

Effect of NaOH molarity and ratio of Na_2SiO_3 to NaOH on fresh and hardened properties of geopolymer mortars containing wastes from iron and aluminum factories

Farid Hatami¹, Malek Mohammad Ranjbar Taklimi^{2*}

1- Ph.D. Candidate, Civil Engineering Department. Technical Faculty, Guilan University, Rasht, Iran

2- Associate Professor, Civil Engineering Department. Technical Faculty, Guilan University, Rasht, Iran

ABSTRACT

In this article, the ground granulated blast-furnace slag and red mud, which are waste products of iron and aluminum factories, were used as aluminosilicate base materials in the design of geopolymer mortar mixture. The activation of base materials was done with a combination of sodium hydroxide solution (caustic soda) and sodium silicate (water glass). In order to investigate the influence of soda molarity and water glass to soda ratio on flow ability, setting time, drying shrinkage, as well as compressive and flexural strengths, 9 mixes of geopolymer mortar were prepared and cured at ambient temperature. Moreover, molar ratios of $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ and $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ were defined and investigated as key parameters affecting the fresh and hardened properties of geopolymeric mortar. The results of the experiments showed that with the increase in the molar ratio of $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ in the mixture design, the flow ability of the mortar increases. Also, there is an optimal value for the molar ratio of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, so that by passing it, the compressive and flexural strength decrease. Considering the use of waste materials in the design of geopolymer mortar and as well as the optimization in the use of alkaline activators, it can be concluded that the conducted research is an effective and forward step in the production of geopolymeric products with an environmental and economic approach.

ARTICLE INFO

Receive Date: 29 September 2023

Revise Date: 11 December 2023

Accept Date: 04 January 2024

Keywords:

Geopolymer mortar

Molar ratios

Slag

Red mud

Workability

Drying shrinkage,

Mechanical properties

All rights reserved to Iranian Society of Structural Engineering.

doi: <https://doi.org/10.22065/jsce.2024.416987.3222>

*Corresponding author: Malek Mohammad Ranjbar.

Email address: ranjbar@guilan.ac.ir

تأثیر مولاریته هیدروکسید سدیم و نسبت سیلیکات سدیم به هیدروکسید سدیم بر مشخصات تازه و سخت شده ملات‌های ژئوپلیمری حاوی ضایعات کارخانه‌های آهن و آلومینیوم

فرید حاتمی^۱، ملک محمد رنجبر تکلیمی^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری عمران سازه، دانشکده فنی دانشگاه گیلان، رشت، ایران

۲- دانشیار گروه عمران، دانشکده فنی دانشگاه گیلان، رشت، ایران

چکیده

در این مقاله از روبراه آسیاب شده کوره آهن گدازی و گل سرخ که محصول ضایعاتی کارخانه‌های آهن و آلومینیوم می‌باشند به عنوان مواد پایه آلومینوسیلیکاتی در طرح مخلوط ملات ژئوپلیمری استفاده شد. فعال سازی مواد پایه با ترکیبی از محلول هیدروکسید سدیم (سود) و سیلیکات سدیم (آب شیشه) انجام گرفت. به منظور بررسی تأثیر مولاریته سود و نسبت آب شیشه به سود بر روانی، زمان گیرش، جمع شدگی خشک و همچنین مقاومت‌های فشاری و خمشی، ۹ طرح ملات ژئوپلیمری تهیه و در دمای محیط عمل آوری شد. علاوه بر این، نسبت‌های مولی H_2O/Na_2O و SiO_2/Na_2O به عنوان پارامترهای کلیدی تأثیر گذار بر مشخصات تازه و سخت شده ملات ژئوپلیمری تعریف و بررسی گردید. نتایج آزمایشات نشان داد که با افزایش نسبت مولی H_2O/Na_2O در طرح مخلوط، روانی ملات زیاد می‌شود. همچنین یک مقدار بهینه برای نسبت مولی SiO_2/Na_2O وجود دارد به طوری که با عبور از آن مقاومت‌های فشاری و خمشی کم می‌شود. با توجه به استفاده از مواد ضایعاتی در طرح ملات ژئوپلیمری و همچنین بهینه سازی در مقدار مصرف فعال کننده‌های قلیایی، می‌توان نتیجه گرفت که تحقیق انجام شده یک قدم موثر و رو به جلو در دستیابی به فرآورده‌های ژئوپلیمری با رویکرد زیست محیطی و اقتصادی می‌باشد.

کلمات کلیدی: ملات ژئوپلیمری، نسبت‌های مولی، روبراه کوره آهن گدازی، گل سرخ، کارآیی، جمع شدگی خشک، مشخصات مکانیکی.

doi:	شناخته دیجیتال:				سابقه مقاله:	
	چاپ	انتشار آنلاین	پذیرش	بازنگری	دریافت	
https://doi.org/10.22065/jsce.2024.416987.3222	۱۴۰۳/۰۶/۳۱	۱۴۰۲/۱۰/۱۴	۱۴۰۲/۱۰/۱۴	۱۴۰۲/۰۹/۲۰	۱۴۰۲/۰۷/۰۷	
10.22065/jsce.2024.416987.3222	ملک محمد رنجبر تکلیمی ranjbar@guilan.ac.ir			*نویسنده مسئول: پست الکترونیکی:		

۱- مقدمه

امروزه چسباننده‌های ژئوپلیمری به عنوان یک رقیب و جایگزین سیمان که اثرات مخرب زیست محیطی کمتری نسبت به آن دارند در دنیا شناخته می‌شوند [۱]. ژئوپلیمرها علاوه بر مشخصات مکانیکی بالا در سنین اولیه، مقاومت عالی در محیط‌های اسیدی و پایداری ذاتی در برابر آتش [۴-۲]، می‌توانند با به کارگیری حجم زیادی از انواع ضایعات صنعتی به عنوان ماده پایه آلومینوسیلیکاتی، به آن‌ها ارزش مجدد دهند و موجب بازگشت آن‌ها به چرخه اقتصادی شوند [۵].

روباره کوره آهن گدازی محصول جانبی و ضایعاتی کارخانه ذوب آهن است که در هنگام جداسازی آهن از سنگ آهن در کوره بلند تولید می‌شود. برای تولید هر یک تن آهن نیاز به ۲/۵ تن سنگ آهن است. در فرآیند جداسازی و تولید هر تن آهن حداقل ۲۰۰ تا ۵۰۰ کیلوگرم روباره تولید می‌شود. لذا با توجه به استخراج سالیانه ۷۵ میلیون تن سنگ آهن در کشور [۶]، می‌توان تخمین زد که هر سال حدود ۶ تا ۱۵ میلیون تن روباره تولید می‌شود. هم اکنون یکی از موارد پر مصرف روباره کوره آهن گدازی در تولید سیمان تیپ ۵ یا ضد سولفات می‌باشد که با جایگزینی بخشی از سیمان پرتلند معمولی با پودر روباره تولید می‌شود.

گل سرخ محصول جانبی و ضایعاتی کارخانه آلومینیوم در فرآیند بایر است. در روش بایر سنگ معدن آلومینیوم یا بوکسیت به همراه هیدروکسید سدیم در مخازن تحت فشار و دمای ۱۵۰ تا ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد به آلومینا تولید می‌شود که ماده اصلی در تولید فلز آلومینیوم است. در فرآیند تولید به ازای تولید هر یک تن آلومینا، ۲ تن گل سرخ تولید می‌شود. لذا با توجه به تولید سالیانه حدود نیم میلیون تن آلومینیوم در ایران، برآورد می‌شود که سالیانه حدود یک میلیون تن ضایعات گل سرخ باقی می‌ماند [۷]. گل سرخ خاصیت قلیایی بالایی دارد و انباشت آن می‌تواند منجر به خطرات زیست محیطی جدی شود [۸]. با این وجود تاکنون کاربرد مفید و روش موثری برای استفاده مجدد از ضایعات گل سرخ یافت نشده و معمولاً در اطراف کارخانه و در چندین سد باطله، انباشت و نگهداری می‌شود.

ژئوپلیمرها از واکنش یک یا چند ماده پایه آلومینوسیلیکاتی با فعال کننده‌های قلیایی ساخته می‌شوند [۹]. خاکستر بادی، روباره کوره آهن گدازی، خاکستر پوسته برنج، گل سرخ و متاکائولن از مهم‌ترین منابع پر مصرف حاوی سیلیس و آلومینیوم در ساخت ژئوپلیمرها هستند [۱۰]. هیدروکسید سدیم (سود سوزآور) و سیلیکات سدیم (آب شیشه) نیز از شناخته شده‌ترین محلول‌های قلیایی جهت فعال سازی مواد پایه هستند. در سال‌های اخیر به دلایل زیست محیطی و اقتصادی، علاقه رو به گسترشی در بین محققین در استفاده از مواد ضایعاتی محلی در تولید ژئوپلیمرها آغاز شده است [۱۲-۱۱ و ۵]. استفاده از مواد ضایعاتی محلی می‌تواند موجب کاهش مسافت حمل و نقل مواد شود که در نهایت این منجر به کاهش هزینه مالی و کاهش آلودگی می‌شود. از آنجایی که خاکستر بادی و خاکستر پوسته برنج در مقیاس و حجم بالا در کشور وجود ندارد لذا روباره کوره آهن گدازی و گل سرخ می‌توانند با داشتن مزایای اقتصادی و زیست محیطی بهتر به عنوان منابع ضایعاتی محلی در تولید فرآورده‌های ژئوپلیمری استفاده شوند.

جستجو و بررسی مقالات مروری چاپ شده در زمینه انواع ژئوپلیمرها نشان می‌دهد که اکثر تحقیقات انجام شده روی ژئوپلیمرهای دو جزئی شامل ترکیبی از خاکستر بادی - روباره کوره آهن گدازی، خاکستر بادی - متاکائولن و متاکائولن - روباره کوره آهن گدازی می‌باشند [۱۵-۱۳]. به عبارتی تعداد مطالعات انجام شده روی ژئوپلیمرهای دو جزئی که یک ماده پایه آن از گل سرخ باشد کم بوده و در بین آن‌ها نیز ژئوپلیمرهای دو جزئی حاوی روباره کوره آهن گدازی و گل سرخ بسیار کم‌تر می‌باشد. در ادامه نتایج پژوهش‌های انجام شده در سال‌های اخیر روی ژئوپلیمرهای دو جزئی حاوی روباره و گل سرخ ارائه می‌شود.

لی و همکاران تأثیر درصد جایگزینی روباره با گل سرخ (۳۰، ۵۰ و ۷۰ درصد) و نیز اندازه ذرات گل سرخ را روی نمونه‌های گروت بررسی کردند [۱۶]. آزمایشات آن‌ها نشان داد که با افزایش درصد گل سرخ، زمان گیرش افزایش و ویسکوزیته کاهش می‌یابد. از طرفی استفاده از گل سرخ با ذرات ریزتر سبب افزایش مقاومت فشاری و نیز کاهش بیشتر ویسکوزیته نمونه‌های گروت می‌شود. زکریا و همکاران تأثیر درصد جایگزینی روباره با گل سرخ (۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰ و ۹۰ درصد) را روی مقاومت فشاری نمونه‌های خمیر و عمل آوری شده در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت بررسی کردند [۱۷]. آن‌ها توانستند با جایگزینی ۵۰ درصدی روباره کوره آهن گدازی با گل سرخ به مقاومت فشاری ۲۸ روزه مکعبی (اضلاع ۴۰ میلی‌متر) ۶۵/۷ مگاپاسکال دست یابند. همچنین تأثیر روش فعال سازی مواد پایه به

وسيله هیدروکسید سدیم و آب شیشه را بررسی نمودند. در روش اول ابتدا سود با مواد پودری مخلوط شد و سپس آب شیشه به آن‌ها اضافه شد. در روش دوم ابتدا سود و آب شیشه با هم ترکیب شدند و سپس به طور همزمان به مواد پودری اضافه شدند. آن‌ها نتیجه گرفتند که استفاده از روش اول در فعال سازی می‌تواند میکروساختار منسجم‌تر و متراکم‌تری در خمیر ژئوپلیمر ایجاد نماید و سبب بهبود مقاومت فشاری شود. تیان و همکاران نیز اثر درصد جایگزینی روبراره با گل سرخ (۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ درصد) را روی نمونه‌های خمیر ژئوپلیمر در دمای محیط بررسی نمودند [۱۸]. بیشترین مقاومت فشاری ۲۸ روزه (۸۹/۹۳ مگاپاسکال) روی نمونه‌های مکعبی (اضلاع ۲۰ میلی‌متر) و حاوی ۴۰ درصد گل سرخ و ۶۰ درصد روبراره حاصل شد. آن‌ها نتیجه گرفتند که گل سرخ می‌تواند به دلیل خاصیت روانی بالا و همچنین واکنش پذیری پایین خود مشکل گیرش سریع ژئوپلیمرهای تک جزئی حاوی روبراره را رفع نماید. لیانگ و همکاران آزمایشات نفوذ یون کلر و پتانسیل خوردگی میلگرد را روی نمونه‌های ملات ژئوپلیمر در مقایسه با ملات سیمانی بررسی کردند [۱۹]. آن‌ها گل سرخ، آهک و گچ را در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت حرارت دادند و کلسینه کردند. نتایج آزمایشات نشان داد که ملات ژئوپلیمری در مقایسه با ملات سیمانی مقاومت بیشتری در برابر نفوذ یون داشت و با توانایی بیشتری از میلگرد فولادی در برابر خوردگی محافظت نمود. بیات و همکاران نیز اثر درصد جایگزینی روبراره با گل سرخ (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد) را روی نمونه‌های خمیر و ملات ژئوپلیمر در دمای محیط بررسی نمودند [۲۰]. بیشترین مقاومت فشاری ۲۸ روزه (۶۰ مگاپاسکال) روی نمونه‌های مکعبی (اضلاع ۵۰ میلی‌متر) و حاوی ۲۰ درصد گل سرخ و ۸۰ درصد روبراره حاصل شد. آزمایشات میکرو ساختاری خمیر ژئوپلیمر نشان داد که ژل کلسیم-آلومینیوم-سیلیکات-هیدرات (C-A-S-H) محصول اصلی در فرآیند ژئوپلیمریزاسیون بود.

