

## تأثیر اعمال حرارت‌های زیاد بر خواص مکانیکی و ریزساختار بتن ژئوپلیمری

محمد امیری<sup>۱\*</sup>، مرضیه آریانپور<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> استادیار گروه مهندسی عمران، دانشگاه هرمزگان

<sup>۲</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی عمران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد بندرعباس

### تاریخچه داوری:

دریافت:  
بازنگری:  
پذیرش:  
ارائه آنلاین:

### کلمات کلیدی:

حرارت زیاد  
بتن ژئوپلیمری  
مقاومت فشاری  
نانوساختار C-A-S-H  
SEM

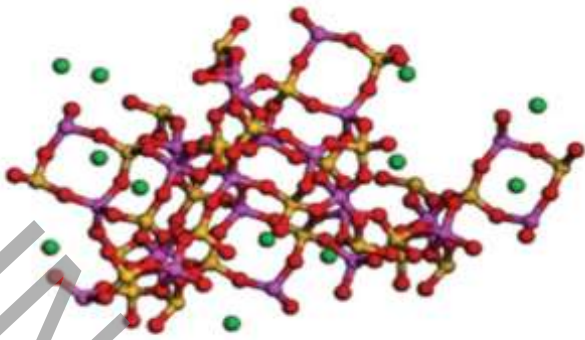
**خلاصه:** سازه‌های بتنی مورد استفاده در منابع مختلف از جمله صنایع ذوب آهن، آلومینیوم و دفن زباله های خطرناک ممکن است در معرض حرارت زیاد قرار گیرند و تحت تاثیر حرارت عملکرد آنها دچار نقصان شود. از سوی دیگر ژئوپلیمرها به عنوان شاخه‌ای از مواد آلومینوسیلیکاتی رفتار پایدارتری نسبت به بتن معمولی در مقابل حرارت از خود نشان می‌دهند. نانوساختار هیدرات سیلیکات کلسیم (C-S-H) و هیدرات آلومینوسیلیکات کلسیم (C-A-S-H) از محصولات فرآیند ژئوپلیمرزاسیون است که نقش مهمی در افزایش مقاومت بتن ژئوپلیمری دارد، اما این نانوساختارها تحت تاثیر حرارت دچار تغییرات رفتاری می‌شوند. بر این اساس هدف این مقاله بررسی تاثیر حرارت‌های زیاد بر پارامترهای مقاومتی بتن ژئوپلیمری از منظر ریزساختاری با نگرش به تغییرات نانوساختار C-S-H و C-A-S-H است. در این راستا حدود ۳۰۰ نمونه به مدت ۱، ۳، ۷، ۱۴ و ۲۸ روزه در حمام رطوبت عمل‌آوری شده‌است. سپس همه آزمون‌ها به مدت ۲ ساعت در دماهای ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفته‌است. درصد تغییرات طولی و وزنی، مقاومت فشاری، آزمون امواج فراصوت و رفتار ترک‌خوردگی در تمام آزمون‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌است. همچنین برای ارزیابی رفتار ریزساختاری آزمون‌ها در دماهای مختلف از تصاویر میکروسکوپ الکترونیکی روبشی (SEM) و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) استفاده شد. براساس نتایج پژوهش حاضر به دلیل ماهیت رفتاری نانوساختار C-S-H و C-A-S-H، تغییرات وزن، طول و مقاومت فشاری نمونه‌ها وابسته به رفتار این نانوساختارها است. با شروع تجزیه نانوساختار C-A-S-H بر اثر حرارت زیاد، افت مقاومت فشاری و افت وزنی مشاهده شده و ترک‌ها نیز گسترده‌تر می‌شود. مقاومت فشاری نمونه ۲۸ روزه تحت دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس ۸۷/۵۸٪ کاهش یافته‌است. ساختار آلومینوسیلیکات با حرارت دیدن بیش از ۳۰۰ درجه سلسیوس تغییر کرده است. در دمای زیاد این ساختار تبدیل به ساختار سرامیکی متخلخل و نیمه پایدار شده است. همچنین بر اثر دمای بیش از ۵۰۰ درجه سلسیوس آب درون پیوند شیمیایی حاصل از فرآیند ژئوپلیمرزاسیون تجزیه شده است. نانوساختارهای C-S-H و C-A-S-H که عامل مقاومت است به مرور به اثر حرارت زیاد تخریب می‌شوند. تخریب این نانوساختارها بر روی پایداری و مقاومت بتن ژئوپلیمری نیز تاثیر بسزایی گذاشته است.

۱- مقدمه  
آتش ارتباط مستقیم با مدت و دمای ایجاد شده دارد [۲]. دوام سازه در برابر حرارت زیاد یکی از فاکتورهای اصلی ساختمان، برای تحمل آتش و حفاظت از آن تعریف می‌شود [۳]. از سوی دیگر برای دفع و مدیریت زباله‌های رادیواکتیو تولید شده از صنعت هسته‌ای در دراز مدت از سازه‌های سطحی یا سازه‌های زیرزمینی استفاده شده‌است.

