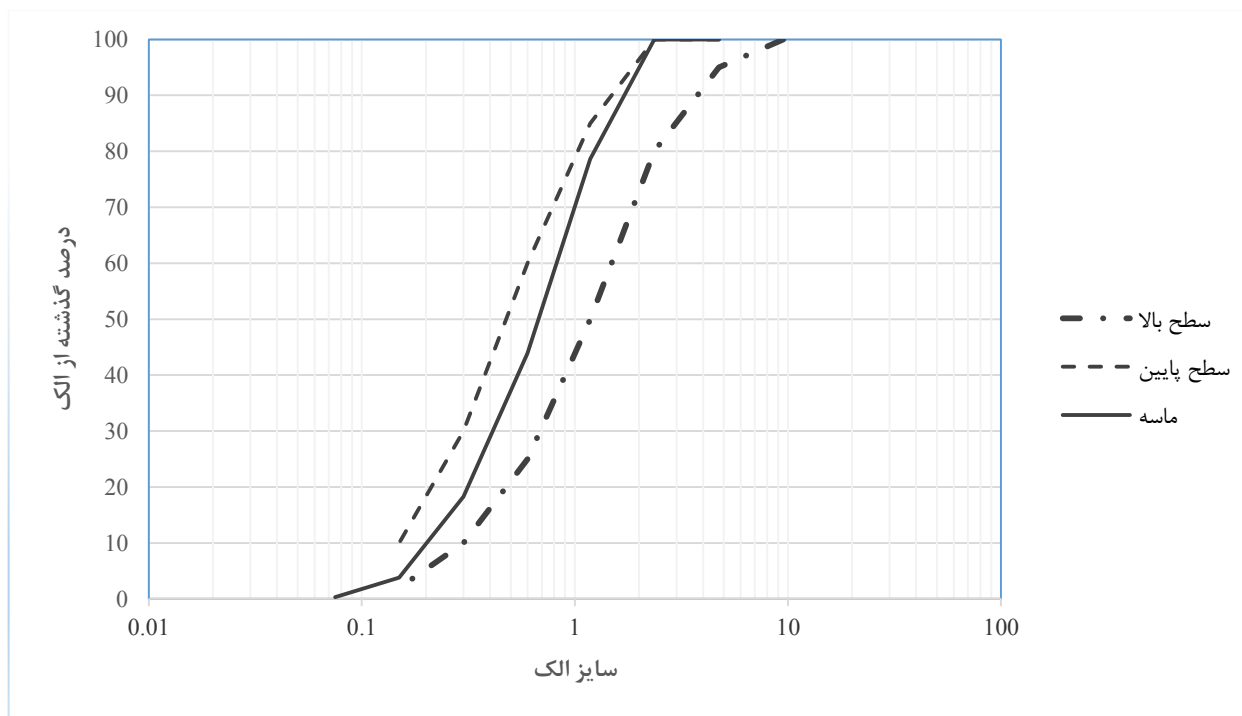
شکل ۱- (الف) تصویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از ژل نانو سیلیس (ب) طیف XRD ژل نانو سیلیس

۲-۲- مصالح مصرفی

سیمان مورد استفاده در ساخت تمامی نمونه‌ها، سیمان تیپ ۴۲۵-۱ ممتازان کرمان با سطح ویژه $0.315 \frac{m^2}{g}$ و مطابق استاندارد ASTM C150 می‌باشد. در این مطالعه از ژل نانو سیلیس که در مرحله قبل سنتز گردید و دوده سیلیسی محصول شرکت صنایع فرو آلیاژ ازنا با وزن مخصوص $2.2 \frac{g}{cm^3}$ و سطح ویژه $21 \frac{m^2}{g}$ استفاده شده است. مشخصات شیمیایی سیمان و دوده سیلیسی در جدول ۱ آمده است. سنگ‌دانه مصرف شده از نوع سنگ‌دانه سیلیسی است که دانه بندی آن مطابق استاندارد ملی ایران شماره ۳۰۴۰ و با حداکثر سایز سنگ‌دانه ۲ میلی‌متر در شکل ۲ قابل مشاهده است. وزن مخصوص سنگ‌دانه $2.45 \frac{g}{cm^3}$ و مقدار جذب آب اشباع با سطح خشک برابر ۱.۲٪ می‌باشد. در این پژوهش از فوق روانساز پایه کربوکسیلاتی با غلظت ۳۰ درصد مواد جامد و جرم حجمی $\frac{g}{cm^3}$ ۱.۱۸ استفاده شده است.

جدول ۱- مشخصات شیمیایی سیمان

مشخصات شیمیایی	(SiO ₂)%	(CaO)%	(Al ₂ O ₃)%	(Fe ₂ O ₃)%	(MgO)%	(SO ₃)%	(Na ₂ O)%	(K ₂ O)%	LOI
سیمان	۲۱.۵	۶۱.۱۲	۴.۰۶	۳.۸	۱.۸	۲.۵	۰.۱۲	۰.۷۳	۱.۵
دوده سیلیسی	۹۴.۶۶	۰.۳۶	۰.۳۱	۰.۶	۰.۷۸	۰.۲۳	۰.۲۲	۰.۲	۱.۷۷



شکل ۲- دانه بندی ماسه استفاده شده در ملات و سطوح استاندارد بالا و پایین استاندارد ۳۰۴۰ ایران

۳- طرح مخلوط

در اکثر مطالعات پیشین مربوط به نانو سیلیس، مقدار نانو سیلیس افزوده شده به صورت جایگزین سیمان و زیر ۱۰٪ بوده است. از این رو در این مطالعه نیز ژل نانو سیلیس و میکرو سیلیس با مقادیر ۷.۵، ۳.۱ درصد وزن مواد سیمانی مورد آزمایش قرار گرفته است.

دستگاه التراسونیک مورد استفاده برای عمل پراکنده سازی نانو سیلیس، محصول شرکت توسعه فناوری مافوق صوت ایران است. فرکانس مورد استفاده قرار گرفته ۲۰ کیلو هرتز و با توان ۳۰۰ وات و به مدت ۱۵ دقیقه می باشد. برای ساخت ملات‌ها ابتدا نانو سیلیس که قبلاً التراسونیک شده است را به آب مخلوط می کنیم. این عمل باعث پخش و پراکندگی بهتر و همگن نانو ذرات و کاهش کلوخه شدگی آن‌ها می گردد. مراحل اختلاط در ادامه آورده شده است.