با مرور و بررسی مطالعات قبلی انجام شده روی ملات‌های دو جزئی شامل روبراره کوره آهن گدازی - گل سرخ می‌توان گفت که اکثر پژوهش‌ها روی درصد جایگزینی روبراره با گل سرخ متمرکز بوده‌اند و تا کنون مطالعه‌ای روی تأثیر نسبت آب شیشه به سود و مولاریته سود انجام نشده است. از این رو هدف اصلی این تحقیق بررسی این دو عامل روی کارایی، جمع شدگی خشک و مشخصات مکانیکی ملات‌های ژئوپلیمری حاوی ۲۰ درصد گل سرخ و ۸۰ درصد روبراره کوره آهن گدازی است. در این راستا ۹ طرح مخلوط ملات ژئوپلیمری تهیه شد و آزمایشات روانی، گیرش، جمع شدگی خشک، مقاومت فشاری و خمشی روی آن‌ها انجام شد. آزمایش ریخت شناسی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM-EDS) جهت مطالعه میکروساختار نمونه‌های ملات و نیز آزمایش پراش اشعه ایکس (XRD) جهت بررسی فاز ساختاری انجام گرفت. نتایج این تحقیق می‌تواند به عنوان یک نقطه شروع و پایه‌ای در به کارگیری مواد ضایعاتی محلی جهت تولید انواع فرآورده‌های ژئوپلیمری با رویکردهای زیست محیطی و اقتصادی استفاده شود.

۲- برنامه آزمایشگاهی

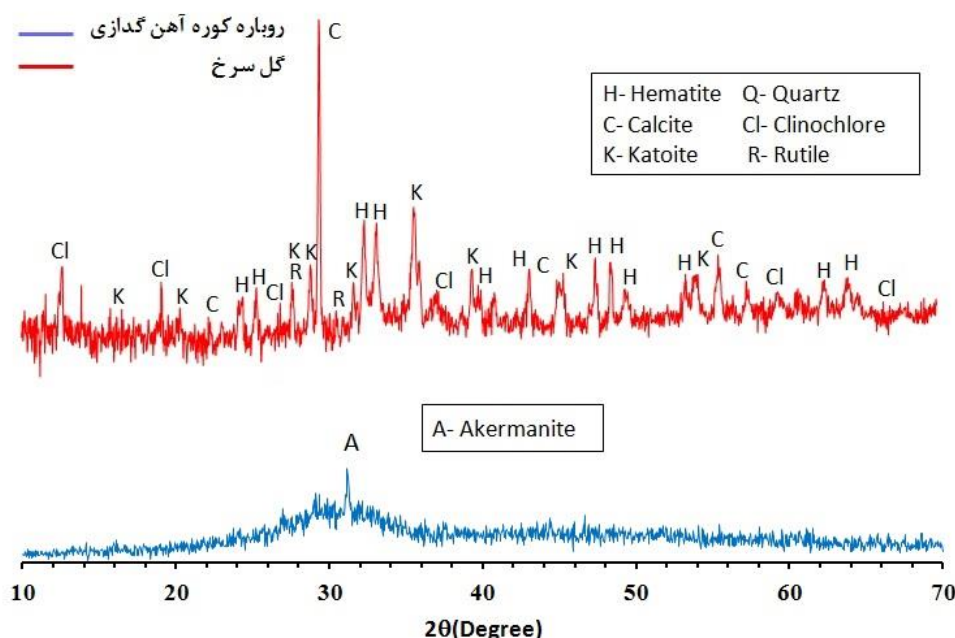
۲-۱- مصالح مصرفی

از روبراره کوره آهن گدازی کارخانه ذوب آهن اصفهان و گل سرخ کارخانه آلومینیوم جاجرم به عنوان مواد پایه آلومینوسیلیکاتی برای ساخت ملات ژئوپلیمری استفاده شد. جدول ۱ نتایج آزمون تعیین ترکیب شیمیایی (XRF) این مواد را نشان می‌دهد. مطابق این جدول بخش اصلی گل سرخ از هماتیت (Fe_2O_3) و بخش اعظم روبراره از اکسید کلسیم (CaO) و دی اکسید سیلیسیم (SiO_2) بود. عدد کاهش وزن ناشی از احتراق (L.O.I.) در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱/۵ ساعت برای هر دو ماده اندازه گیری شد. بالا بودن عدد L.O.I. برای گل سرخ ناشی از رطوبت زیاد و وجود هیدروکسید سدیم محلول در این ماده است.

جدول ۱: ترکیبات شیمیایی روبراره کوره آهن گدازی و گل سرخ (درصد وزنی)

Al_2O_3	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	MgO	TiO_2	K_2O	MnO	SO_3	Na_2O	L.O.I.	
۱۱/۹	۳۴/۶	۳۵/۲	۰/۸	۱۰/۹	-	۰/۴۶	-	۱/۸	۰/۶	۰/۷	روباره کوره آهن گدازی
۵/۳	۷/۴	۱۱/۳	۶۵/۳	۰/۵۲	۱/۵	۰/۴۷	۰/۰۲	-	-	۸/۲	گل سرخ

شکل ۱ نتایج آزمایش پراش اشعه ایکس را روی نمونه‌های پودر گل سرخ و روباره کوره آهن گدازی نشان می‌دهد. مطابق این شکل هماتیت (Fe_2O_3)، کلسیت ($CaCO_3$)، کاتویت ($(Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$)، کلینوکلر ($(Fe_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$) و روتایل (TiO_2) مواد اصلی در ساختار گل سرخ بودند در حالی که در روباره کوره آهن گدازی آکرمانیت ($Ca_2OMgSi_2O_7$) شناسایی شد.

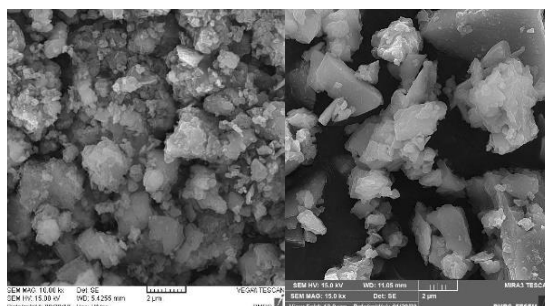


شکل ۱: آزمایش طیف سنجی (XRD) روباره کوره آهن گدازی و گل سرخ

شکل ۲ رنگ ظاهری پودر گل سرخ و روباره کوره آهن گدازی را در محیط آزمایشگاه نشان می‌دهد. روباره رنگ خاکستری روشن دارد در حالی که گل سرخ به دلیل وجود هماتیت (Fe_2O_3) در آن رنگ قرمز مایل به قهوه‌ای دارد. شکل ۳ عکس میکروساختاری تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی (SEM) این مواد را در مقیاس ۲ میکرومتر نشان می‌دهد. روباره کوره آهن گدازی ذرات تیز گوشه و تقریباً تفکیک شده از هم دارد در حالی که گل سرخ ذرات به هم چسبیده‌تر و ورقه‌ای شکل دارد. این چسبندگی ذرات به دلیل داشتن رطوبت زیاد و داشتن عدد L.O.I. بالا در این ماده است.

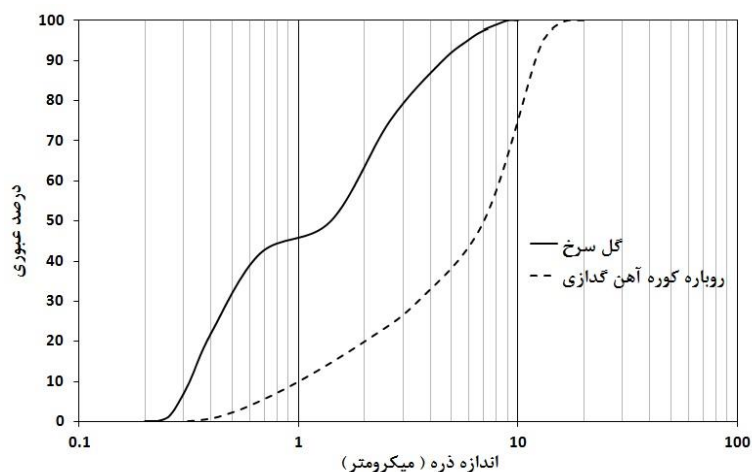


شکل ۲: رنگ ظاهری پودر روباره کوره آهن گدازی و پودر گل سرخ

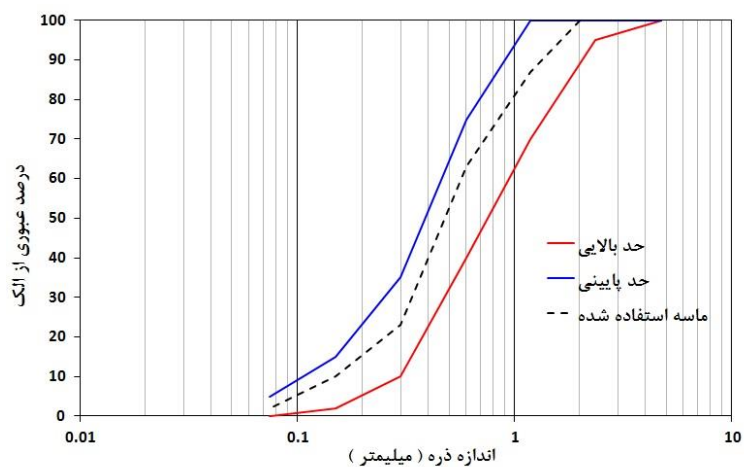


شکل ۳: عکس میکروسکوپ الکترونی در مقیاس ۲ میکرومتر از پودر روباره (سمت راست) و پودر گل سرخ (سمت چپ)

شکل ۴، نمودار توزیع اندازه ذرات پودر گل سرخ و روباره کوره آهن گدازی که توسط دستگاه سنجش لیزری اندازه گیری شد را نشان می دهد. مطابق این شکل، پودر گل سرخ، ذرات ریزتری نسبت به پودر روباره داشت. از ماسه رودخانه ای به حالت اشباع با سطح خشک و حداکثر قطر ۲ میلی متر استفاده شد. شکل ۵ نمودار دانه بندی ذرات ماسه را مطابق استاندارد ASTM C144 نشان می دهد. جهت فعال سازی مواد آلومینوسیلیکاتی از هیدروکسید سدیم پرک با درجه خلوص ۹۸٪ به همراه سیلیکات سدیم مایع محصول شرکت صنایع سیلیکات ایران با ترکیب شیمیایی $\text{Na}_2\text{O}=14/8\%$ ، $\text{SiO}_2=34/8\%$ و $\text{H}_2\text{O}=50/4\%$ استفاده شد.