هندگامی که بتن در برابر آتش یا حرارت زیاد قرار می‌گیرد، ممکن است به دلیل کاهش مقاومت و سختی ظرفیت باربری پس از آتش‌سوزی کاهش قابل توجهی یابد [۱]. میزان خسارت ناشی از

\* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: amirii@chmail.ir





شکل (۱). بخشی از ساختار اتمی ژئوپلیمر، قرمز: اکسیژن، بنفش: آلومینیوم، زرد: سیلیکون، سبز: سدیم [۹]

مقاومت ماکروسکوپی می‌شود [۱۰-۱۲]. ساختار آلومینوسیلیکات‌ها بسیار شبیه به ساختار ژئولیت‌ها و مواد معدنی آلومینوسیلیکات است. ویژگی نانو ساختاری آلومینوسیلیکات را می‌توان مانند نانو ساختار C-S-H در نظر گرفت. همچنین نانو ساختار ژئوپلیمر دارای ویژگی نانو ساختاری ژئولیت است، اما فاقد نظم کریستالی در دراز مدت است. ساختار دقیق ژئوپلیمرها به میزان Si/Al مرتبط است. نانو ساختار C-S-H بخش مهمی اتصال در سیمان پرتلند و سرباره فعال قلیایی است. با این حال خواص اتصال ژئوپلیمر به طور کلی به عنوان یک نتیجه از تشکیل یک شبکه سه بعدی آلومینوسیلیکاتی آمورف فرض می‌شود [۱۳]. نانو ساختار ژئوپلیمر و نانو ساختار C-S-H به طور همزمان در یک اتصال دهنده تشکیل می‌شود. همچنین پیشینی میشود که حفره‌ها و منافذ درون گیرنده ژئوپلیمری با نانو ساختار C-S-H پر شده‌است. بر این اساس شکاف بین فازهای مختلف هیدراته شده و ذراتی که واکنش نداده‌اند از بین میرود [۱۳]. اضافه کردن مقدار کافی کلسیم به ساختار ژئوپلیمر می‌تواند منجر به تشکیل نانو ساختار جداگانه  $C-(A)-S-H$  شود. تشکیل این نانو ساختار در بتن ژئوپلیمری موجب فشردگی و تراکم ساختار می‌شود. در سال‌های اخیر برخی از مطالعات انجام شده در مورد متاکائولین و سیمان مخلوط شده با متاکائولین انجام شده‌است.

کاربر<sup>۵</sup> و همکاران دریافتند [۱۴-۱۶] که فعال شدن متاکائولین همراه با هیدروکسید کلسیم باعث تشکیل سریع C-S-H،  $C_4ASH_8$

زیاله‌های رادیواکتیوی که در دراز مدت ذخیره می‌شود، به مقدار قابل توجهی از خود گرما تولید می‌کند [۴]. بنابراین این دمای زیاد بر روی ریزساختار بتن نیز تاثیر گذار است. بتن معمولی به علت تغییرات گسترده فیزیکی و شیمیایی در دمای زیاد و تجزیه هیدروکسید رفتار پایداری از خود نشان نمی‌دهد و دچار کاهش مقاومت می‌شود. در دمای ۱۰۰ تا ۳۰۰ درجه سلسیوس آب از نانو ساختار C-S-H از بین می‌رود و این نانو ساختار با افزایش دما تا ۹۰۰ درجه سلسیوس تجزیه و نابود می‌شود. در سال‌های اخیر ژئوپلیمرها به دلیل پایداری شیمیایی، مقاومت زیاد در برابر حرارت و انقباض کم نسبت به سیمان پرتلند مورد توجه بیشتری قرار گرفت [۵].

ژئوپلیمرها ترکیبی از مصالح طبیعی زمین مانند سیلیکا و آلومینا است که با یک حلال قلیایی-سیلیکاتی در یک واکنش شیمیایی توسط پیوندهای پلیمری تشکیل می‌شود. ژئوپلیمرها دارای اتصال دهنده‌های نامنظمی هستند که از زنجیره متقاطع سیلیکا (Si)، اکسیژن (O) و آلومینا (Al) به صورت گروهی از (Si-O-Al) تشکیل شده‌است [۶، ۷]. شکل‌گیری پیوندهای پلیمری و ساختار مولکولی آن با سه زنجیره اصلی پلی‌سیالیت<sup>۱</sup> (Al-O-Si) (Si/Al=۱)، پلیسیالیت سیلیکسو<sup>۲</sup> (Al-O-Si-Si) (Si/Al=۲) و پلیسیالیت دی‌سیلیکسو<sup>۳</sup> (Al-O-Si-Si-Si) (Si/Al=۳) بدین گونه حلال قلیایی سیلیکاتی سبب شکستن پیوندهای اکسید آلومینوم و اکسید سیلیس موجود در پودر سیلیکات اکسید آلومینوم شده و پس از حل شدن ذرات Si و Al، در یک واکنش سریع پلیمریزاسیونی و با توجه به مقادیر اکسید سیلیس و اکسید آلومینیوم موجود در منبع (نسبت مولی Si/Al) زنجیره اصلی ساختار ژئوپلیمر شکل می‌گیرد. ساختار کلی آلومینوسیلیکات شبیه به ساختار اتمی یک ژئولیت است. شکل (۱) بخشی از ساختار ژئوپلیمر را نشان می‌دهد که شامل اتم‌های تتراهدرال Al (چهار وجهی) و اتم‌های Si در یک شبکه متقاطع متصل شده‌اند. این یون‌ها در بیشتر موارد با یک یا چند مولکول آب ارتباط برقرار می‌کند. همچنین در شکل (۱) نبود نظم در ساختار ژئوپلیمر آشکار است [۹].