۱- مخلوط کردن دستی نانوسیلیس و دوده سیلیسی، آب و فوق روانساز

۲- مخلوط کردن سیمان و سنگدانه به صورت خشک به مدت ۲ دقیقه

۳- اضافه کردن آهسته مخلوط آب، نانو سیلیس، دوده سیلیسی و روانساز به مخلوط خشک در حین هم خوردن

۴- دو دقیقه هم زدن توسط مخلوط کن

۵- توقف هم زدن به مدت ۳۰ ثانیه و جمع آوری ملات از دور ظرف

۶- دو دقیقه هم زدن با مخلوط کن

لازم به ذکر است که ماسه استفاده شده به صورت خشک بوده و میزان رطوبت لازم برای شرایط اشباع با سطح خشک به مقدار آب افزوده گردیده است. پس از اختلاط نمونه‌ها را قالب گیری کرده و توسط میز لرزاننده متراکم شده است. پس از یک روز نمونه‌ها از قالب خارج شده و در محلول آب آهک اشباع نگه داری می شود. نسبت آب به مواد سیمانی ۰,۴۲ می باشد. مقدار فوق روانساز به گونه‌ای تنظیم شده که سیلان ملات‌ها در محدوده ۱۹-۲۱ سانتی متر قرار گیرد. نحوه اختلاط ملات‌های سیمانی در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲- طرح اختلاط ملات‌ها

شماره طرح	نام طرح	سیمان (Kg/m ³)	آب (Kg/m ³)	سنگدانه (Kg/m ³)	ژل نانو سیلیس (Kg/m ³)	دوده سیلیسی (Kg/m ³)	روانساز (Kg/m ³)
۱	C	۶۲۵	۲۶۲,۵	۱۳۱۸,۳	-	-	۱,۱۸۷
۲	G1	۶۱۸,۷۵	۲۶۲,۵	۱۳۱۵,۸	۶,۲۵	-	۱,۴۱۷
۳	G3	۶۰۶,۲۵	۲۶۲,۵	۱۳۱۰	۱۸,۷۵	-	۲,۳۱۲
۴	G5	۵۹۳,۷۵	۲۶۲,۵	۱۳۰۲,۹	۳۱,۲۵	-	۳,۶۸۷
۵	G7	۵۸۱,۲۵	۲۶۲,۵	۱۲۹۴,۶	۴۳,۷۵	-	۵,۶۲۵
۶	M1	۶۱۸,۷۵	۲۶۲,۵	۱۳۱۶,۳	-	۶,۲۵	۱,۱۸۷
۷	M3	۶۰۶,۲۵	۲۶۲,۵	۱۳۱۲,۲	-	۱۸,۷۵	۱,۱۸۷
۸	M5	۵۹۳,۷۵	۲۶۲,۵	۱۳۰۷,۵	-	۳۱,۲۵	۱,۵۰۰
۹	M7	۵۸۱,۲۵	۲۶۲,۵	۱۳۰۳,۹	-	۴۳,۷۵	۱,۷۵۰

۴- روش‌های آزمایش

۴-۱- روانی

میزان روانی نمونه‌های ملات توسط میز سیلان، مطابق استاندارد ASTM C-230 به صورت میانگین ۴ نقطه‌ای اندازه گیری گردید. به منظور مقایسه روانی بین نمونه‌های ملات، میزان سیلان ملات‌ها در محدوده ۱۹-۲۱ سانتیمتر در نظر گرفته شد. با اضافه کردن ژل نانو سیلیس و دوده سیلیسی از روانی مخلوط کاسته شد که این مسئله از طریق افزودن روانساز جبران شد.

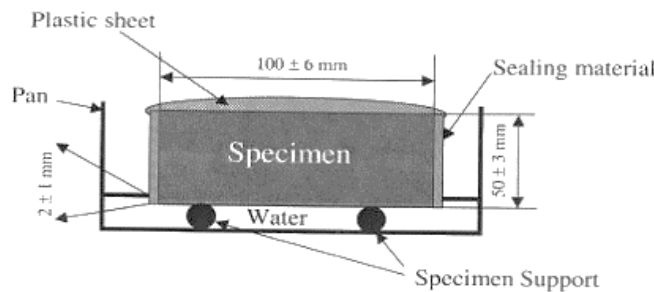
۲-۴- مقاومت فشاری

آزمایش مقاومت فشاری مطابق استاندارد ASTM C-109 و با استفاده از ۳ نمونه مکعبی از هر طرح در هر سن به ابعاد ۵ سانتی متر با رعایت شرایط استاندارد و سرعت بارگذاری یکسان و با مقدار ۱۵۰۰ نیوتن بر ثانیه مورد آزمایش قرار گرفت.

۳-۴- آزمایش نفوذ مویینه

هدف از انجام این آزمایش، تعیین نرخ جذب آب بتن با استفاده از افزایش جرم نمونه است. بدین صورت که این افزایش جرم ناشی از جذب آب، تابع زمان بوده و برای نمونه‌های است که یک طرف آن در آب قرار دارد. در تماس اولیه با آب، قسمتی از نمونه که در تماس با آب قرار می‌گیرد، آب به صورت مویینه در بتن غیراشباع نفوذ کرده و بالایی رود. برای انجام این آزمایش، نمونه‌های استوانه‌ای به ارتفاع 50 ± 3 میلی‌متر مطابق ابعاد لازم ارائه شده در آیین‌نامه ASTM C1585-04 [۳۳] برش داده شده و یک قسمت هر استوانه (قسمت وسط هر استوانه) برای این آزمایش انتخاب می‌گردد. جهت انجام آزمایش سه نمونه از هر طرح تهیه گردید و به مدت ۲۸ روز در محلول آب‌آهک اشباع قرار گرفتند. نمونه‌ها در آون با دمای 65°C قرار داده می‌شوند تا زمانی که تمامی حفرات از آب خالی شوند (نمونه‌ها تا ثابت شدن وزن درون آون قرار می‌گیرند).

بعد از ثابت شدن وزن، نمونه‌ها از آون خارج شده و بدنه کناری آن‌ها مطابق آیین‌نامه با چسب پلاستیکی آب بند می‌شوند. سپس نمونه‌ها را توزین کرده و به‌گونه‌ای که سطح آب به اندازه 1 ± 3 میلی‌متر از تراز کف نمونه‌ها بالاتر باشد، درون ظرف آب قرار داده می‌شوند. وزن نمونه‌ها پس از ۷۲ ساعت قرارگیری در آب و در زمان‌های ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰ دقیقه و ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۲۴، ۴۸، ۷۲ ساعت قرائت شد.