شکل ۴: توزیع اندازه ذرات پودر گل سرخ و روباره کوره آهن گدازی



شکل ۵: دانه بندی ماسه مطابق استاندارد ASTM C144

۲-۲- طرح مخلوط و روش ساخت نمونه‌ها

به منظور بررسی تأثیر نسبت آب شیشه به سود و مولاریته سود روی کارایی، جمع شدگی خشک و نیز مقاومت‌های فشاری و خمشی، ۹ طرح متفاوت محلول فعال کننده قلیایی شامل ترکیبی از محلول سود و آب شیشه مطابق جدول ۲ تهیه شد. در ساخت تمامی ملات‌ها از ترکیب روباره کوره آهن گدازی و گل سرخ با نسبت ثابت ۴ به ۱ به عنوان مواد پایه استفاده شد. نسبت ماسه به مواد پایه و نیز نسبت مواد پایه به محلول فعال کننده در همه طرح‌ها ۲ به ۱ در نظر گرفته شد. برای مولاریته سود (X) و نسبت آب شیشه به سود (Y)، به عنوان پارامترهای متغیر در طرح‌ها، به ترتیب مقادیر (۴، ۵، ۶) و (۰/۵، ۱/۰، ۱/۵، ۲/۰) انتخاب شد. طرح‌های ملات با نام اختصاری GP-X-Y بر حسب گذاری شد. همچنین در جدول ۲، درصد‌های وزنی SiO_2 ، Na_2O و H_2O موجود در هر محلول قلیایی به همراه مقادیر نسبت‌های مولی $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ و $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ متناظر آن‌ها به عنوان پارامترهای کلیدی طرح ملات آورده شده است. مقدار Na_2O و H_2O موجود در هر طرح به ترتیب شامل مجموع اکسید سدیم و نیز آب موجود در محلول سود و آب شیشه است.

از آن جایی که انحلال هیدروکسید سدیم در آب یک فرآیند گرما زا است لذا جهت هم دما شدن محلول سود با دمای محیط، این محلول از یک روز قبل از ساخت نمونه‌ها تهیه و آماده سازی شد. برای ساخت نمونه‌ها ابتدا پودر روباره کوره آهن گدازی و گل سرخ به مدت ۳۰ ثانیه در میکسر آزمایشگاهی مخلوط شدند. سپس ماسه به آن‌ها اضافه شد و به مدت ۹۰ ثانیه عمل اختلاط ادامه یافت. سپس محلول فعال کننده قلیایی (آب شیشه و سود) به آن‌ها اضافه شد و به مدت ۳ دقیقه هم زدن مواد تا حصول یک مخلوط همگن از ملات ژئوپلیمری ادامه یافت. بلافاصله پس از ساخت، طی سه مرحله ملات داخل قالب ریخته شد و برای تراکم بهتر، نمونه‌ها به مدت ۱۵ ثانیه روی میز ویبره قرار داده شد. از قالب‌های مکعبی $5 \times 5 \times 5$ و $4 \times 4 \times 16$ (ابعاد به سانتی‌متر) جهت ساخت نمونه‌های فشاری و خمشی استفاده شد. پس از قالب گیری، نمونه‌ها داخل کیسه‌های پلاستیکی قرار گرفتند و پس از گذشت ۲۴ ساعت از قالب خارج شدند. برای نمونه‌های جمع شدگی از قالب منشوری با سطح مقطع $2/5 \times 2/5$ سانتی‌متر مربع و طول $28/5$ سانتی‌متر استفاده شد. به دلیل داشتن مقاومت کم این نمونه‌ها در سن یک روز و احتمال آسیب دیدگی آن‌ها در هنگام جدا کردن قالب، باز کردن قالب نمونه‌های جمع شدگی، ۴۸ ساعت پس از ساخت انجام شد. نگهداری و عمل آوری همه نمونه‌های ملات پس از قالب برداری در دمای محیط آزمایشگاه (23 ± 2 درجه سانتی‌گراد) و رطوبت 5 ± 55 درصد، انجام شد.

جدول ۲: جزییات پارامترهای متغیر در طرح مخلوط ملات‌های ژئوپلیمری

نام طرح	مولاریته سود	نسبت آب شیشه به سود	SiO_2 (wt%)	Na_2O (wt%)	H_2O (wt%)	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$
GP-4-0.5	۴	۰/۵	۱۱/۵	۱۲/۲	۷۶/۳	۲۱/۶	۱/۰
GP-4-1.0	۴	۱/۰	۱۷/۲	۱۲/۹	۶۹/۹	۱۸/۶	۱/۴
GP-4-1.5	۴	۱/۵	۲۰/۷	۱۳/۴	۶۶/۰	۱۷/۰	۱/۶
GP-4-2.0	۴	۲/۰	۲۳	۱۳/۷	۶۳/۴	۱۶/۰	۱/۷
GP-5-0.5	۵	۰/۵	۱۱/۵	۱۳/۷	۷۴/۸	۱۸/۷	۰/۹
GP-5-1.0	۵	۱/۰	۱۷/۲	۱۴/۱	۶۸/۷	۱۶/۸	۱/۳
GP-5-1.5	۵	۱/۵	۲۰/۷	۱۴/۳	۶۵/۰	۱۵/۷	۱/۵
GP-6-0.5	۶	۰/۵	۱۱/۵	۱۵/۲	۷۳/۳	۱۶/۶	۰/۸
GP-6-1.0	۶	۱/۰	۱۷/۲	۱۵/۲	۶۷/۶	۱۵/۳	۱/۲

۲-۳- روش آزمایش

روانی ملات بلافاصله پس از ساخت با استفاده از میز روانی و مطابق استاندارد ASTM C1437-07 اندازه گیری شد. زمان گیرش اولیه و نهایی ملات تازه نیز مطابق استاندارد ASTM C807-13 و با استفاده از دستگاه سوزن و یکات اندازه گیری شد. مقاومت فشاری نمونه‌ها مطابق استاندارد ASTM C109 در سنین ۰/۷، ۱۴ و ۲۸ روزه اندازه گیری شد. مقاومت خمشی نمونه‌ها نیز در سن ۲۸ روز مطابق استاندارد ASTM C348 به روش جابجایی کنترل و با سرعت یک صدم میلی‌متر بر ثانیه اندازه گیری شد. آزمایش جمع شدگی خشک

مطابق استاندارد ASTM C596 و با استفاده از دستگاه کمپراتور انقباض ملات و ساعت دیجیتال با دقت $0/001$ میلی‌متر انجام شد. درصد تغییر طول نمونه‌ها نسبت به طول اولیه در یک دوره ۹۰ روزه اندازه‌گیری و ثبت شد.

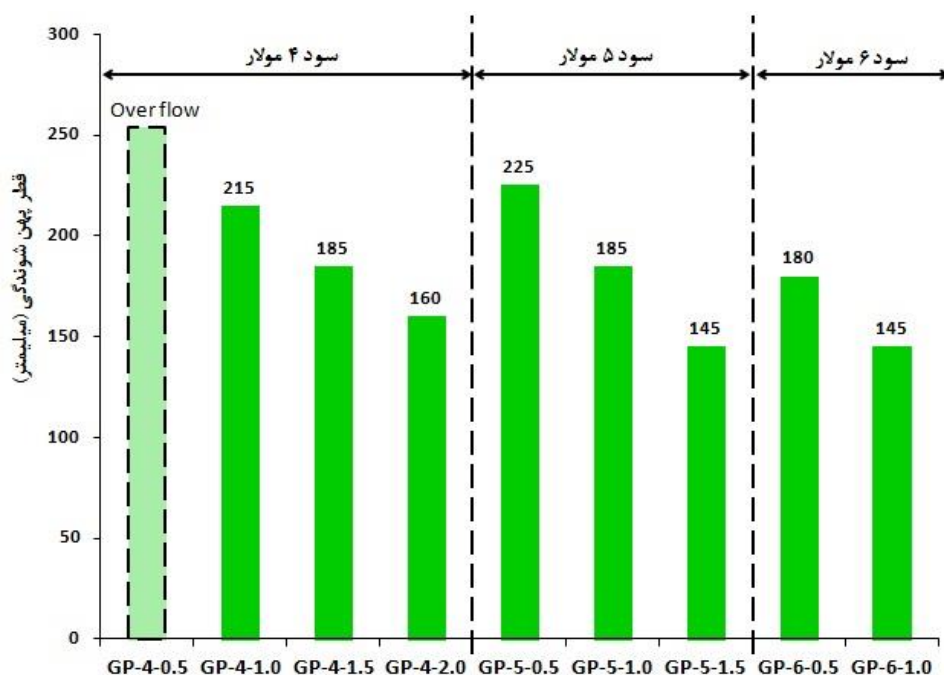
۳- نتایج آزمایشگاهی و تفسیر نتایج

۳-۱- روانی

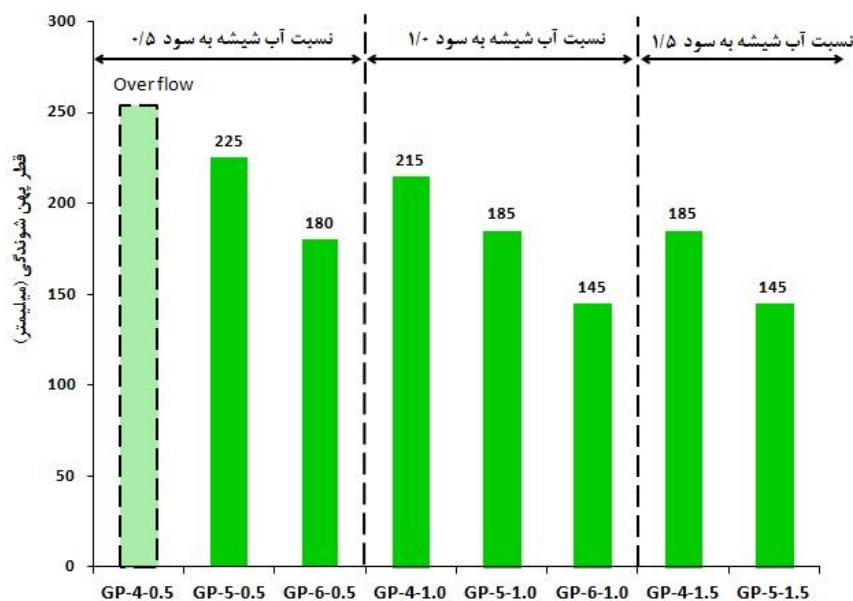
شکل ۶ و ۷ به ترتیب تأثیر نسبت آب شیشه به سود و نیز مولاریته محلول سود را روی روانی و قطر پهن شوندگی نمونه‌های ملات نشان می‌دهند. قطر پهن شوندگی هر نمونه در دو جهت متعامد اندازه‌گیری شد و میانگین آن به عنوان قطر پهن شوندگی ملات ثبت شد. طرح GP-4-0.5 در میان سایر طرح‌ها بیشترین روانی را داشت به طوری که در آزمایش میز روانی، ملات از صفحه دایره‌ای دستگاه سرریز شد. در حالی که دو طرح GP-5-1.5 و GP-6-1.0 با میانگین قطر پهن شوندگی ۱۴۰ میلی‌متر کمترین مقدار روانی را داشتند.

همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، در هر سه گروه از ملات‌های با محلول سود یکسان (۴، ۵ و ۶ مولار)، با افزایش مقدار نسبت آب شیشه، مقدار روانی کاهش یافت. از آنجایی که آب شیشه در مقایسه با محلول سود لزجت بالایی دارد لذا افزایش سهم آب شیشه در محلول فعال‌کننده منجر به کاهش روانی ملات شد [۲۱].

شکل ۷ نتایج آزمایشات روانی ملات‌ها را که این بار بر حسب نسبت آب شیشه به سود مرتب‌سازی شده‌اند نشان می‌دهد. مطابق این شکل در هر سه گروه از ملات‌های با نسبت یکسان آب شیشه به سود (۰/۵، ۱ و ۱/۵)، با افزایش مولاریته سود از روانی ملات کاسته شد. در واقع افزایش مولاریته محلول سود به معنای کاهش آب موجود در محلول فعال‌کننده است و با کاهش مقدار آب در طرح، روانی ملات نیز کاهش یافت [۲۲].