۱) ساختار آلومینوسیلیکات در ژئوپلیمرها فاز مهم اتصال است که پیوند بین دو جز را ایجاد می‌کند. همچنین به‌نوبه خود باعث افزایش

4 Calcium (alumno) Silicate Hydrate

5 Cabrera

6 Stratlingite

1 Poly (sialates)

2 Poly (sialates-siloxo)

3 Poly (sialates-di siloxo)

جدول (۱). مشخصات شیمیایی سیمان ژئوپلیمر

| Type       | SiO <sub>۲</sub> | Al <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub> | Fe <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub> | CaO | MgO  | K <sub>۲</sub> O | Na <sub>۲</sub> O | Cl  | MnO  |
|------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|------|------------------|-------------------|-----|------|
| Geopolymer | ۳۵٫۷             | ۱۱٫۲                           | ۱٫۲                            | ۳۷  | ۱۱٫۰ | ۰٫۶۸             | ۰٫۶               | ۰٫۲ | ۱٫۵۸ |

این انتخاب بررسی تغییرات فیزیکی و شیمیایی بتن ژئوپلیمری حاوی سرباره در حرارت زیاد بوده است. سرباره مورد نیاز در این تحقیق از شرکت ایرانی بنا بنیان زیست‌فناور همدان تهیه شده است. سیمان ژئوپلیمر از مواد اولیه بازیافتی و ضایعات صنعت ذوب آهن تولید می‌شود. بخش اعظم آزمایش‌های انجام شده در این پژوهش بر اساس استاندارد ASTM صورت گرفته است [۱۹]. تست مقاومت فشاری نمونه‌ها با سرعت ۷۵ kg/sec توسط جک مکانیکی شرکت آزمون انجام شده است. مشخصات شیمیایی سیمان ژئوپلیمر با آزمایش XRF تعیین شد و در جدول (۱) ارائه شده است.

بتن ژئوپلیمری از مخلوط کردن سیمان ژئوپلیمری با فعال‌کننده‌های سیلیکاتی و هیدروکسیدی تهیه می‌شود. فعال‌کننده قلیایی مورد استفاده در این پژوهش هیدروکسید سدیم (NaOH) و سیلیکات سدیم (Na<sub>۲</sub>SiO<sub>۳</sub>) است. مقدار فعال‌کننده هیدروکسید سدیم با غلظت ۱۰ مولار با نسبت سیلیکات به سدیم ۱:۲ انتخاب شده است. محلول سیلیکات سدیم با نسبت ۲/۰۷ (SiO<sub>۲</sub>=۳۰٪) و Na<sub>۲</sub>O=۱۴/۵٪ (M<sub>s</sub>=SiO<sub>۲</sub>/NaO) با خلوص ۴۴/۵٪ استفاده شده است. به طور کلی سنگدانه‌هایی که دارای منحنی دانه‌بندی پیوسته‌ای باشند، به گونه‌ای که برخی از اندازه دانه‌ها در آنها بسیار کم و یا بسیار زیاد نباشد، رضایت بخش‌ترین نتایج را به همراه دارد. بدین منظور دانه‌بندی بتن ژئوپلیمری برای ماسه و شن به ترتیب از استاندارد ASTM C۱۳۶-۹۶ و ASTM C۱۳۶ استفاده شده است [۱۹]. منحنی دانه‌بندی مصالح درشت‌دانه و ریزدانه در شکل (۲) ارائه شده است. حداکثر و حداقل سنگدانه‌های استفاده شده برای شن و ماسه به ترتیب، ۹/۵ تا ۴/۷۶ و ۴/۷۶ تا ۰/۷۵ میلی‌متر است. رطوبت طبیعی شن و ماسه به ترتیب ۰/۱۶ و ۱/۰۳ درصد است. در این تحقیق حداکثر قطر سنگدانه‌های استفاده شده ۹/۵ میلی‌متر و همچنین آب مصرفی در ساخت بتن، آب شرب هرمزگان با pH=۷/۸ است. در طراحی بتن ژئوپلیمری غلظت محلول به سیمان ژئوپلیمر ۰/۳۵ و محلول به فعال‌کننده ۰/۵۶ در نظر گرفته شده است. وزن