شکل ۳- شماتیک نمونه‌های آزمایش جذب مویینه [۳۳]

مقدار جذب عبارت است از تغییر جرم نمونه تقسیم بر سطح مقطع آن و وزن مخصوص آب که از رابطه (۱) به دست می‌آید. واحد جذب آب I ، (برحسب میلی‌متر) می‌باشد.

$$I = \frac{M_t}{a \cdot d} \quad (1)$$

که در رابطه فوق:

I = مقدار جذب آب برحسب mm

M_t = تغییر وزن نمونه در زمان t برحسب گرم

a = سطح مقطع از نمونه که در تماس با آب است، برحسب میلی مترمربع

d = چگالی آب برحسب gr/mm^3

۴-۴- آزمایش انتشار تسریع شده یون کلراید (RCMT)

یکی از روش‌های متداول برای ارزیابی سریع نفوذپذیری بتن در برابر یون کلراید روش انتشار تسریع شده یون کلراید می‌باشد. در این تحقیق از آزمایش انتشار تسریع شده یون کلراید مطابق با استاندارد NT BUILD492 [۳۴]

استفاده شده است. در ابتدا نمونه‌ها به‌طور کامل شسته و تمیز شده به‌طوری که هیچ‌گونه آلودگی بر روی آن‌ها باقی نماند. هنگامی که سطح نمونه‌ها کاملاً خشک شد، طوری درون محفظه خلأ قرار می‌گیرند تا هر دو سطح نمونه‌ها در معرض خلأ قرار گیرد. پمپ خلأ را روشن نموده و فشار را در عرض چند دقیقه بین ۱۰ تا ۵۰ میلی بار تنظیم می‌کنیم. خلأ را به مدت ۳ ساعت ادامه داده و درحالی‌که این حالت همچنان ادامه دارد، درون محفظه را تا زمانی که نمونه‌ها به‌طور کامل غوطه‌ور شوند، با آب پر می‌کنیم. سپس حالت خلأ را به مدت یک ساعت دیگر ادامه می‌دهیم. سپس نمونه‌ها را به مدت 18 ± 2 ساعت در آب نگه می‌داریم.

نمونه‌ها پس از اشباع با آب، داخل غلاف لاستیکی قرار داده شده و سطح پیرامونی آن‌ها ایزوله می‌شود، سپس محلول سود (هیدرواکسید سدیم) با غلظت ۰٫۳ نرمال، داخل غلاف لاستیکی ریخته شده و با وجه بالایی نمونه بتنی در تماس قرار می‌گیرد. مجموعه آماده شده را داخل ظرف حاوی محلول نمک (سدیم کلرید) با غلظت ۱۰ درصد قرار داده، به نحوی که وجه پایینی نمونه در تماس با محلول نمک باشد. در شکل ۴ به صورت شماتیک نحوه قرارگیری نمونه و غلاف لاستیکی دور آن، داخل ظرف حاوی نمک در آزمایش انتشار تسریع شده یون کلراید ارائه شده است. آزمایش انتشار تسریع شده یون کلراید به درون بتن از طریق شکستن نمونه‌ها و پاشش محلول ۰٫۱ مولار نیترات نقره، بر روی سطح شکسته شده، انجام می‌گردد. پس از گذشت حدود ۱۵ دقیقه به وسیله کولیس و یا خط کش مناسب عمق نفوذ از وسط نمونه تا لبه‌ها مطابق شکل ۵ قرائت می‌شود. ضریب انتشار یون کلراید از رابطه (۲) محاسبه خواهد شد. در این مطالعه آزمایش انتشار تسریع شده یون کلراید در سن ۲۸ روز انجام گرفته است.

$$D_{nssm} = \frac{0.0239(273+T) \times L}{(U-2) \times t} \times (X_d - 0.0238) \times \sqrt{\frac{(273+T) \times L \times X_d}{U-2}} \quad (2)$$

$$= D_{nssm} \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$$

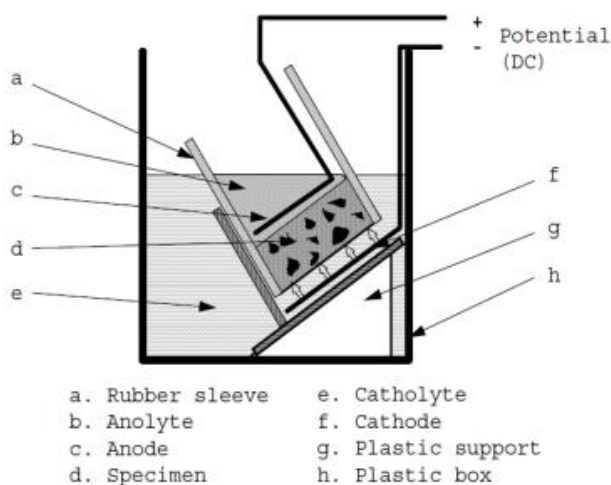
= مقدار ولتاژ اعمالی U

T = میانگین دمای اولیه و ثانویه در محلول آب نمک

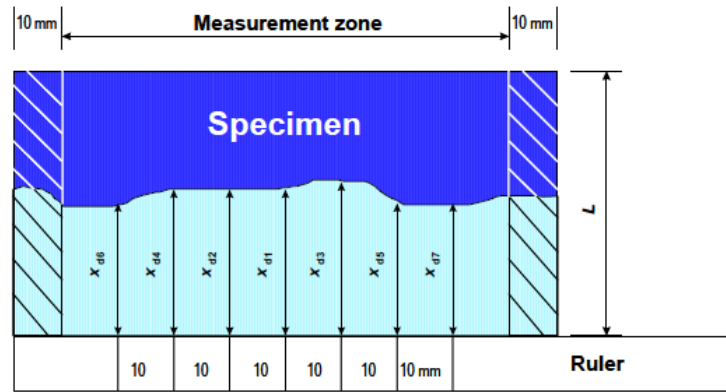
L = ضخامت نمونه بر حسب میلی‌متر

X_d = میانگین مقادیر عمق نفوذ

t = مدت زمان آزمایش، بر حسب ساعت



شکل ۴- تجهیزات آزمایش انتشار تسریع شده یون کلراید به صورت شماتیک [۳۴]

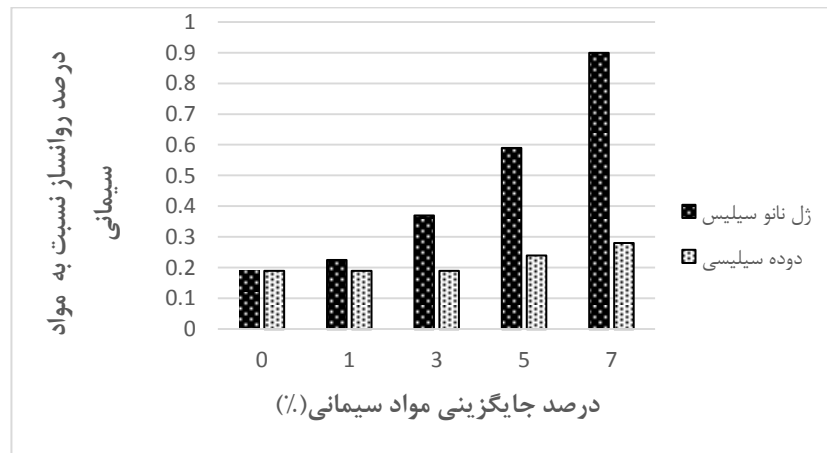


شکل ۵ - اندازه گیری عمق نفوذ یون کلراید به صورت شماتیک [۳۴]