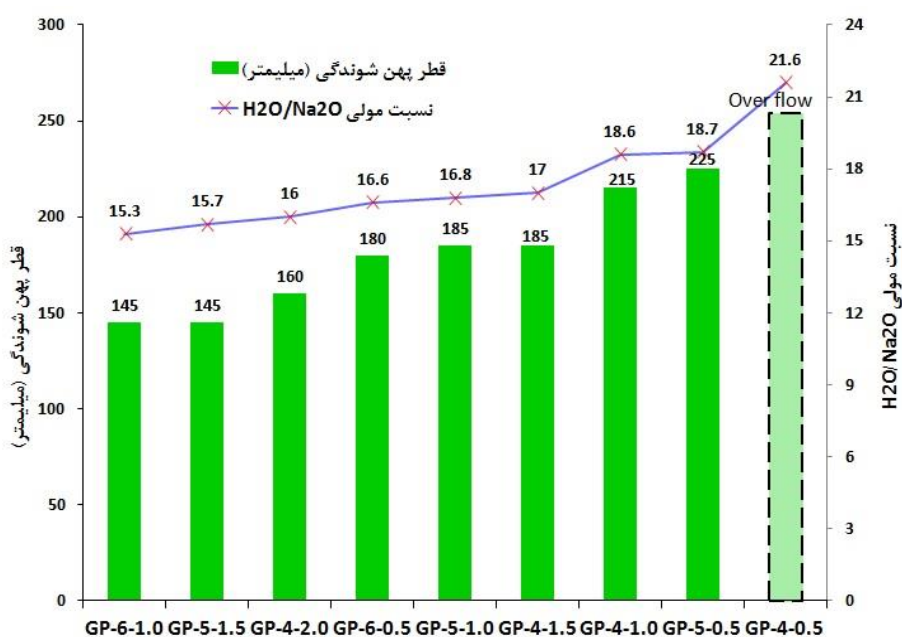


شکل ۶- تأثیر نسبت آب شیشه به سود بر روانی ملات‌های ژئوپلیمری



شکل ۷- تأثیر مولاریته محلول سود بر روانی ملات‌های ژئوپلیمری

به طور کلی ملات‌های ژئوپلیمری در مقایسه با ملات‌های سیمانی روانی کم‌تری دارند و این به دلیل لزجت زیاد محلول سود و به ویژه آب شیشه است. مقدار آب موجود در طرح ملات یک پارامتر موثر در میزان روانی ملات است. تحقیقات قبلی نشان داده که مقدار نسبت مولی H_2O/Na_2O می‌تواند به عنوان یک پارامتر کلیدی روانی نمونه‌ها را به نحو بهتری پیش‌بینی نماید [۲۳]. از این‌رو در شکل ۸ نتایج آزمایشات روانی همه طرح‌ها بر اساس این نسبت مولی مرتب‌سازی شدند. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود با افزایش مقدار نسبت مولی H_2O/Na_2O از $15/3$ به $21/6$ ، قطر پهن شوندگی ملات نیز از 145 میلی‌متر در نمونه‌های GP-6-1.0 و GP-5-1.5 تا سرریز شدن در نمونه GP-4-0.5 زیاد شد. از آن‌جایی که داشتن یک روانی مناسب در مقیاس صنعتی بسیار مهم و ضروری است لذا با تنظیم نسبت مولی H_2O/Na_2O در محلول فعال‌کننده می‌توان مقدار روانی ملات ژئوپلیمری را کنترل نمود.

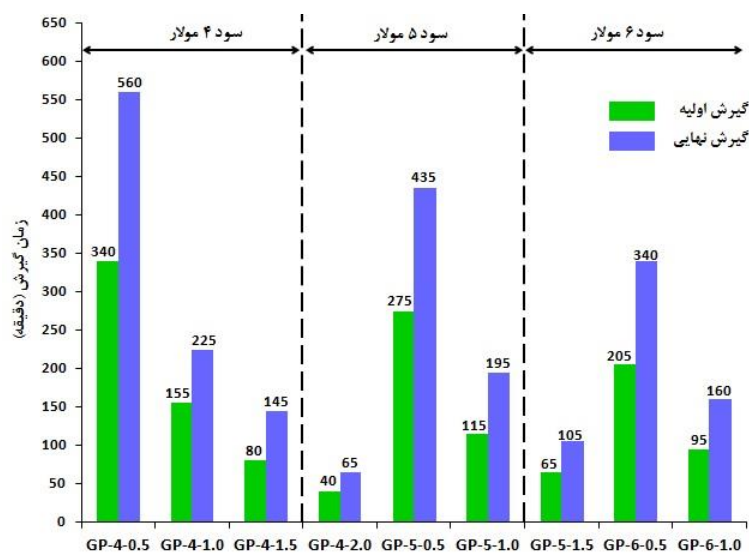


شکل ۸- تأثیر نسبت مولی H_2O/Na_2O بر روانی ملات‌های ژئوپلیمری

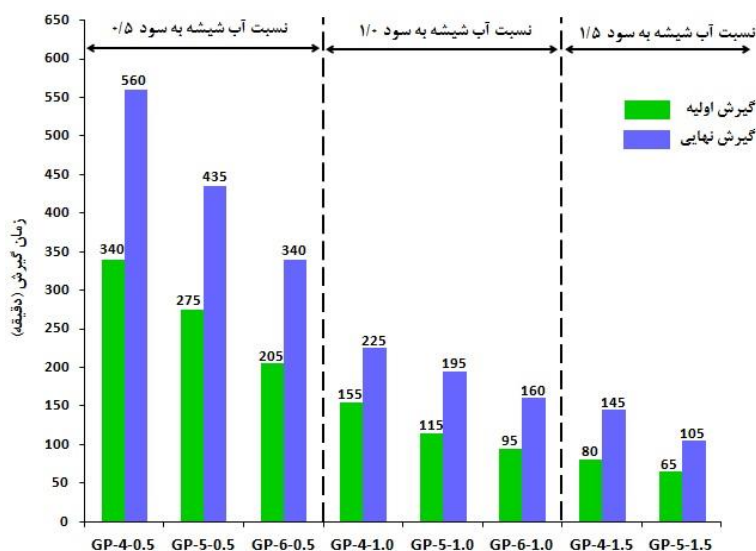
۳-۲- زمان گیرش اولیه و نهایی

شکل ۹ تأثیر نسبت آب شیشه به سود را روی زمان گیرش اولیه و نهایی نمونه‌های ملات ژئوپلیمری نشان می‌دهند. کم‌ترین زمان گیرش اولیه و نهایی در طرح GP-4-2.0 و به مدت زمان ۴۰ و ۶۵ دقیقه مشاهده شد. در حالی که بیشترین زمان گیرش اولیه و نهایی در طرح GP-4-0.5 و به مدت زمان ۳۴۰ و ۵۶۰ دقیقه رخ داد. همانند نتایج آزمایشات روانی، با افزایش نسبت آب به شیشه زمان گیرش اولیه و نهایی در هر سه گروه از ملات‌های با محلول سود یکسان (۴، ۵ و ۶ مولار) روند کاهشی داشت.

شکل ۱۰ نتایج آزمایشات گیرش ملات‌ها را که این بار بر حسب نسبت آب به شیشه مرتب سازی شده‌اند نشان می‌دهد. مطابق این شکل در هر سه گروه از ملات‌های با نسبت یکسان آب شیشه به سود (۱/۵، ۱ و ۰/۵)، با افزایش مولاریته سود زمان گیرش اولیه و نهایی نمونه‌ها کاهش یافت. در واقع با افزایش مولاریته محلول سود، مقدار آب موجود در طرح کاهش می‌یابد و سبب کاهش روانی و به طبع آن کاهش زمان گیرش ملات می‌شود [۲۴].



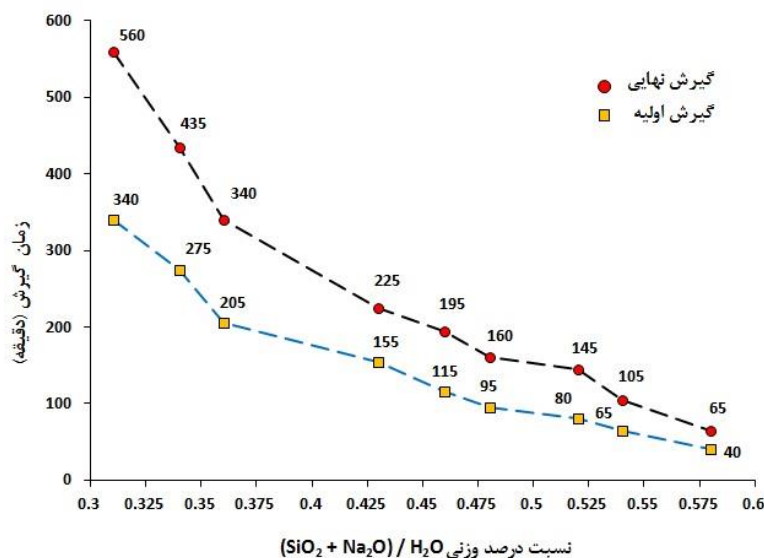
شکل ۹- تأثیر نسبت آب شیشه به سود بر زمان گیرش اولیه و نهایی نمونه‌های ملات



شکل ۱۰- تأثیر مولاریته محلول سود بر زمان گیرش اولیه و نهایی نمونه‌های ملات

فرآیند ژئوپلیمریزاسیون با انحلال و هیدرولیز شدن محلول‌های قلیایی شروع می‌شود. یون‌های هیدروکسید یا OH^- نقش کاتالیست را دارند و باعث تضعیف پیوندهای مولکولی در ماده پایه و شکسته شدن باندهای Ca-O ، Si-O و Al-O و جدا سازی کاتیون‌های Ca^{+2} ، Si^{+4} و Al^{+3} و یون‌های $\text{SiO}_3(2-)$ ، $\text{SiO}_4(4-)$ و $\text{AlO}_4(5-)$ از آن‌ها می‌شوند. در این مرحله فرآیند انحلال و جداسازی به طور هم‌زمان در حال انجام است ولی نرخ انحلال و جداسازی به صورت هم‌گام نمی‌باشد. نرخ انحلال به نوع و غلظت مواد قلیایی بستگی دارد و نرخ جداسازی به ساختار و اندازه ذرات ماده پایه وابسته است. همچنین باند Al-O سریع‌تر از باند Si-O شکسته می‌شود. علاوه بر این، برخلاف محلول سود که فقط Na_2O دارد، در محلول آب شیشه SiO_2 نیز وجود دارد. SiO_2 موجود در آب شیشه انحلال پذیری سریعی دارد و می‌تواند سریع‌تر از فرآیند جداسازی و شکسته شدن باندهای ماده پایه، به یون‌های هیدروکسید و سولفیت تبدیل شود. یون سولفیت آزاد شده نیز می‌تواند به سرعت در فرآیند ژئوپلیمریزاسیون شرکت کند و ژل کلسیم-آلومینیوم-سیلیکات-هیدرات (C-A-S-H) را تولید کند که عامل اصلی در کاهش زمان گیرش و روند تکاملی مقاومت در ژئوپلیمرهای حاوی روباره کوره آهن گدازی می‌باشد [۲۷-۲۵]. لذا در شکل ۱۱، نتایج آزمایشات گیرش اولیه و نهایی همه طرح‌ها مجدد بر حسب نسبت درصد وزنی $(\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O})/\text{H}_2\text{O}$ مرتب سازی شدند. مطابق این شکل با افزایش این نسبت از ۰/۳۱ در نمونه GP-4-0.5 به ۰/۵۸ در نمونه GP-4-2.0، از مدت زمان گیرش اولیه و نهایی کاسته می‌شود. به عبارتی پارامتر $(\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O})/\text{H}_2\text{O}$ می‌تواند به عنوان یک شاخص در پیش بینی زمان گیرش ملات استفاده شود.

مطابق استاندارد ASTM C595، مدت زمان گیرش اولیه و نهایی مناسب برای سیمان‌های حاوی روباره کوره آهن گدازی به ترتیب بیش از ۴۵ دقیقه و کمتر از ۷ ساعت می‌باشد. لذا طبق این تعریف، نمونه‌های ملات GP-4-0.5 و GP-4-2.0 فاقد زمان گیرش مناسب بودند.