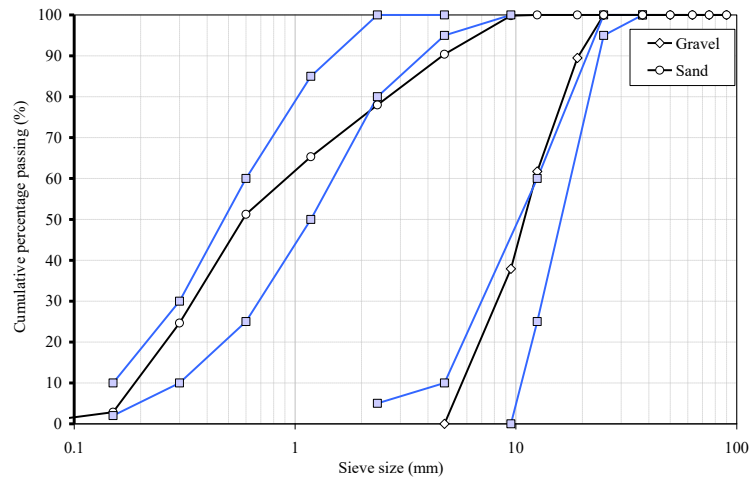
و  $C_4AH_{1۳}$  می‌شود. لیو<sup>۱</sup> و همکاران [۱۷] به بررسی ریزساختار و تکامل فرآیند فاز سرباره فعال قلیایی در سنین اولیه پرداختند. پس از نیم ساعت از عمل‌آوری، ساختار آمورف و ساختار C-S-H پدید آمدند. با افزایش زمان عمل‌آوری ساختار رشد نیافته (نارس) آمورف نقش ارتباط بین فازهای بلوری را بازی می‌کند. پس از گذشت ۸ ساعت اتصال بین ساختار ذرات بزرگتر می‌شود. در طول این واکنش ساختار رشد نیافته آمورف افزایش می‌یابد. با واکنش ذرات کوچک، ذرات تشکیل شده منجر به تراکم ساختار شده است. همچنین آنها دریافتند با افزایش زمان عمل‌آوری به علت تجزیه SiO<sub>۲</sub> و Al<sub>۲</sub>O<sub>۳</sub> سطوح رشد نیافته کاهش می‌یابد و نانو ساختار C-S-H و C-A-S-H گسترش پیدا می‌کند. ژانگ<sup>۲</sup> و همکاران [۱۸] به بررسی رفتار و خواص مکانیکی ملات ژئوپلیمر پس از اعمال حرارت پرداختند. نتایج این آزمایش نشان داد مقاومت خمشی و کششی در دمای زیاد، کاهش پیدا می‌کند. اما پیوند و مقاومت فشاری نسبت به بتن معمولی کاهش کمتری می‌یابد. به طور کلی مقاومت ملات ژئوپلیمر نسبت به سیمانی در محدوده دمای ۲۵ تا ۷۰۰ درجه سلسیوس بیشتر است.

با توجه به مطالعات گسترده‌ای که بر روی تاثیر دما بر مقاومت بتن ژئوپلیمری انجام شده است، اما مطالعه‌ای جامع‌ای از منظر ریزساختاری با نگرش به تغییرات نانو ساختار هیدرات آلومینوسیلیکات کلسیم (C-A-S-H)، نانو ساختار هیدرات سیلیکات کلسیم (C-S-H) و تاثیر آن بر روی تغییرات مقاومت فشاری بتن انجام نشده است. بر این اساس هدف این مطالعه بررسی تغییرات رفتاری نانو ساختار C-A-S-H و S-H و نقش آن بر پارامترهای مکانیکی و مقاومتی بتن ژئوپلیمری است.

## ۲ مواد و روش‌ها

در این پژوهش ماده اولیه بتن ژئوپلیمری، سرباره است. هدف از

- 1 Tetracalcium Aluminate Hydrate
- 2 Liu
- 3 Zhang



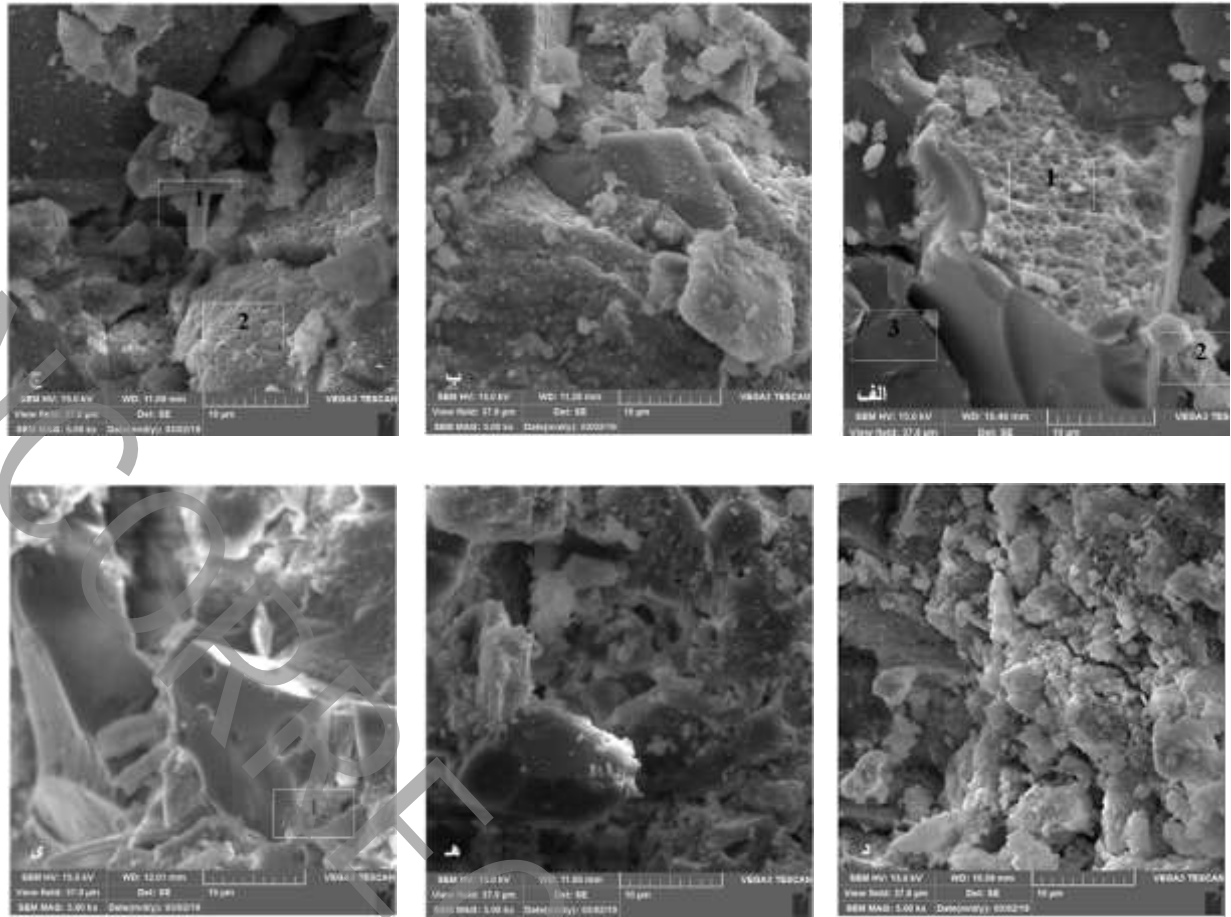
شکل (۲). منحنی دانه‌بندی مصالح مصرفی (شن و ماسه)