۵- نتایج

۵-۱- روانی

فوق روانساز لازم برای حفظ کارایی ملات‌های سیمانی حاوی دوده سیلیسی و ژل نانو سیلیس در محدوده سیلان 1 ± 20 سانتی‌متر در جدول ۳ ارائه گردیده است. در شکل ۵ نیز درصد استفاده شده روانساز نسبت به سیمان برای جایگزینی‌های مختلف نانو سیلیس و دوده سیلیسی آورده شده است. همان‌طور که در شکل مشخص است، سطح ویژه، مقدار نانوسیلیس و میکرو سیلیس فاکتورهایی مؤثر بر نیاز آبی مخلوط‌های بتنی بوده‌اند. با افزایش مقدار نانوسیلیس میزان فوق روانساز لازم برای دستیابی به سیلان مورد نظر افزایش یافته است. در دوده سیلیسی نیز با افزایش استفاده دوده میزان فوق روانساز افزایش می‌یابد لیکن در مقایسه با دوده سیلیسی نیاز آبی مخلوط‌های حاوی نانوسیلیس در درصد جایگزینی برابر بیشتر بوده است به عنوان مثال در ۵ درصد جایگزینی سیمان استفاده از ژل نانوسیلیس و دوده سیلیسی به ترتیب مقدار روانساز به میزان ۰,۶ و ۰,۲۴ درصد وزن مواد سیمانی بوده است. علت اصلی کاهش کارایی مواد پایه سیمانی در حضور نانوسیلیس‌ها جذب قابل توجه آب در ساختار کلوخه‌ای نانوسیلیس‌ها در محیط سیمانی می‌باشد. این ساختار کلوخه‌ای آب موجود را در ساختار خود حبس می‌نماید. [۳۵] از این رو سبب کاهش روانی می‌گردد. برای آزاد شدن آب محبوس در ساختار ژل شده نانوسیلیس‌ها نیاز به مقادیر قابل توجه فوق روانساز می‌باشد. این فوق روانساز از طریق یون‌های واسط چند ظرفیتی به سطح منفی ذرات سیلیس جذب شده و ساختار کلوخه‌ای آن‌ها را تضعیف می‌کند، بدین ترتیب می‌تواند آب محبوس در ساختار نانوسیلیس‌ها را آزاد کند. به همین سبب استفاده از روانساز در این مخلوط‌ها نسبت به ملات کنترل و ملات حاوی دوده سیلیسی برای سیلان یکسان افزایش می‌یابد.

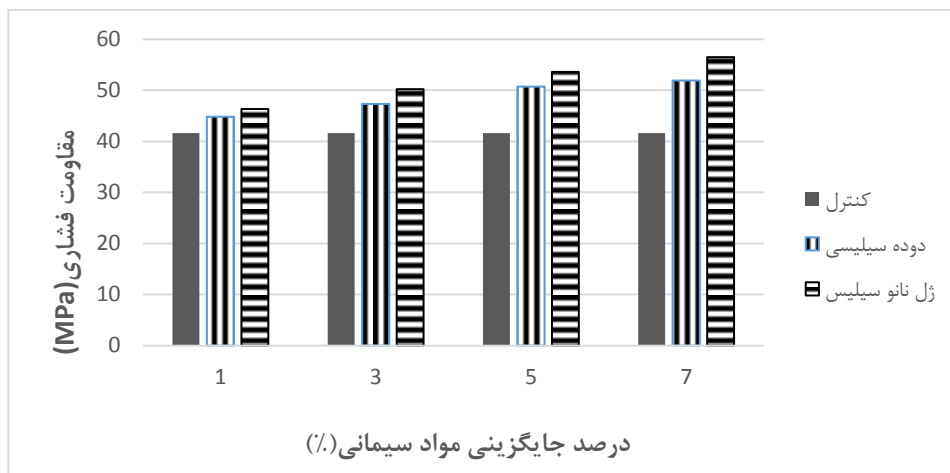


شکل ۵ - میزان فوق روانساز (درصد استفاده روانساز نسبت به وزن مواد سیمانی) ملات‌های سیمانی برای حفظ کارایی

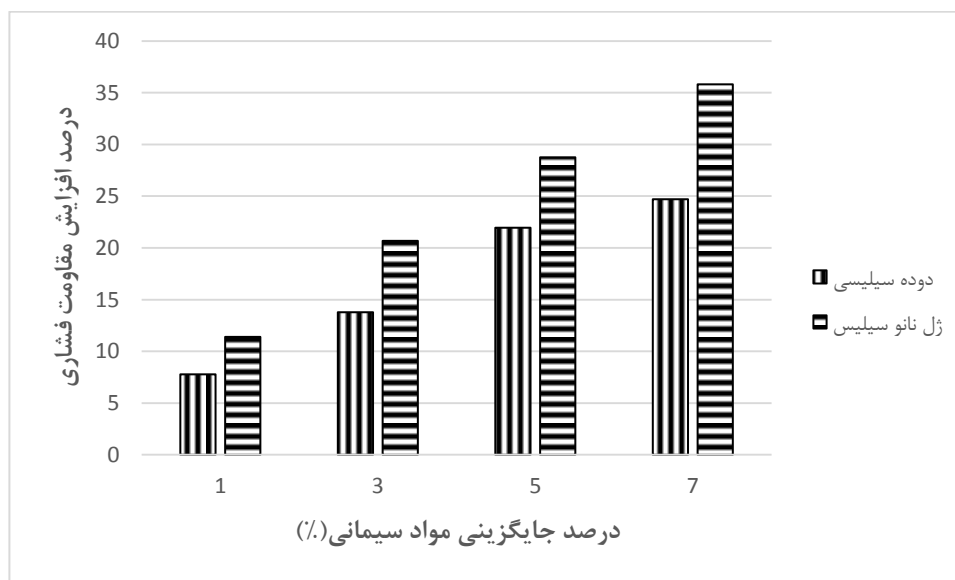
۲-۵ مقاومت فشاری

نتایج آزمایش مقاومت فشاری نمونه‌ها پس از ۷ و ۲۸ روز عمل آوری و درصد افزایش مقاومت نمونه‌ها نسبت به نمونه شاهد در شکل‌های ۶-۹ نشان داده شده است. نتایج بیانگر آن هستند که جایگزینی بخشی از سیمان با انواع نانوسیلیس سبب تسریع در روند کسب مقاومت فشاری ملات‌ها گردیده است. که این مسئله به دلیل تسریع هیدراسیون سیمان و واکنش پوزولانی سریع نانوسیلیس‌ها در سنین اولیه می‌باشد. در سنین بالا تأثیر این مواد بر بهبود خواص مکانیکی در مقایسه با سنین اولیه روند کاهشی پیدا می‌کند.