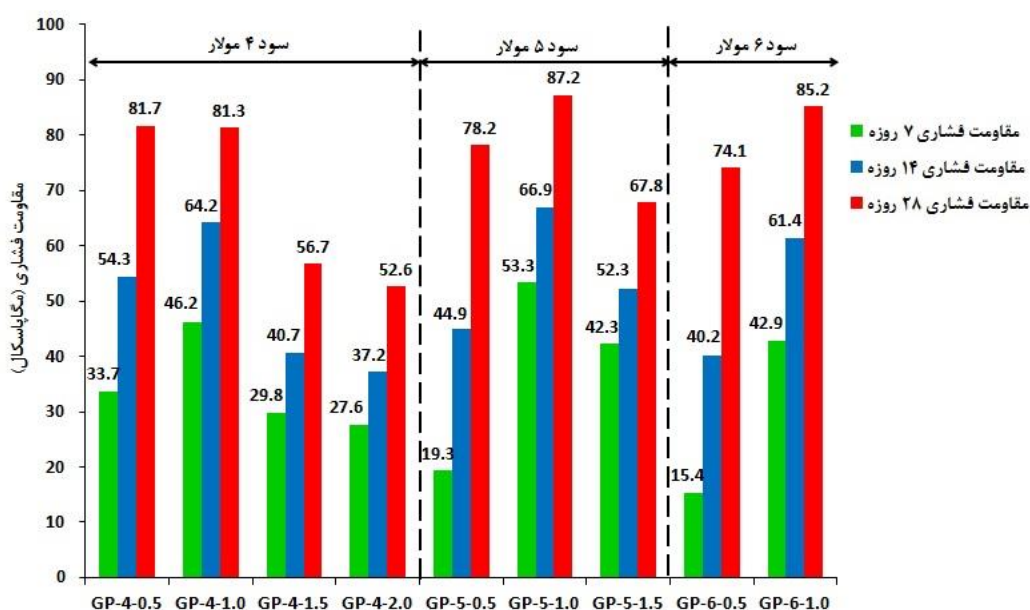
شکل ۱۱- تأثیر نسبت درصد وزنی $(\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O})/\text{H}_2\text{O}$ بر زمان گیرش اولیه و نهایی نمونه‌های ملات

۳-۳- مقاومت فشاری

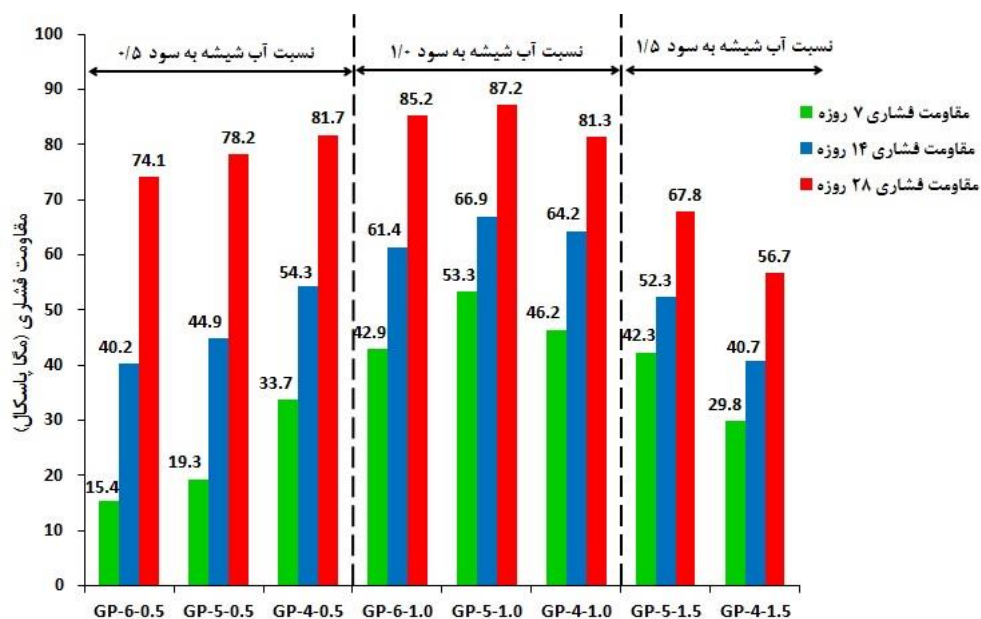
شکل ۱۲ تأثیر نسبت آب شیشه به سود را روی مقاومت فشاری نمونه‌های ملات در سنین ۷، ۱۴ و ۲۸ روز نشان می‌دهد. بیشترین مقاومت فشاری ۷، ۱۴ و ۲۸ روزه (۵۳/۳، ۶۶/۹ و ۸۷/۲ مگاپاسکال) در نمونه GP-5-1.0 مشاهده شد. در حالی که کم‌ترین مقاومت فشاری ۷ روزه در نمونه GP-6-0.5 (۱۵/۴ مگاپاسکال) و در سنین ۱۴ و ۲۸ روزه، در نمونه GP-4-2.0 (۳۷/۲ و ۵۲/۶ مگاپاسکال) اندازه گیری شد. مطابق این شکل در گروه طرح‌های با محلول سود ۴ مولار، با افزایش نسبت آب شیشه به سود مقاومت فشاری ۷ روزه و ۱۴ روزه ابتدا یک روند افزایشی داشت و سپس کاهش یافت و در سن ۲۸ روز مقاومت فشاری روند کاهشی داشت. در گروه طرح‌های با محلول سود ۵ مولار، نتایج مقاومت فشاری در همه سنین، ابتدا افزایشی و سپس کاهشی بود. در حالی که در گروه سوم، مقاومت فشاری نمونه‌ها در

همه سنین کاهش می‌یابد. به طور کلی در شکل ۱۲، یک روند جامع و مشخص که بتواند رفتار فشاری نمونه‌ها را تحت اثر نسبت آب شیشه به سود در همه گروه‌ها پیش بینی نماید وجود ندارد.

شکل ۱۳ نتایج آزمایشات مقاومت فشاری نمونه‌ها در سنین ۷، ۱۴ و ۲۸ روز، که مجدد بر حسب نسبت آب شیشه به سود مرتب سازی شده‌اند را نشان می‌دهد. مطابق این شکل مقاومت فشاری ۷، ۱۴ و ۲۸ روزه نمونه‌ها در گروه طرح‌های با نسبت آب شیشه به سود ۰/۵، با کاهش مولاریته سود، افزایش داشت. در گروه دوم این روند ابتدا افزایشی و سپس کاهش بود در حالی که در گروه سوم با کاهش مولاریته سود مقاومت فشاری کاهش یافت. اگرچه با نگاه کلی به شکل ۱۳ یک روند افزایشی در مقاومت فشاری نمونه‌ها از نمونه GP-6-0.5 تا نمونه GP-5-1.0 و سپس یک روند کاهش می‌شود ولی یک شاخص و معیار قابل اندازه گیری با توانایی پیش بینی مقاومت فشاری نمونه‌ها بر حسب مولاریته محلول سود و نسبت آب به شیشه در این شکل یافت نمی‌شود.



شکل ۱۲- تأثیر نسبت آب شیشه به سود بر مقاومت فشاری نمونه‌ها در سنین ۷، ۱۴ و ۲۸ روز

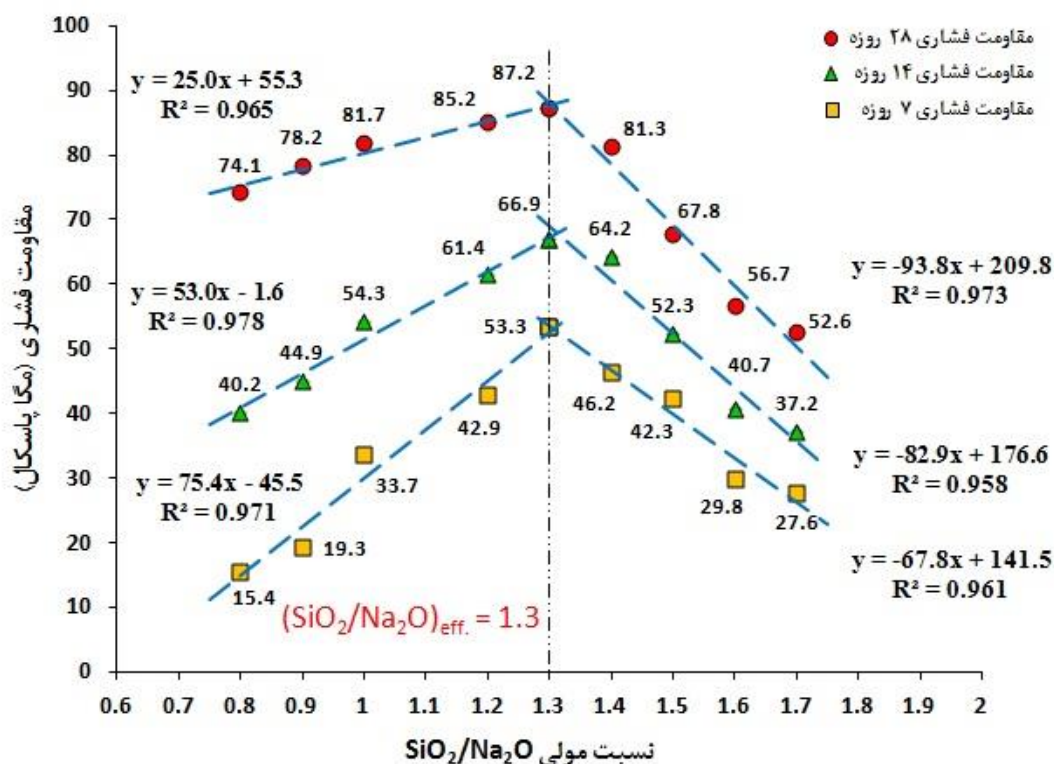


شکل ۱۳- تأثیر نسبت مولاریته محلول سود بر مقاومت فشاری نمونه‌ها در سنین ۷، ۱۴ و ۲۸ روز

همان طور که گفته شد فرآیند ژئوپلیمریزاسیون با فرآیند انحلال و جداسازی شروع می‌شود و SiO_2 موجود در محلول آب شیشه می‌تواند سرعت این فرآیند را افزایش دهد. مطالعات قبلی نشان داده که ورود SiO_2 و Na_2O به سیستم تاثیر مثبتی روی مقاومت فشاری دارد اما ورود بیش از حد SiO_2 به سیستم باعث کاهش مقاومت فشاری می‌شود [۲۳-۲۸]. لذا باید یک مقدار مشخص و بهینه‌ای برای SiO_2 در طرح مخلوط وجود داشته باشد.

به منظور بررسی این عامل، نتایج آزمایشات مقاومت فشاری نمونه‌ها بر حسب نسبت مولی $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ در شکل ۱۴ مجدداً مرتب سازی شدند. مطابق این شکل، بیشترین مقاومت فشاری در سنین ۷، ۱۴ و ۲۸ روز، متناظر با نسبت مولی ۱/۳ بود. به عبارتی این نسبت می‌تواند یک مقدار موثر و مرزی جهت دستیابی به حداکثر مقاومت فشاری باشد. لذا با تعریف این مقدار مرزی، مطابق شکل ۱۴ نمونه‌ها به دو گروه تقسیم شدند و معادلات رگرسیون خطی مابین مقاومت فشاری هر گروه و نسبت مولی $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ متناظر آن‌ها در سنین مختلف ترسیم شدند. وجود ضریب همبستگی (R^2) بیش از ۰/۹۵ در هر ۶ معادله، بیان‌گر ارتباط نزدیک و دقیق مقاومت فشاری هر نمونه و نسبت مولی $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ متناظر آن می‌باشد.