جدول (۲). طرح اختلاط بتن ژئوپلیمری

| Constituents | Cement (kg/m <sup>۳</sup> ) | Water:Cement (kg/m <sup>۳</sup> ) | NaOH solution (kg/m <sup>۳</sup> ) | NaSiO <sub>۲</sub> solution (kg/m <sup>۳</sup> ) | Gravel (kg/m <sup>۳</sup> ) | Sand (kg/m <sup>۳</sup> ) |
|--------------|-----------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--|-----------------------------|---------------------------|
| Geopolymer   | ۴۰۰                         | ۰.۳۲                              | ۳۸.۱۳                              | ۱۲۱.۵۸   | ۹۸۴.۹                       | ۶۵۶.۶                     |

حوضچه آب خارج می‌شود. قبل از حرارت دیدن نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت درون آن در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس، خشک می‌شود. پس از خشک شدن نمونه‌ها، آنها درون کوره الکتریکی تحت دمای ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت گذاشته می‌شود. حرارت کوره با نرخ ۵ درجه بر دقیقه به طور اتوماتیک افزایش یافته و پس از رسیدن به دمای مورد نظر ۲ ساعت در این دما باقی می‌مانند، سپس کوره خاموش شده و نمونه‌ها درون کوره خنک شده و به دمای محیط می‌رسد. شایان‌ذکر است که نمونه‌های دمای ۲۵ و ۵۰ درجه سلسیوس در آن قرار نمی‌گیرد. سپس آزمایش‌های افت وزنی (ASTM C۱۷۹۲-۱۴) تغییرات طولی (ASTM C۱۵۷/۱۵۷M-۱۷) و مقاومت فشاری (ASTM C۳۹) بر روی نمونه‌ها انجام شده‌است. برای ارزیابی ریزساختاری نمونه‌ها نیز از آزمون طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) توسط دستگاه TESCAN-Vega<sup>۳</sup> در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه شیراز انجام شده‌است. آزمایش فراصوت جهت ارزیابی تاثیر دما بر تخریب داخلی بتن مورد

مخصوص بتن ژئوپلیمری ۲۳۴۵ kg/m<sup>۳</sup> در نظر گرفته شده‌است. طرح اختلاط نمونه‌های تهیه شده در جدول (۲) ارائه گردیده است. برای ساخت بتن ژئوپلیمری طبق استاندارد ASTM ۱۹۲M-۲/C۱۹۲ عمل شد [۱۹]. ابتدا محلول سدیم هیدروکسید ساخته شده‌است و سپس سیلیکات سدیم به آن اضافه شد. مصالح سنگی به همراه سیمان ژئوپلیمر به مدت ۶۰ ثانیه با یکدیگر مخلوط شده و محلول فعال‌کننده به آن در نهایت اضافه شد و عمل اختلاط به مدت ۲ تا ۳ دقیقه ادامه یافت. در بتن‌های ژئوپلیمر با افزایش زمان مخلوط کردن مقاومت فشاری بتن افزایش و کارایی بتن کاهش قابل توجهی دارد [۲۰]. قالب‌های مکعبی با ابعاد ۵۰\*۵۰\*۵۰ و ۱۰۰\*۱۰۰\*۱۰۰ میلی‌متر جهت ساخت نمونه‌های بتنی برای آزمایش مقاومت فشاری استفاده شد. براساس استاندارد ASTM C۳۱ بتن ساخته شده در ۳ لایه با ۲۵ ضربه (جهت تراکم) درون قالب ریخته می‌شود [۱۹]. پس از قالب‌گیری، عمل‌آوری به مدت زمان ۱، ۳، ۷، ۱۴ و ۲۸ روز در حمام رطوبت انجام شده‌است. پس از گذشت زمان عمل‌آوری، نمونه‌ها در سنین مختلف برای انجام آزمایش از درون