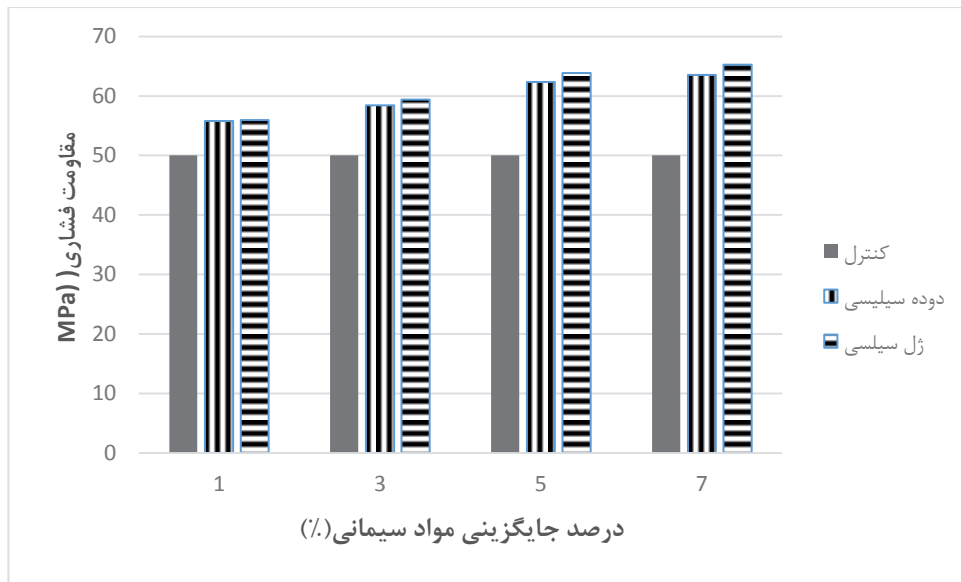
همان‌طور که ملاحظه می‌شود افزودن ژل نانو سیلیس و دوده سیلیسی باعث افزایش مقاومت فشاری در این سنین می‌گردد. در سن ۷ روز افزایش مقاومت ملات حاوی نانوسیلیس بیشتر از دوده سیلیسی می‌باشد. در این سن بیشترین افزایش مربوط به مقدار جایگزینی ۷٪ و به مقدار حدود ۳۶٪ می‌باشد. در دوده سیلیسی در سن ۷ روز نیز بیشترین مقاومت در مقدار جایگزینی ۷٪ و به مقدار ۲۴٪ می‌باشد. اما این روند با گذشت زمان تأثیر اولیه تسریع‌کنندگی نانو مواد به تدریج کاهش می‌یابد. مقاومت فشاری نمونه‌های حاوی نانوسیلیس در همه سنین از نمونه شاهد بیشتر بوده و با افزایش درصد جایگزینی نانوسیلیس مقاومت فشاری افزایش می‌یابد.



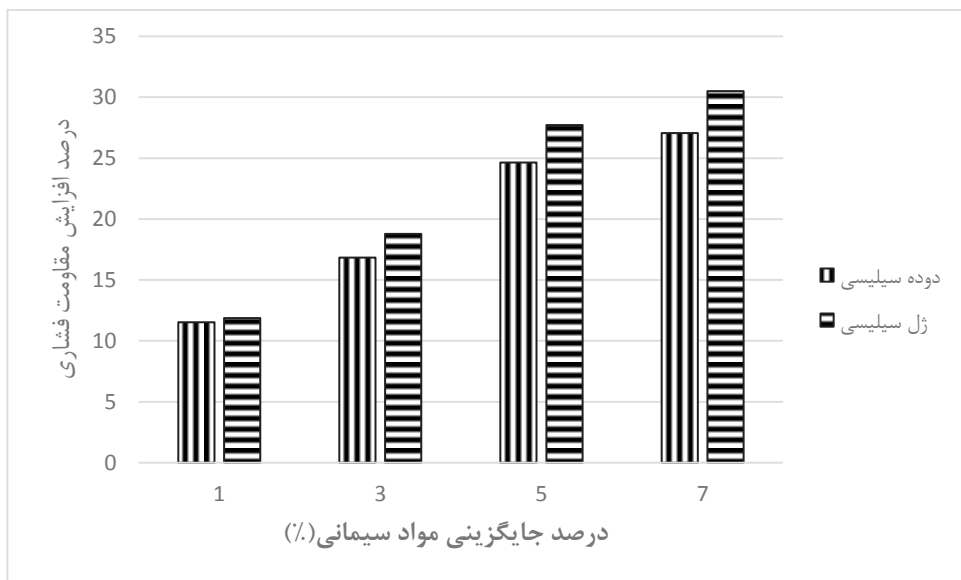
شکل ۶- مقاومت فشاری ملات‌های حاوی نانوسیلیس و دوده سیلیسی در سن ۷ روز



شکل ۷- درصد افزایش مقاومت فشاری ملات‌های حاوی نانو سیلیس و دوده سیلیسی نسبت به نمونه شاهد در سن ۷ روز



شکل ۸- مقاومت فشاری ملات‌های حاوی نانوسیلیس و دوده سیلیسی در سن ۲۸ روز



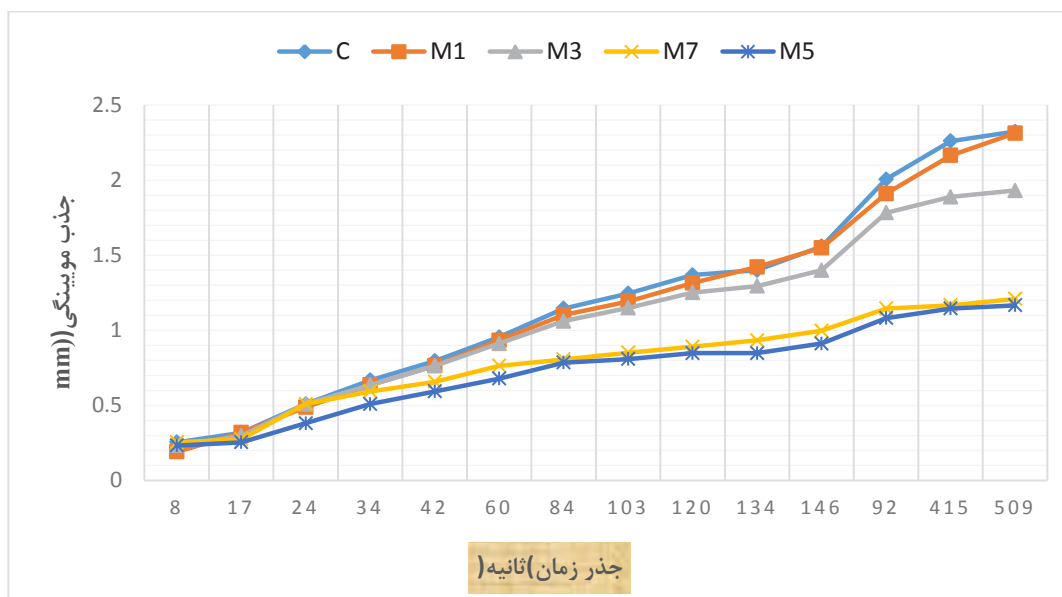
شکل ۹- درصد افزایش مقاومت فشاری ملات‌های حاوی نانو سیلیس و دوده سیلیسی نسبت به نمونه شاهد در سن ۲۸ روز