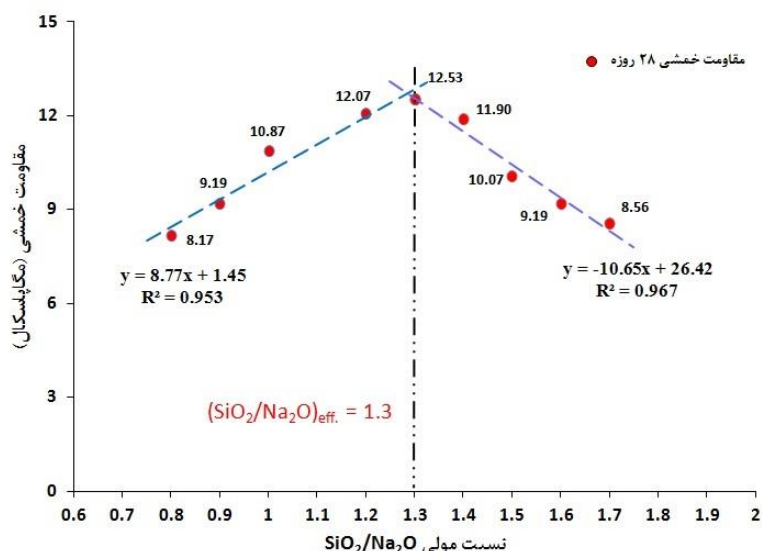
در مقادیر مولی کمتر از ۱/۳، شیب خطوط مقاومت فشاری با افزایش سن نمونه‌ها از ۷ روز به ۱۴ روز و از ۱۴ روز به ۲۸ روز کاهش داشت. در حالی که این روند در نمونه‌های با مقادیر مولی بیش از ۱/۳ برعکس بود. به عبارت دیگر در نسبت‌های کم $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ، به دلیل مقدار کم SiO_2 در طرح مخلوط، مقاومت فشاری در سنین ۷ و ۱۴ روز، پایین بود و با افزایش سن نمونه به ۲۸ روز، نرخ افزایش مقاومت فشاری با زمان عمل‌آوری بیشتر شد. ولی در نمونه‌های با نسبت‌های بیشتر $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ، به دلیل مقدار بیشتر SiO_2 در طرح مخلوط، مقاومت فشاری در سنین ۷ و ۱۴ روز، بالا بود و با افزایش سن نمونه به ۲۸ روز، نرخ افزایش مقاومت فشاری با زمان عمل‌آوری کمتر شد. به طور مشابه می‌توان گفت که در نمونه‌های با نسبت مولی کم، اختلاف بیشتری بین مقاومت فشاری نمونه‌ها در سنین پایین و سن ۲۸ روز وجود داشت در حالی که این اختلاف مقاومت فشاری در نمونه‌های با نسبت مولی زیاد، کم‌تر بود.



شکل ۱۴- تأثیر نسبت مولی $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ بر مقاومت فشاری نمونه‌های ملات در سنین ۷، ۱۴ و ۲۸ روز

۳-۴- مقاومت خمشی

شکل ۱۵ مقاومت خمشی ۲۸ روزه نمونه‌ها را بر حسب نسبت مولی $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ آن‌ها نشان می‌دهد. هم راستا با نتایج مقاومت فشاری، بیشترین مقاومت خمشی (۱۲/۵۳ مگاپاسکال) در نمونه GP-5-1.0 و نسبت مولی ۱/۳ مشاهده شد. با افزایش نسبت مولی از ۰/۷ به ۱/۳ مقاومت خمشی افزایش یافت و پس از آن با افزایش بیشتر تا مقدار ۱/۸، مقاومت خمشی کاهش یافت. همچنین مطابق این شکل دو معادله رگرسیون خطی در طرفین مرز مولی موثر ترسیم شدند. وجود ضریب همبستگی (R^2) بیش از ۰/۹۵ در این دو معادله، نشان دهنده یک ارتباط قوی بین مقاومت خمشی هر نمونه و نسبت مولی $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ متناظر آن می‌باشد.



شکل ۱۵- تأثیر نسبت مولی $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ بر مقاومت خمشی نمونه‌های ملات در سنین ۷، ۱۴ و ۲۸ روز

۳-۵- ارتباط بین مقاومت فشاری و خمشی

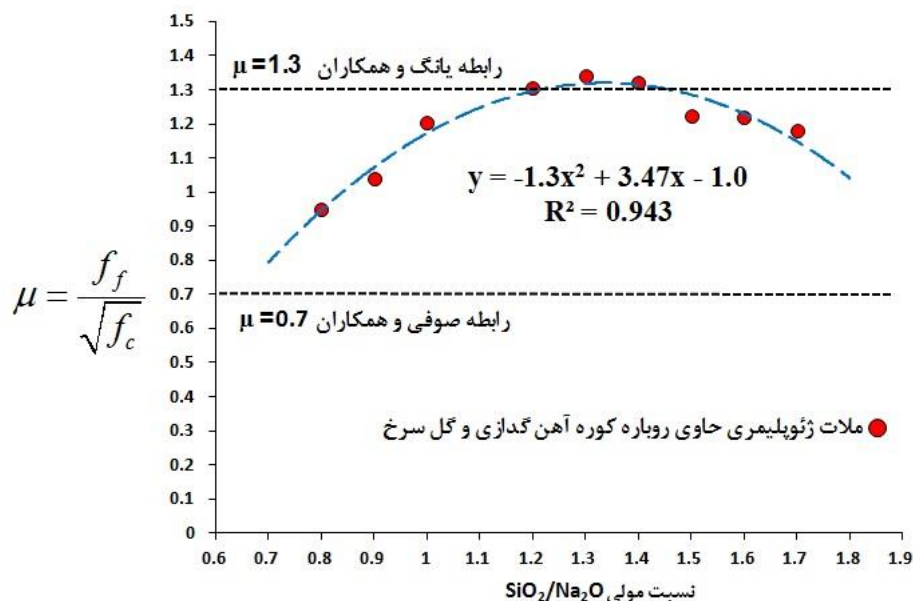
یانگ و همکاران [۲۹] معادله (۱) را برای ارتباط بین مقاومت فشاری و خمشی نمونه‌های ژئوپلیمری در سن ۹۱ روز پیشنهاد دادند. در تحقیقی دیگر صوفی و همکاران [۳۰]، معادله (۲) را برای نمونه‌های عمل آوری شده در سنین ۷ و ۲۸ روز پیشنهاد دادند. در این معادلات، f_c و f_f به ترتیب مقاومت‌های خمشی و فشاری نمونه‌ها در سنین مذکور می‌باشند.

$$f_f = 1.3\sqrt{f_c} \quad (1)$$

$$f_f = 0.7\sqrt{f_c} \quad (2)$$

در شکل ۱۶ بر اساس نتایج آزمایشات مقاومت فشاری و خمشی در سن ۲۸ روز، نسبت مقاومت خمشی به جذر مقاومت فشاری (پارامتر μ) طرح‌های ملات بر حسب نسبت مولی $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ متناظر آن‌ها مشاهده می‌شود. مطابق این شکل، برخلاف روابط پیشنهادی قبلی، پارامتر μ یک مقدار ثابت نیست بلکه با یک منحنی درجه دوم به نسبت مولی $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ وابسته است. به طوری که با افزایش نسبت مولی $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ تا مقدار موثر ۱/۳، پارامتر μ افزایش می‌یابد و پس از آن با افزایش بیشتر نسبت مولی از ۱/۳ تا ۱/۸، پارامتر μ کاهش می‌یابد. لذا معادله (۳) به عنوان یک مدل پیشنهادی جهت محاسبه پارامتر μ ، قادر است یک تخمین و پیش بینی بهتر از ارتباط بین مقاومت‌های فشاری و خمشی نمونه‌های ملات ژئوپلیمری بر حسب نسبت مولی $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ارائه نماید.

$$\mu = \frac{f_f}{\sqrt{f_c}} = -1.3 \left(\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} \right)^2 + 3.5 \left(\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} \right) - 1.0 \quad (3)$$

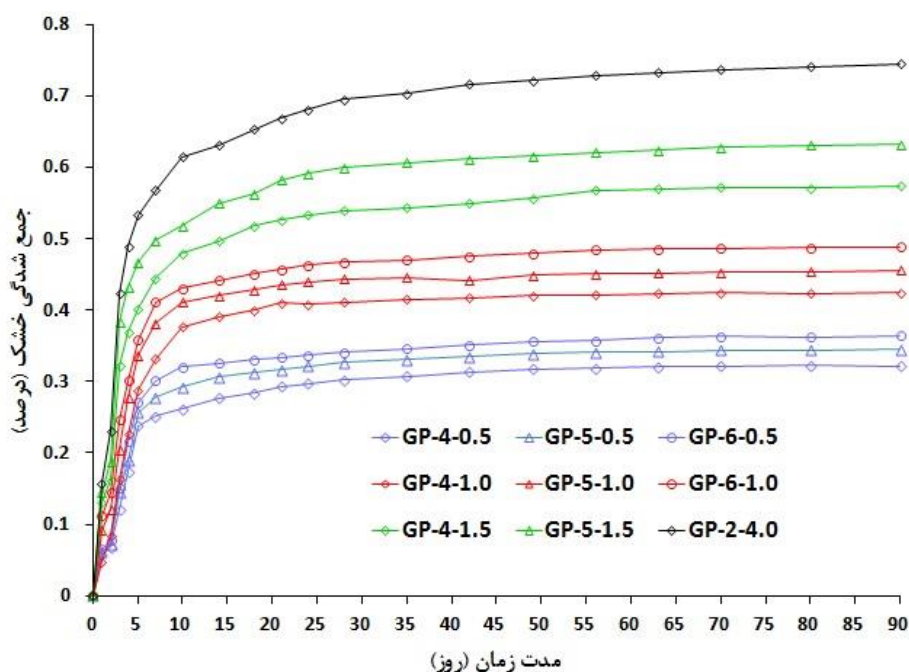
شکل ۱۶- تأثیر نسبت مولی $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ بر پارامتر μ

۳-۶- جمع شدگی خشک

یکی از چالش‌های اصلی ژئوپلیمرها و به ویژه ژئوپلیمرهای حاوی روباره کوره آهن گدازی، جمع شدگی زیاد آن‌ها در مقایسه با چسباننده سیمانی است. جمع شدگی در اثر خشک شدن آب موجود در طرح رخ می‌دهد و می‌تواند سبب ایجاد میکرو ترک در ماتریس ژئوپلیمر شود. عواملی همچون نوع عمل آوری، مقدار سنگ‌دانه، نوع ماده پایه و مقدار ریز بودن ذرات آن، مقدار آب و همچنین جنس، مولاریته و مقدار فعال کننده‌ها تأثیر زیادی در مقدار جمع شدگی دارند. بر اساس تحقیقات پیشین، افزایش مولاریته محلول سود و نیز افزایش سهم آب شیشه در ترکیب محلول فعال کننده قلیایی، هر دو مقدار جمع شدگی خشک را افزایش می‌دهند ولی در این بین، محلول آب شیشه بسیار بیشتر از محلول سود، سبب افزایش جمع شدگی می‌شود [۳۱-۳۳].

شکل ۱۷ نحوه اندازه گیری جمع شدگی ناشی از خشک شدگی در نمونه‌های ملات با ساعت دیجیتال و نیز مقدار درصد تغییر طول نمونه‌ها نسبت به طول اولیه را نشان می‌دهد. بیشترین جمع شدگی خشک، پس از ۹۰ روز در نمونه GP-4-2.0 و به مقدار ۰/۷۴۵ اندازه گیری شد در حالی که کم‌ترین جمع شدگی در نمونه GP-4-0.5، ۰/۳۲۲ مشاهده شد. مطابق این شکل مقدار جمع شدگی خشک در سه گروه طرح‌های با نسبت یکسان آب شیشه به سود (۰/۵، ۱ و ۱/۵)، با افزایش مولاریته سود، افزایش داشت. همچنین مقدار جمع شدگی به ازای افزایش مولاریته سود در گروه سوم (نسبت آب شیشه به سود ۱/۵)، بیشتر از گروه دوم (نسبت آب شیشه به سود ۱/۰) و در گروه دوم بیشتر از گروه اول (نسبت آب شیشه به سود ۰/۵) بود. در واقع افزایش مقدار وزنی Na_2O در محلول قلیایی سبب افزایش جمع شدگی خشک می‌شود. از آنجایی که Na_2O در هر دو محلول سود و آب شیشه وجود دارد لذا مطابق شکل ۱۷، می‌توان گفت که تأثیر Na_2O موجود در محلول آب شیشه روی افزایش جمع شدگی بیشتر از Na_2O محلول سود است و با افزایش سهم آب شیشه در ترکیب فعال کننده‌ها، مقدار جمع شدگی بیشتر افزایش می‌یابد.

علاوه بر این، وجود آب شیشه بیشتر در سیستم سبب می‌شود تا زمان رسیدن به پایداری ابعادی نمونه‌های ملات بیشتر شود. همان‌طور که در شکل ۱۷ مشاهده می‌شود در نمونه‌های با نسبت آب شیشه به سود ۰/۵ و ۱/۰، تغییر طول نمونه‌ها پس از ۴۲ روز تقریباً متوقف شد. در حالی که در نمونه‌های با نسبت آب شیشه به سود ۱/۵، جمع شدگی تا سن ۶۰ روز ادامه داشت و در طرح GP-4-2.0 تغییر طول نمونه، تا سن ۹۰ روز نیز روند افزایشی داشت.