شکل (۳). تصاویر SEM از نمونه‌های بتن ژئوپلیمری، (الف) بتن ژئوپلیمری در دمای محیط، (ب) بتن ژئوپلیمری تحت دمای  $100^{\circ}\text{C}$ ، (ج) بتن ژئوپلیمری تحت دمای  $300^{\circ}\text{C}$ ، (د) بتن ژئوپلیمری تحت دمای  $450^{\circ}\text{C}$ ، (ه) بتن ژئوپلیمری تحت دمای  $500^{\circ}\text{C}$ ، (و) بتن ژئوپلیمری تحت دمای  $550^{\circ}\text{C}$

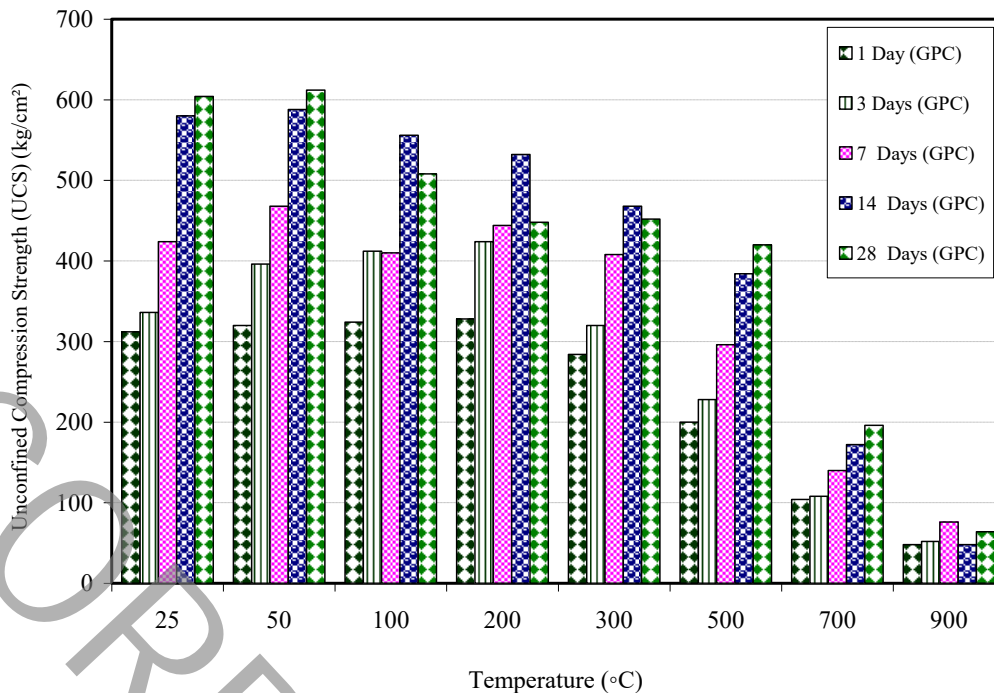
ترکیبات شیمیایی مختلف قابل مشاهده است. همچنین میکروتراکها، حفره‌ها، ساختار آمورف آلومینوسیلیکات و ساختار سرامیکی بتن ژئوپلیمری قابل مشاهده است. در شکل (۳-الف) نمونه ژئوپلیمر در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  درجه سلسیوس مشاهده می‌شود. ساختار متراکم و همگن آلومینوسیلیکات که حاصل فرآیند ژئوپلیمریزاسیون است نشان داده شده است. سرباره غنی از کلسیم است در طی فرآیند انحلال برخی از یون‌های Al و Ca آزاد می‌شود و نانوساختار C-A-S-H در حین واکنش محلول کلیایی به وجود می‌آید [۲۱]. میزان درصد وزنی عناصر موجود در بافت اسفنجی توخالی (نقطه ۱) که در شکل (۳-الف) نشان داده شده است توسط آزمون EDX اندازه‌گیری شد. میزان درصد وزنی عناصر موجود توسط آزمون EDX اندازه‌گیری شد. نتایج

بررسی قرار گرفت. آزمایش فراصوت بر اساس استاندارد ASTM C597 و توسط دستگاه Pundit Lab انجام شد. بر اساس استاندارد میزان فرکانس ورودی و خروجی در محدوده  $40\text{ kHz}$  تا  $80\text{ kHz}$  برای ارزیابی انتخاب می‌شود که در این مطالعه میزان فرکانس برابر  $54\text{ kHz}$  در نظر گرفته شد.

### ۳- بحث و بررسی نتایج

#### ۳-۱- ریختشناسی

تصاویر میکروسکوپ الکترونیکی روبشی آزمونه‌های ۲۸ روزه بتن ژئوپلیمری قبل و بعد از قرار گرفتن در معرض حرارت در شکل (۳) نشان داده شده است. بر اساس تصاویر ارائه شده در شکل (۳) گروهی از