۳-۵ آزمایش نفوذ موینه

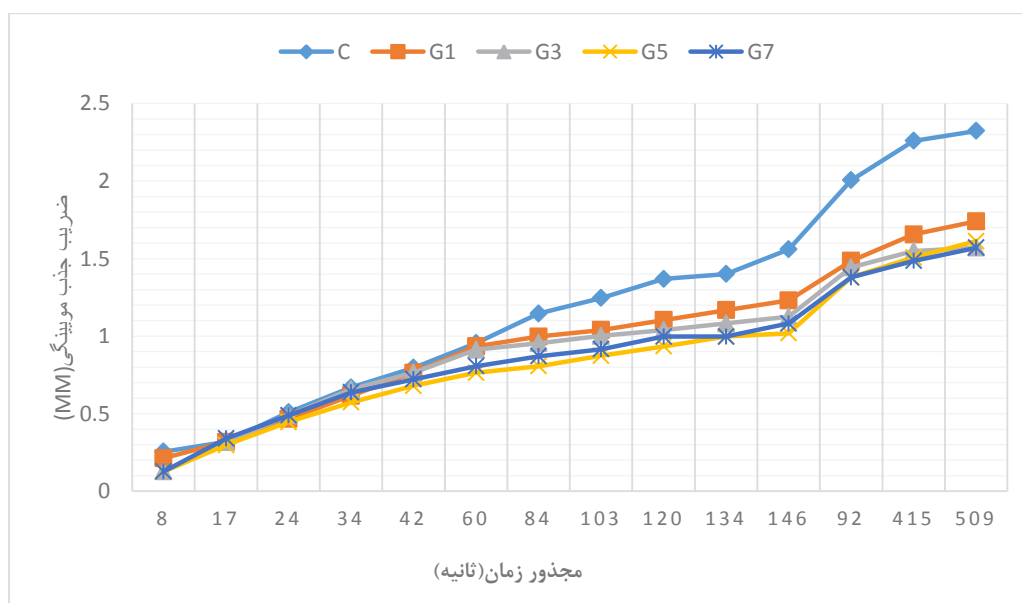
در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ نمودار حاصل از آزمایش جذب موینه آب برای ملات کنترل و ملات حاوی ژل نانو سیلیس و دوده سیلیسی نشان داده شده است. همان‌طور که در نمودارها مشاهده می‌شود پخش همگن ذرات سیلیس با بهبود پیوستگی خمیر سیمان و سنگ‌دانه و تراکم ملات باعث کاهش فضای موینه و در نتیجه پایین آمدن میزان جذب موینه آب در نمونه‌ها می‌شود. با افزودن درصد‌های مختلف از میکرو سیلیس و نانو سیلیس جذب موینه آب نسبت به نمونه شاهد کاهش یافت. این بهبود را می‌توان به دلیل فعالیت پوزولانی نانوسیلیس و دوده سیلیسی و تولید ژل C-S-H، خاصیت پرکنندگی خلل و فرج و کاهش حفرات موینه موجود در ریز ساختار و افزایش پیچ و خم و ناپیوستگی این منافذ دانست.

این کاهش در ملات‌های حاوی نانو سیلیس نسبت به دوده سیلیسی در درصد‌های پایین (۱ و ۳ درصد) بیشتر اتفاق افتاده است اما در درصد‌های بالاتر مخلوط‌های حاوی دوده سیلیسی و ژل نانو سیلیس کاهش نسبتاً یکسان از

خود نشان داده‌اند. همان‌طور که در شکل ۱۰ مشهود است در عملکرد مخلوط‌های ۱٪ دوده سیلیسی با نمونه کنترل تفاوت چندانی مشاهده نشد اما با افزایش میزان جایگزینی به ۳٪ این عملکرد بهبود یافته است. در درصدهای بالاتر (۵ و ۷ درصد) تفاوت قابل توجه بوده به طوری که جذب مویینه آب حدود ۴۹٪ کاهش می‌یابد. در شکل ۱۱ نیز نتایج مربوط به تأثیر ژل نانو سیلیس بر جذب مویینه نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار جذب مویینه تا حدود یک ساعت در همه مخلوط‌های حاوی ژل نانو سیلیس و مخلوط کنترل مشابه یکدیگر است اما با گذشت زمان مخلوط‌های حاوی ژل نانو سیلیس جذب کمتری از خود نشان می‌دهند. برخلاف دوده سیلیسی افزودن ۱٪ ژل نانو سیلیس باعث بهبود حدود ۲۵٪ جذب مویینه آب در پایان ۷۲ ساعت می‌شود. در ژل نانو سیلیس نیز با افزایش مقدار درصد جایگزینی عملکرد در برابر جذب مویینه آب بهبود یافته است. بهترین عملکرد در مخلوط‌های حاوی نانو سیلیس مربوط به مقدار جایگزینی ۷٪ است که باعث کاهش حدود ۳۳٪ جذب مویینه شد.



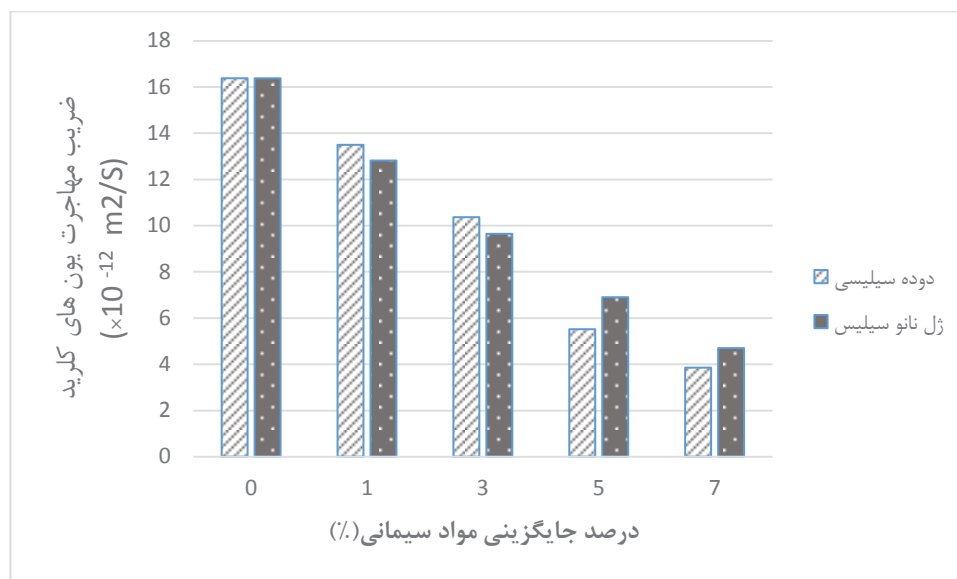
شکل ۱۰- ضریب جذب مویینه آب بر حسب جدر زمان برای نمونه‌های حاوی میکرو سیلیس