شکل ۱۷- دستگاه اندازه گیری جمع شدگی خشک ملات و نتایج اندازه گیری درصد تغییر طول نمونه‌ها به طول اولیه

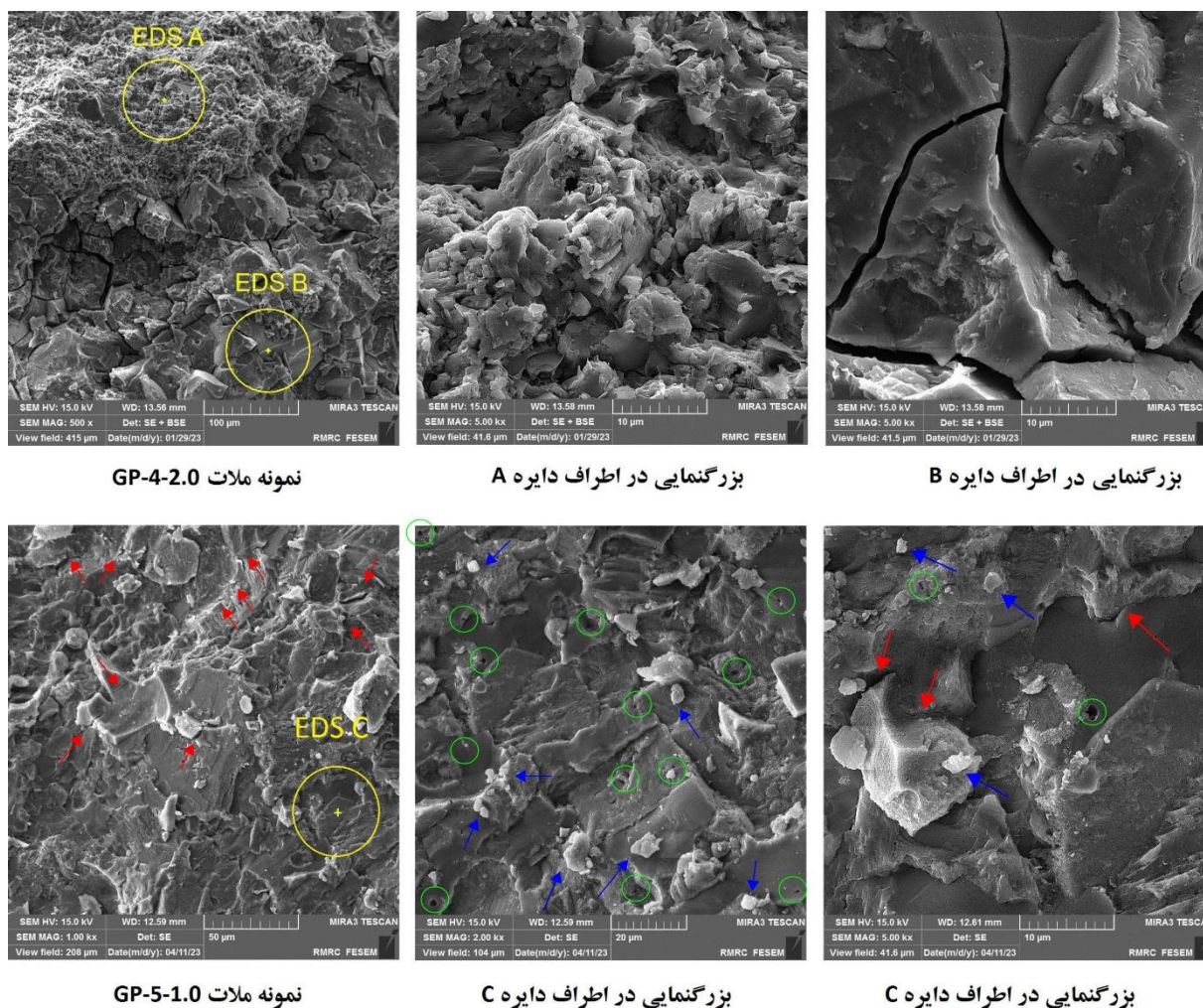
۳-۷- میکروسکوپ الکترونی SEM-EDS

جهت بررسی میکروساختار نمونه‌های ملات GP-4-2.0 و GP-5-1.0 که به ترتیب کمترین و بیشترین مقاومت‌های فشاری و خمشی ۲۸ روزه را در بین طرح‌ها داشتند از سطح آن‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی در مقیاس میکرو تصویربرداری شد. شکل ۱۸ و جدول ۳، به ترتیب عکس‌های میکروسکوپ الکترونی (SEM) و نتایج آنالیز تشخیص عناصر (EDS) را در نقاط A، B و C از سطح نمونه‌ها نشان می‌دهند. در این عکس‌ها رنگ خاکستری تیره بیان‌گر خمیر ژئوپلیمر و ذرات ریز واکنش داده روباره می‌باشند در حالی که رنگ خاکستری روشن متمایل به سفید نشان دهنده ذرات واکنش نداده روباره می‌باشند.

در نمونه GP-4-2.0 و در بزرگنمایی ۱۰۰ میکرومتر، ترک‌های گسترده و پیوسته زیادی در سطح میکروساختار نمونه دیده شد. تشکیل این ترک‌های میکرو ساختاری را می‌توان ناشی از جمع شدگی خشک زیاد در این نمونه دانست. مطابق نتایج حاصل از آزمایش جمع شدگی، این نمونه بیشترین مقدار تغییر طول را در بین سایر نمونه‌ها داشت. علاوه بر این در بخش بالایی عکس (اطراف دایره A و بزرگنمایی ۱۰ میکرومتر) ترکیبی درهم آمیخته و نا همگن از ژل ژئوپلیمر به همراه ذرات روباره و گل سرخ واکنش نداده و مدفون شده در این ژل مشاهده شد. مطابق تحقیقات قبلی گل سرخ تنها نقش پرکننده را داشته و در واکنش ژئوپلیمریزاسیون شرکت نمی‌کند [۲۰-۱۶]. در حالی که در بخش پایینی عکس (اطراف دایره B و بزرگنمایی ۱۰ میکرومتر) یک ژل هموار ولی ترک خورده مثلثی شکل در ساختار ملات دیده شد. وجود میکرو ترک‌های متعدد در خمیر نمونه GP-4-2.0، یک عامل اصلی در کاهش مقاومت فشاری و خمشی آن می‌باشد.

در نمونه GP-5-1.0 و در بزرگنمایی ۵۰ میکرومتر، ترک‌های ریز و نا پیوسته‌ای در سطح میکروساختار نمونه مشاهده شد. در شکل ۱۸ این ترک‌ها با پیکان‌های قرمز نشان داده شده‌اند. وجود این خمیر مستحکم و یکپارچه می‌تواند عامل اصلی در دستیابی به مقاومت‌های فشاری و خمشی حداکثر این نمونه در بین سایر نمونه‌ها باشد. در اطراف دایره C، (تصویر با بزرگنمایی ۲۰ میکرومتر) تعدادی ذرات روباره واکنش نداده که در شکل با پیکان‌های آبی مشخص شده‌اند مشاهده شد. همچنین در این تصویر منافذ ریز متعدد که با دایره‌های سبز مشخص شده‌اند در میکروساختار خمیر ژئوپلیمر مشاهده شد. ژئوپلیمرها در مقایسه با چسباننده‌های سیمانی از لحاظ تعداد،

حفرات بیشتر و از لحاظ اندازه، حفرات ریزتری دارند [۳۴]. عکس با بزرگنمایی ۱۰ میکرومتر در اطراف دایره C نیز ترک‌های ریز، ذرات واکنش نداده روباره و حفرات موجود در سطح خمیر ژئوپلیمر را با وضوح بهتری نشان می‌دهد.



شکل ۱۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح نمونه‌های ملات GP-4-2.0 و GP-5-1.0

جدول ۳، لیست عناصر موجود در نمونه‌های GP-4-2.0 و GP-5-1.0 را بر حسب درصد وزنی (W_i) و درصد وزن اتمی آن‌ها (A_i) نشان می‌دهد. مطابق نتایج EDS در نقاط A، B و C، تمرکز بالای عناصر اکسیژن، سیلیس، آلومینیوم و کلسیم در این نواحی بیان‌گر تشکیل و وجود ژل کلسیم-آلومینیوم-سیلیکات-هیدرات (C-A-S-H) در خمیر ژئوپلیمر است. عناصر آهن و تیتانیوم نیز که به طور طبیعی در ساختار گل سرخ وجود داشتند در هر دو ملات شناسایی شد به طوری که به غیر از نقطه A که درصد وزنی آهن در آن ۳/۳۹ بود در سایر نقاط، درصد وزنی این عناصر به ترتیب کمتر از ۲ و ۱ درصد بود. همان‌طور که در عکس میکروسکوپ الکترونی نیز مشاهده شد، تمرکز بالای آهن در نقطه A نشان دهنده احاطه شدن این ذرات توسط خمیر ژئوپلیمر است.

مطابق جدول ۳، نسبت مولی Si/Al در نقاط A، B و C به ترتیب ۲/۵۵، ۳/۰۱ و ۳/۳۹ اندازه‌گیری شد. بر اساس پژوهش‌های قبلی، مقدار نسبت مولی Si/Al در محصول نهایی تاثیر مهمی روی مشخصات مکانیکی ژئوپلیمرها دارد [۲۶ و ۹]. برای این که یک زنجیره سه بعدی و چهار وجهی از SiO_4 و AlO_4 در ساختار ژئوپلیمر تشکیل شود باید این نسبت بزرگتر از ۳ باشد. تشکیل این ساختار سه بعدی و زنجیره‌ای، عامل اصلی در استحکام و مقاومت خمیر ژئوپلیمر است. هر چقدر این مقدار از ۳ کمتر باشد این زنجیره طول و استحکام کمتری دارد. لذا بر اساس نتایج جدول ۳، ژل تشکیل شده در نمونه GP-4-2.0 به دلیل داشتن نسبت مولی کمتر از ۳ در نقطه A و در حدود ۳ در

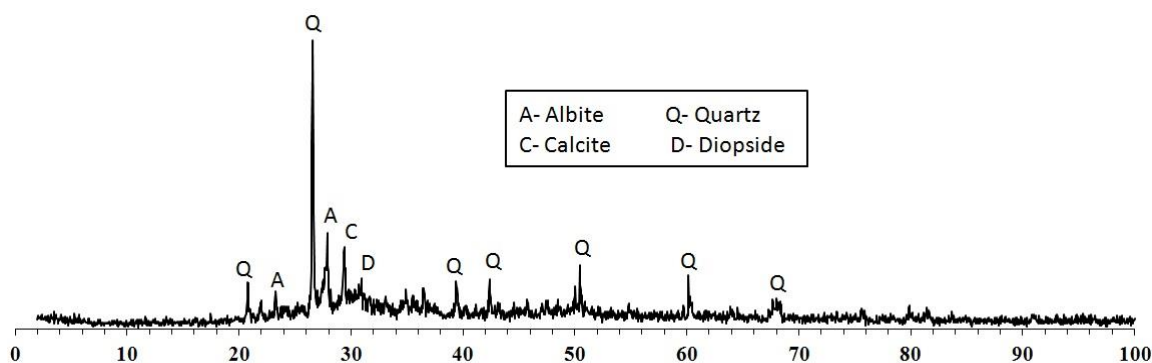
نقطه B، استحکام کمتری نسبت به ژل نمونه GP-5-1.0 داشت و در نتیجه مقاومت‌های فشاری و خمشی نمونه GP-4-2.0 نیز به مراتب خیلی کم‌تر از نمونه GP-5-1.0 بود.