شکل (۴). منحنی تغییرات مقاومت فشاری بتن ژئوپلیمری در دماهای متفاوت

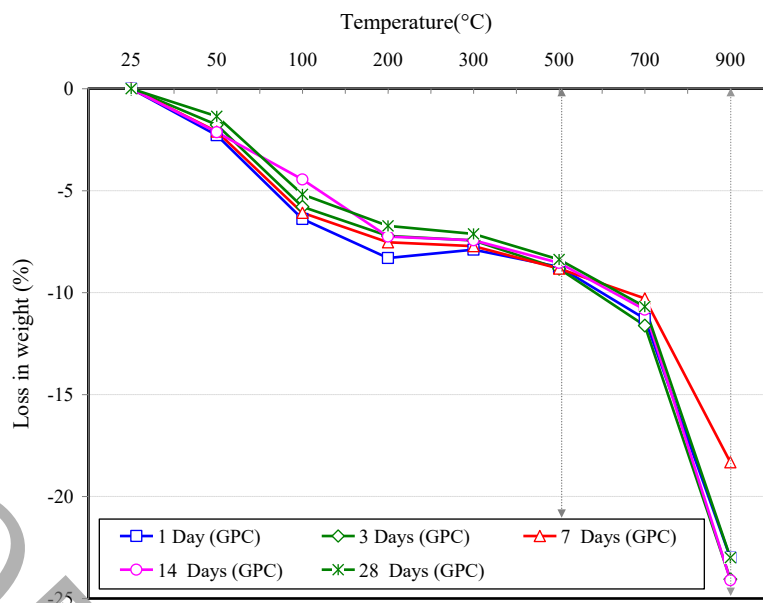
آلومینوسیلیکات هیدراته متراکم تر و با وضوح بیشتری قابل مشاهده باشد. همچنین موجب شده است تا ساختار آلومینوسیلیکات فرصت مناسبی برای رشد داشته باشد. با توجه به تصاویر (۳-الف و ۳-ب) با رشد این نانوساختار ترک‌های موجود در نمونه ۲۵ درجه سلسیوس از بین رفته است و ساختار منسجم‌تری قابل مشاهده است. قابل توجه است تا دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس آب آزاد درون آزمون‌ها تبخیر می‌شود. دو واکنش اصلی که بر اثر اعمال حرارت بر روی آزمون‌ها صورت می‌گیرد، خروج آب و تشکیل کانی‌های جدید است. خروج آب شامل دو مرحله دی‌هیدراسیون (خروج آب حفره‌ای، جذبی و بین لایه‌ای) و دی‌هیدروکسیلاسیون (خروج یون هیدروکسیل از ساختار ژئوپلیمر) می‌شود [۲۳].

مطابق شکل‌های (۳-ج) تا (۳-ه) بین دمای ۳۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس تغییرات شیمیایی و فیزیکی زیادی در آزمون‌های ژئوپلیمری صورت گرفته است. در شکل (۳-ج) آزمون‌های ژئوپلیمر تحت دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس مشاهده می‌شود. آب درون پیوند شیمیایی که در ساختار ژئوپلیمر به عنوان آب "ژئولیت" شناخته می‌شود [۲۴]، از این دما شروع به تجزیه شدن می‌کند. فرآیند دی‌هیدراسیون که از دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس آغاز شده تا دمای

نشان داد نسبت وزنی Si/Al برابر ۳/۴۶ است. همچنین درصد‌های Ca/Si و Ca/Si+Al به ترتیب برابر ۱/۲۹ و ۱ اندازه‌گیری شد. در حقیقت می‌توان بیان کرد این بافت اسفنجی از نانوساختار C-A-S-H و C-S-H تشکیل شده است که با مرور زمان این ساختار متراکم تر شده است. نانوساختار C-S-H دارای تنوع گسترده‌ای است و با توجه به چگونه تغییرات نسبت Ca/Si، ساختار سیلیکات و محتویات Si-OH و Ca-OH به هم مرتبط میشوند.

ساختار بلوری مانند و صفحه‌ای تیره (نقطه ۲ و ۳) در شکل (۳-الف) به ترتیب دارای نسبت Ca/Si، ۱/۲۸ و ۴/۸ است. در حقیقت مشاهده می‌شود نانوساختار ژئوپلیمر و نانوساختار C-S-H به طور همزمان در یک پیوند تشکیل شده است. رشد این نانوساختار با گذشت زمان و تکامل فرآیند ژئوپلیمریزاسیون به گونه‌ای است که حفره‌های کوچک و ترک‌ها را پوشش داده است. در نتیجه افزایش مقاومت فشاری (شکل ۴) مشاهده می‌شود.

در شکل (۳-ب) آزمون‌های دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس نشان داده شده است. آب آزاد یا آب فیزیکی که در طی فرآیند ژئوپلیمریزاسیون به وجود می‌آید [۲۲]، در این دما تجزیه شده است. حذف آب فیزیکی نمونه‌ها موجب شده است تا نانوساختار کلسیم



شکل (۵). منحنی تغییرات افت وزنی بتن تحت تاثیر دماهای زیاد

ساختار آلومینوسیلیکات در حال تغییر به کربنات کلسیم است. همچنین این ساختار به حالت ساختارهای بلورین یا نیم کریستالی ظاهر می‌شود. مطابق شکل (۳-د) با افزایش ساختارهای بلورین، میکروتراکها و حفرات گسترش یافتند. بعلاوه حرارت بین ۵۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس باعث تخریب و تشکیل کانی‌های جدید کربناتی می‌شود. با افزایش درجه حرارت تا دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس (شکل ۳-ه) ساختار کریستالی پایداری مشاهده می‌شود. همچنین کاهش ساختار بلوری، افزایش حفره‌ها و ترک‌ها بر روی ساختار ژئوپلیمر دیده شد. کربنات کلسیم پس از تجزیه در دماهایی بیش از ۷۰۰ درجه سلسیوس به اکسید کلسیم و دی‌اکسید کربن تبدیل می‌شود [۲۳]. در حقیقت هنگامی که کربنات کلسیم به اکسید کلسیم (آهک) تجزیه شده‌است، ساختار کلی شبکه آلومینوسیلیکات به ساختار متخلخل و شیشه‌ای دگرگون می‌شود.