شکل ۱۱- ضریب جذب مویینه آب بر حسب جدر زمان برای نمونه‌های حاوی ژل نانو سیلیس

۴-۵- آزمایش انتشار تسریع شده یون کلراید (RCMT)

یکی از مهم‌ترین مشکلات دوام سازه‌های بتن مسلح، خوردگی آرماتورهای فولادی در اثر نفوذ یون کلراید به داخل آن می‌باشد. بر این اساس، ارزیابی صحیح مقاومت بتن در برابر نفوذ یون‌های کلراید برای دستیابی به سازه‌های با دوام مشخص می‌شود. نتایج آزمون انتشار تسریع شده یون کلراید در سنین ۲۸ روز در شکل ۱۲ نشان داده شده است. نتایج بیانگر آن هستند که در این سن نانو سیلیس و دوده سیلیسی هر دو باعث بهبود مقاومت بتن در برابر نفوذ یون‌های کلراید گردیده و افزایش سطح جایگزینی نانو سیلیس و دوده سیلیسی باعث ارتقاء میزان تأثیرگذاری شده است. در درصد‌های جایگزینی ۱ و ۳ درصد ژل نانو سیلیس عملکرد بهتری نسبت به دوده سیلیسی داشت این مقدار برای ملات حاوی ژل نانو سیلیس نسبت به ملات کنترل به ترتیب ۲۱٪ و ۴۰٪ به دست آمد. اما در درصد‌های جایگزینی بالاتر عملکرد دوده سیلیسی نسبت به نانو سیلیس ارتقا یافت. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود بهترین عملکرد مربوط به مخلوط‌های حاوی دوده سیلیسی و نانو سیلیس در میزان جایگزینی ۷٪ شکل گرفته است که این مقدار بهبود حدود ۷۵٪ و ۶۸٪ نسبت به نمونه شاهد می‌باشد.



شکل ۱۲- نتایج ۲۸ روزه آزمایش انتشار تسریع شده یون کلراید ملات حاوی ژل نانو سیلیس و دوده سیلیسی

۶- نتیجه‌گیری:

۱- ژل نانو سیلیس در مقایسه با دوده سیلیسی به دلیل کلوخه زایی قابل توجه و لخته شدن در محیط‌های سیمانی به میزان قابل توجه کارایی مواد پایه سیمانی را کاهش داده و میزان استفاده از مقدار روانساز برای رسیدن به کارایی مناسب را افزایش و همچنین چسبندگی آن‌ها را افزایش می‌دهند.

۲- افزودن ژل نانو سیلیس باعث بهبود خواص مقاومت می‌شود که می‌تواند به دلیل افزایش واکنش پوزولانی و هیدراسیون سیمان باشد. میزان بهبود مقاومت فشاری در نمونه‌های حاوی ژل نانو سیلیس تا سن ۷ روز قابل توجه و با افزایش سن نمونه‌ها قدری کاهش می‌یابد. این کاهش را می‌توان به کاهش هیدراسیون در سنین بالا که به دلیل ساختار متراکم محصولات ناشی از واکنش پوزولانی نانو سیلیس تشکیل می‌شود، نسبت داد. با افزایش مقدار جایگزینی، مقدار مقاومت فشاری در مخلوط‌های حاوی ژل نانو سیلیس و دوده سیلیسی افزایش می‌یابد.

۳- افزودن ژل نانوسیلیس و دوده سیلیسی به ملات باعث کاهش نفوذپذیری در مقابل آب و یون کلراید شده و با افزایش درصد جایگزینی این بهبود ارتقا می‌یابد. در ملات حاوی ژل نانو سیلیس میزان جذب آب با گذشت زمان افزایش کمتری داشته و شیب نمودار جذب آب با گذشت زمان کاهش می‌یابد. بیشترین میزان کاهش در مقابل نفوذ موئینه آب و ضریب مهاجرت یون‌های کلراید در درصد جایگزینی ۷ درصد ژل نانوسیلیس به ترتیب ۰.۳٪ و ۰.۷٪ می‌باشد. در مخلوط‌های حاوی دوده سیلیسی در درصدهای پایین (۰.۱٪) کاهش نفوذ موئینه ناچیز و مقاومت در برابر نفوذ یون کلراید نیز اندک بود و عملکرد ضعیف‌تری نسبت به ژل نانو سیلیس داشته است، اما در درصدهای جایگزینی بیشتر (۵ و ۷ درصد) بهبود در مشخصات دوام مشهود بوده و عملکرد بهتر نسبت به ژل نانو سیلیس مشاهده گردیده است. بیشترین میزان کاهش نفوذپذیری موئینه آب و مهاجرت یون کلراید در مخلوط حاوی ۰.۷٪ دوده سیلیسی به ترتیب به میزان ۰.۵٪ و ۰.۷۵٪ بوده است.

۷- قدردانی

نویسندگان این مقاله لازم می‌دانند که از دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی کرمان و به ویژه آقایان مهندس حسنی و مهندس قائی و مسولین دفتر فنی دانشگاه کمال تشکر و سپاسگزاری خود را اعلام نمایند.

۸- مراجع:

- [1] Li G. Properties of high-volume flyash concrete incorporating Nano-SiO₂. *Cem Concr Res* 2004;34(6):1043-9.
- [2] Ye Q, Zhang Z, Kong D, et al. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Constr Build Mater* 2007;21(3):539-45.
- [3] Korpa A, Kowald T, Trettin R. Hydration behaviors, structure and morphology of hydration phases in advanced cement-based systems containing micro and nanoscale pozzolanic additives. *Cem Concr Res* 2008;38(7):955-62.
- [4] Mondal P, Shah SP, Marks LD, et al. Comparative study of the effects of microsilica and nanosilica in concrete. *Transp Res Rec: J Transp Res Board* (2141) 2010:6-9.
- [5] Bjornstrom J, Martinelli A, Matic A, et al. Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium silicate hydrate formation in cement. *Chem Phys Lett* 2004;392(1-3):242-8.
- [6] Shih J-Y, Chang T-P, Hsiao T-C. Effect of nano-silica on characterization of Portland cement composite. *Mater Sci Eng A* 2006;424(1-2):266-74.
- [7] Dolado JS, Campillo I, Erkizia E, et al. Effect of nano-silica additions on belite cement pastes held in sulfate solutions. *J Am Ceram Soc* 2007;90(12):3973-6.
- [8] Madani H., Bagheri A., Parhizkar T. (۲۰۱۳) "The pozzolanic reactivity of monodispersed nanosilica hydrosols and their influence on the hydration characteristics of Portland cement", *Cement and concrete research*, ۴۲ (۱۲), ۱۵۶۳-۱۵۷۰.
- [9] Zhuravlev.LT, *The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 173(2000), 1-38.
- [10] Jo.BW, Kim.CH, Lim.JH, characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles, *ACI Materials Journal*.104(2007).