جدول ۳: نتایج آنالیز EDS روی نمونه‌های ملات GP-5-1.0 و GP-4-2.0

نام طرح	نقطه مورد بررسی	عنصر	Fe	Ti	Ca	K	Si	Al	Mg	Na	O	Si/Al
GP-4-2.0	A	Wt(%)	۳/۲۹	۰/۸۸	۶/۱۶	۱/۳۲	۲۲/۷۳	۸/۵۶	۰/۲۱	۲/۹۱	۵۳/۹۴	-
		At(%)	۱/۲۰	۰/۳۸	۳/۱۴	۰/۶۹	۱۶/۵۳	۶/۴۸	۰/۱۸	۲/۵۸	۶۸/۸۳	۲/۵۵
	B	Wt(%)	۱/۵۲	۰/۷۱	۱۲/۸۵	۱/۰۲	۱۳/۶۱	۴/۳۴	۲/۳۹	۷/۵۷	۵۵/۹۹	-
		At(%)	۰/۵۵	۰/۳	۶/۴۶	۰/۵۳	۹/۷۷	۳/۲۴	۱/۹۸	۶/۶۴	۷۰/۵۴	۳/۰۱
GP-5-1.0	C	Wt(%)	۱/۸۷	۰/۲۶	۱۰/۰	۱/۷۸	۲۰/۰۴	۵/۶۹	۱/۵۳	۵/۰۷	۵۳/۷۶	-
		At(%)	۰/۶۸	۰/۱۱	۵/۰۹	۰/۹۳	۱۴/۵۶	۴/۳۰	۱/۲۸	۴/۵۰	۶۸/۵۵	۳/۳۹

۳-۸- پراش اشعه ایکس (XRD)

شکل ۱۹ نتایج آزمایش پراش اشعه ایکس (XRD) را روی نمونه GP-5-1.0 نشان می‌دهد. مواد کریستالی اصلی در ساختار ملات ژئوپلیمری بر پایه روباره کوره آهن گدازی و گل سرخ در دمای محیط شامل آلبیت ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)، کوارتز (SiO_2)، دیوپسید ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) و کلسیت (CaCO_3) بود. مطابق شکل ۱۹، یک قله پهن و عریض در زوایای 2θ بین ۲۰ تا ۳۵ درجه مشاهده شد که نقطه اوج آن در زاویه 2θ ۲۶/۶ درجه بود که بیان‌گر وجود ذرات واکنش ن داده روباره در ساختار ملات است. تشکیل یک شبکه آمورف در ساختار خمیر ژئوپلیمر معرف وجود ژل کلسیم-آلومینیوم-سیلیکات-هیدرات (C-A-S-H) در آن است که نقش اصلی در استحکام خمیر را دارد [۲۰].



شکل ۱۹- نتایج طیف سنجی XRD روی نمونه ملات GP-5-1.0

۴- نتیجه گیری

بر اساس مطالعات آزمایشگاهی انجام شده و نیز بحث و بررسی‌های ارائه شده، مهم‌ترین نتایج حاصل به شرح زیر می‌باشد.

- با افزایش مولاریته سود و نیز افزایش نسبت آب شیشه به سود، روانی ملات کاهش و زمان گیرش اولیه و نهایی ملات ژئوپلیمری افزایش یافت. نسبت مولی $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ به عنوان یک پارامتر کلیدی در طرح ملات می‌تواند به نحو بهتری مقدار روانی ملات را پیش بینی نمایند به طوری که با افزایش آن، روانی ملات افزایش یافت. نسبت درصد وزنی $(\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O})/\text{H}_2\text{O}$ نیز به عنوان یک پارامتر مناسب‌تر در پیش بینی زمان گیرش اولیه و نهایی نمونه‌های ملات معرفی و مطالعه شد. افزایش این نسبت سبب کاهش زمان گیرش اولیه و نهایی ملات شد.

- نسبت مولی $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ، به عنوان یک پارامتر تاثیرگذار روی مقاومت‌های فشاری و خمشی ملات ژئوپلیمری تعریف و بررسی شد. همچنین یک مقدار مرزی و موثر برای این نسبت معین شد. نمونه ملات GP-5-1.0 با داشتن نسبت بهینه مولی $1/3$ ، بیشترین مقاومت فشاری ($87/2$ مگاپاسکال) و مقاومت خمشی ($12/53$ مگاپاسکال) 28 روزه را در بین سایر نمونه‌ها داشت.
- افزایش مولاریته سود و نیز افزایش نسبت آب شیشه به سود هر دو سبب افزایش جمع شدگی خشک ملات ژئوپلیمری شد. در این بین، افزایش نسبت آب شیشه به سود در مقایسه با افزایش مولاریته محلول سود تاثیر بیشتری روی افزایش جمع شدگی نمونه‌ها داشت.
- بررسی عکس‌های میکروسکوپ الکترونی نشان داد که گل سرخ نقش پرکننده را در ساختار ملات داشت و عامل اصلی در استحکام خمیر ژئوپلیمر وجود ژل کلسیم-آلومینیوم-سیلیکات-هیدرات (C-A-S-H) است. همچنین براساس نتایج EDS، نسبت مولی Si/Al ، $3/39$ در نمونه GP-5-1.0 اندازه گیری شد که بیانگر تشکیل ساختار سه بعدی و زنجیره‌ای شکل در خمیر ژئوپلیمر است. در نتایج آزمایش پراش اشعه ایکس نیز، وجود یک ساختار آمورف در محصول نهایی ژئوپلیمر مشاهده شد.
- استفاده از ضایعات کارخانه‌های آلومینیوم و فولاد به عنوان ماده پایه و فعال سازی آن‌ها توسط محلول سود با مولاریته پایین و نیز مصرف کم آب شیشه در طرح مخلوط، نه تنها از لحاظ محیط زیستی بسیار اهمیت دارد بلکه از لحاظ اقتصادی نیز می‌تواند یک قدم موثر و رو به جلو برای تولید ملات‌های ژئوپلیمری با هزینه مالی کمتر باشد.
- نمونه GP-5-1.0 به عنوان یک طرح بهینه از لحاظ داشتن خواص مکانیکی عالی در بین سایر طرح‌ها و همچنین داشتن روانی و زمان گیرش مناسب، قابلیت استفاده در ترمیم و بهسازی سازه‌های بتنی را دارد.

مراجع

- [1] Singh, N.B., and Middendorf, B. (2020). Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview. *Construction and Building Materials*, 237, 117455.
- [2] Duan, P., Yan, C., and Luo, W. (2016). A novel waterproof, fast setting and high early strength repair material derived from metakaolin geopolymer. *Construction and Building Materials*, 124, 69-73.
- [3] Zhang, W., Yao, X., Yang, T., Liu, C., and Zhang, Z. (2018). Increasing mechanical strength and acid resistance of geopolymers by incorporating different siliceous materials. *Construction and Building Materials*, 175, 411-421.
- [4] Lahoti, M., Tan, K. H., and Yang, E. H. (2019). A critical review of geopolymer properties for structural fire-resistance applications. *Construction and Building Materials*, 221, 514-526.
- [5] Podolsky, Z., Liu, J., Dinh, H., Doh, J. H., Guerrieri, M., and Fragomeni, S. (2021). State of the art on the application of waste materials in geopolymer concrete. *Case Studies in Construction Materials*, 15, e00637.
- [6] www.steelradar.com, (2023). news. [online] Available at: <https://www.steelradar.com/en/haber/iran-has-recorded-88-increase-in-iron-ore-production-in-the-last-6-years/> [17.05.2023].
- [7] www.aluminiuminsider.com, (2022). news. [online] Available at: <https://aluminiuminsider.com/irans-aluminium-production-rose-by-24-percent-since-last-march/> [18.02.2022].
- [8] Mayes, W. M., Burke, I. T., Gomes, H. I., Anton, Á. D., Molnár, M., Feigl, V., and Ujaczki, É. (2016). Advances in understanding environmental risks of red mud after the Ajka spill, Hungary. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2, 332-343.
- [9] Davidovits, J. (1991). Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis and calorimetry*, 37(8), 1633-1656.
- [10] Reddy, M. S., Dinakar, P., and Rao, B. H. (2016). A review of the influence of source material's oxide composition on the compressive strength of geopolymer concrete. *Microporous and Mesoporous Materials*, 234, 12-23.
- [11] Qaidi, S. M., Tayeh, B. A., Isleem, H. F., de Azevedo, A. R., Ahmed, H. U., and Emad, W. (2022). Sustainable utilization of red mud waste (bauxite residue) and slag for the production of geopolymer composites: A review. *Case Studies in Construction Materials*, 16, e00994.
- [12] Heath, A., Paine, K., Goodhew, S., Ramage, M., and Lawrence, M. (2013). The potential for using geopolymer concrete in the UK. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Construction Materials*, 166(4), 195-203.

- [13] Zhang, P., Gao, Z., Wang, J., Guo, J., Hu, S., and Ling, Y. (2020). Properties of fresh and hardened fly ash/slag based geopolymers: A review. *Journal of Cleaner Production*, 270, 122389.
- [14] Zhang, P., Zheng, Y., Wang, K., and Zhang, J. (2018). A review on properties of fresh and hardened geopolymers mortar. *Composites Part B: Engineering*, 152, 79-95.
- [15] Huseien, G. F., Mirza, J., Ismail, M., Ghoshal, S. K., and Hussein, A. A. (2017). Geopolymer mortars as sustainable repair material: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80, 54-74.
- [16] Li, Z., You, H., Gao, Y., Wang, C., and Zhang, J. (2021). Effect of ultrafine red mud on the workability and microstructure of blast furnace slag-red mud based geopolymeric grouts. *Powder Technology*, 392, 610-618.
- [17] Zakira, U., Zheng, K., Xie, N., and Birgisson, B. (2023). Development of high-strength geopolymers from red mud and blast furnace slag. *Journal of Cleaner Production*, 383, 135439.
- [18] Tian, K., Wang, Y., Dong, B., Fang, G., and Xing, F. (2022). Engineering and Micro-properties of alkali-activated slag pastes with Bayer red Mud. *Construction and Building Materials*, 351, 128869.
- [19] Liang, X., & Ji, Y. (2021). Experimental study on durability of red mud-blast furnace slag geopolymer mortar. *Construction and Building Materials*, 267, 120942.
- [20] Bayat, A., Hassani, A., & Yousefi, A. A. (2018). Effects of red mud on the properties of fresh and hardened alkali-activated slag paste and mortar. *Construction and Building Materials*, 167, 775-790.
- [21] Mohseni, E. (2018). Assessment of Na₂SiO₃ to NaOH ratio impact on the performance of polypropylene fiber-reinforced geopolymer composites. *Construction and Building Materials*, 186, 904-911.
- [22] Pacheco-Torgal, F., Moura, D., Ding, Y., & Jalali, S. (2011). Composition, strength and workability of alkali-activated metakaolin based mortars. *Construction and Building Materials*, 25(9), 3732-3745.
- [23] Luan, C., Shi, X., Zhang, K., Uatashev, N., Yang, F., Dai, J., & Wang, Q. (2021). A mix design method of fly ash geopolymer concrete based on factors analysis. *Construction and Building Materials*, 272, 121612.
- [24] Elyamany, H. E., Abd Elmoaty, M., & Elshaboury, A. M. (2018). Setting time and 7-day strength of geopolymer mortar with various binders. *Construction and Building Materials*, 187, 974-983.
- [25] Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., & van Deventer, J. S. (2007). Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of materials science*, 42, 2917-2933.
- [26] Provis, J. L., & Van Deventer, J. S. (Eds.). (2013). *Alkali activated materials: state-of-the-art report, RILEM TC 224-AAM* (Vol. 13). Springer Science & Business Media, Germany: Springer Netherlands, 388.
- [27] Krizan, D., & Zivanovic, B. (2002). Effects of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali-slag cements. *Cement and concrete research*, 32(8), 1181-1188.
- [28] Rattanasak, U., & Chindaprasirt, P. (2009). Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. *Minerals Engineering*, 22(12), 1073-1078.
- [29] Yang, K. H., Song, J. K., Ashour, A. F., & Lee, E. T. (2008). Properties of cementless mortars activated by sodium silicate. *Construction and building materials*, 22(9), 1981-1989.
- [30] Sofi, M., Van Deventer, J. S. J., Mendis, P. A., & Lukey, G. C. (2007). Engineering properties of inorganic polymer concretes (IPCs). *Cement and concrete research*, 37(2), 251-257.
- [31] Mastali, M., Kinnunen, P., Dalvand, A., Firouz, R. M., & Illikainen, M. (2018). Drying shrinkage in alkali-activated binders—a critical review. *Construction and Building Materials*, 190, 533-550.
- [32] Ou, Z., Feng, R., Li, F., Liu, G., & Li, N. (2022). Development of drying shrinkage model for alkali-activated slag concrete. *Construction and Building Materials*, 323, 126556.
- [33] Collins, F., & Sanjayan, J. G. (2000). Effect of pore size distribution on drying shrinking of alkali-activated slag concrete. *Cement and Concrete Research*, 30(9), 1401-1406.
- [34] Chen, S., Ruan, S., Zeng, Q., Liu, Y., Zhang, M., Tian, Y., & Yan, D. (2022). Pore structure of geopolymer materials and its correlations to engineering properties: A review. *Construction and Building Materials*, 328, 127064.
- [35] He, P., Wang, M., Fu, S., Jia, D., Yan, S., Yuan, J., and Zhou, Y. (2016). Effects of Si/Al ratio on the structure and properties of metakaolin based geopolymer. *Ceramics international*, 42(13), 14416-14422.