[11] رمضانیان پور ع، فیروز مکانش، عبادی ت، بهرامی ح، تأثیر نانو سیلیس بر خصوصیات مکانیکی و دوام بتن، ششمین کنگره ملی مهندسی عمران ۱۳۹۰.

[12] Kong.D, Du.X, Wei.S, Zhang.H Yang.Y, ShahS.B, *Influence of nano-silica agglomeration on microstructure and properties of the hardened cement-based materials*, *Construction and Building Materials* 37 (2012) 707–715.

[13] Rahaman.M.N, “*Ceramic Processing and sintering*”, 2nd ed, Marcell Dekker,Inc, 2003.

[14] Mitchelle.D.R.G, Hinczak.I, Day.R.A, “*Interaction of silica fume with calcium hydroxide solutions*”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, No. 11, pp. 1571- 1584, 1998.

[15] Diamond.S, Sahu.S, “*Densified silica fume: particle size and dispersion in concrete*”, *Materials and Structures* 39, pp. 849- 859, 2006.

[16]. H. Li et al., *Microstructure of cement mortar with nano-particles*. *Composites: Part B*, 35, 185–189 (2004).

[17] H. Li, H. Xiao, J. Ou, *A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials*. *Cement and Concrete Research*, 34, 435–438 (2004).

[18] Diamond.S, Sahu.S, *Densified silica fume: particle size and dispersion in concrete*, *Materials and Structures*. 39(2006), 849-859.

[19]. A. N. Givi et al, *The effects of lime solution on the properties of SiO₂ nanoparticles binary blended concrete*. *Composites: Part B*, 42, 562–569 (2011).

[20] B.-W. Jo et al, *Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles*. *Construction and Building Materials*, 21, 1351–1355 (2007).

[21]. M. Khanzadi, *Infl uence of Nano-Silica Particles on Mechanical Properties and Permeability of Concrete*. 2nd International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies. June 28-30, Ancona, Italy, (2010).

[22] G. Li: *Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano- SiO₂*. *Cement and Concrete Research*, 34, 1043–1049 (2004).

[23] H. Li et al., *Microstructure of cement mortar with nano-particles*. *Composites: Part B*, 35, 185–189 (2004).

[24]. H. Li, H. Xiao, J. Ou, *A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials*. *Cement and Concrete Research*, 34, 435–438 (2004).

[25] Y.Qing et al, *Infl uence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume*. *Construction and Building Materials*, 21, 539–545 (2007).

[26] Oltulu, M. and R. Sahin, *Single and combined effects of nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ and nano-Fe₂O₃ powders on compressive strength and capillary permeability of cement mortar containing silica fume* *Materials Science and Engineering: A*, 2011. 528(22-23): p. 7012-7019.

[27] Chandra.S, Maiti.SC. *Improved properties of cement mortar and concrete with colloidal silica*, *Proceeding of sixth NCB international seminar on cement and building materials*, New Delhi, ed: in: *National Council for Cement and Building Materials*, The Council, 1998, 24-27.

[28] G. Quercia , A. Lazaro , J.W. Geus , H.J.H. Brouwers . *Characterization of morphology and texture of several amorphous nano-silica particles used in concrete*. *Cem Concr Res* 2013.

[29] Tao Ji , “ *Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂*” , *Cement and Concrete Research* , Vol 35 , 2005, pp 1943 – 1947.

[۳۰] خالو. ع و حسینی. پ، بررسی رابطه بین مقاومت فشاری و ریزساختار ملات سیمان حاوی پوزولان و نانو ذرات،

فصل نامه انجمن بتن ایران، شماره ۳۰ (۱۳۸۷)، ۱۷–۲۲.

[31] Khanzadi, M., M. Tadayon, and H. Sepehri, *Influence of nano silica particles on mechanical properties and permeability of concrete, in second international conference on sustainable construction materials and technologies. 2010: Ancona Italy.*

[۳۲] صدرممتازی. ع، فصیحی. ع، میرگذارلنگرودی. م.ع، استفاده از نانوسیلیس جهت بهبود خواص سیمان‌های کامپوزیت حاوی دوده سیلیسی، هشتمین کنگره بین‌المللی مهندسی عمران، ۱۳۸۸.

[33]. Sobolov.K, Flores.I, Hermosillo.R, Torres-Martinez.L.M, "Nanomaterials and nanotechnology for high-performance cement composites", *Proceedings of ACI on nanotechnology of concrete: recent developments and future perspectives, 2006.*

[33]. ASTM C1585-04, *Standard Test Method for Measurement of Rate of Absorption of Water by Hydraulic-Cement Concretes, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004.*

[34]. NT Build 492, *Concrete Mortar and Cement-based Repair Materials-Chloride Migration Coefficient from Non-steady-state Migration Experiments. NT Build 492, 1999.*

[35] Berra M, Carassiti F, Mangialardi T, Paolini AE, Sebastiani M. *Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes. Constr Build Mater 2012;35:666–75.*

The investigation of nano silica gel and silica fume on the properties of cement based materials

Mohammad koshafar
m.koshafar@student.ac.ir

hesam madani
h.madani@kgut.ac.ir

Nowadays, pozzolans are used as cement replacement materials. In recent decades, a large number of studies have investigated the effect of nano silica on the properties of cement based materials. In many cases it has been shown that the use of nano silica as a pozzolan could improve the properties such as mechanical properties and durability of concrete and it has caused to increase service life of structures. Due to the large variety of nano-silica, some of them such as nano silica gel have been studied scarcely. Nano silica gel could have widespread applications, especially in dry mortars. The aim of this study is to provide a method for the production of nano-silica gels and their effects on the properties of cement mortars. The results indicate the good performance of nano silica gel in the process of compressive strength development at early ages. Furthermore, the microstructure was improved considering the results of water permeability and Rapid chloride Migration Test (RCMT) at 28days. By increasing the percent of substitution, strength properties and microstructure were improved.

Keywords: Nano silica gel, Silica fume, Compressive strength, Durability, Cement based materials