در نهایت در شکل (۳-ی) حرارت دیدن نمونه‌ها در دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس باعث نابودی ریزساختار و منجر به تشکیل ساختار شبیه سرامیک شده‌است. این ساختار دارای خواص عالی و مقاومت زیاد نسبت سایر بتن‌های معمولی است. در این مرحله ترک‌ها و حفره‌ها به میزان زیادی گسترش یافته‌است. وجود این حفره‌ها و ترک‌ها در این دما منجر به ضعف موضعی ساختار اسکلت باربر نمونه‌ها در برابر تنش‌های اعمالی می‌شود و در نتیجه کاهش نسبی

۳۰۰ درجه سلسیوس ادامه دارد. با توجه به شکل (۳-ج) این تبخیر آب از ساختار ژئوپلیمر باعث ایجاد انقباض حرارتی و میکروتراک (شکل‌های (۶) و (۸)) شده‌است. همچنین افت وزنی نمونه‌ها را به‌مراه دارد (شکل ۵). با توجه به آزمون EDX شکل (۳-ج) درصد وزنی Ca/Si در ساختار شبیه صفحات متراکم/ بلوری (نقطه ۱) و ساختار اسفنجی (نقطه ۲) به ترتیب دارای ۵۴/۴۸ و ۰/۹۹ نسبت وزنی Ca/Si است. محققان گزارش دادند [۲۵] که در دمای ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه سلسیوس فاز هیدروتالیت<sup>۱</sup>، که مربوط به ساختار آب و Co<sub>۳</sub> است، آزاد می‌شود.

شکل (۳-د) نمونه‌های ژئوپلیمری تحت تاثیر دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس را نشان می‌دهد. در این دما OH گروه-های هیدروکسیل نیز تبخیر می‌شود. OH در سطح و لبه‌های هر مسیلی<sup>۲</sup> از ژئوپلیمر است. در این مرحله OH گروه هیدروکسیل به دی‌هیدروکسیل<sup>۳</sup> و دی‌هیدروکسیلاسیون<sup>۴</sup> تبدیل می‌شود [۲۴]. فرآیند دی‌هیدروکسیلاسیون بر روی مقاومت فشاری، افت وزنی و تغییرات طولی (شکل‌های (۴)، (۵) و (۶)) نمونه‌ها نیز تاثیر می‌گذارد. مطابق شکل (۳) مشاهده می‌شود که با شروع فرآیند دی‌هیدروکسیلاسیون

1 Hydrotalcite

۲ توده‌های کروی هستند که قسمت درونی آنها هیدروکربنی است.

3 Dihydration

4 Dehydroxylation

مقاومت فشاری نمونه ژئوپلیمری را به همراه دارد. ویژگی تغییر فازهای ژئوپلیمر در دمای زیاد تحت تاثیر عوامل مختلفی از جمله تاثیر حرارت بر مقدار واکنش سیلیس ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ )، نسبت فعال کننده قلیایی ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) و نوع کاتیون (Ca و K, Na) [۲۲] است. آنالیز EDX نمونه‌های تحت دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس (شکل ۳-۱) دارای مقدار زیادی از عناصر Ca, Si, Al, Na, Mg است. نسبت وزنی Ca/Si, Ca/Al و Si/Al به ترتیب ۲/۴۳، ۱۰/۷ و ۴/۴۹ درصد ثبت شد. همچنین گزارش شده است کریستالیزاسیون فازهای غیر آبی پایدار (ناپلین<sup>۱</sup>، آلبیت<sup>۲</sup> یا کریستوبالیت<sup>۳</sup> بسته به ترکیب و درجه حرارت) از دمای ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس شروع می‌شود [۲۲]. همچنین تمام این فازها از مواد معدنی آلومینوسیلیکات هستند. در دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس به علت تخریب کامل نانو ساختارهای C-S-H و C-A-S-H، دو کانی جدید سیلیکاتی شامل کریستوبالیت (Si) و آلبیت ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) تشکیل می‌شود [۲۶]. شایان به ذکر است این ساختارهای جدید تاثیر مثبتی بروی مقاومت مکانیکی نمونه‌ها ندارد. در مجموع دی‌هیدراسیون بین دمای ۱۰۰ تا ۳۰۰ درجه سلسیوس و دی‌هیدروکسیلاسیون در حدود ۵۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس رخ می‌دهد. همچنین حرارت باعث نابودی ریزساختار C-S-H و C-A-S-H در بتن ژئوپلیمری شده است. اعمال حرارت زیاد ساختار آلومینوسیلیکاتی آمورف ژئوپلیمر را به ساختار سرامیک مانند تبدیل کرده است.

### ۲-۳- بررسی تغییرات مقاومت فشاری

شکل (۴) منحنی تغییرات مقاومت فشاری آزمونه‌های بتن ژئوپلیمری تحت دمای ۲۵ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس در سنین ۱، ۳، ۷، ۱۴ و ۲۸ روزه را نشان داده شده است. مقاومت فشاری نمونه‌های که در دمای محیط عمل‌آوری شد پس از ۱، ۳ و ۷ روز به ترتیب  $312 \text{ kg/cm}^2$ ،  $336 \text{ kg/cm}^2$  و  $604 \text{ kg/cm}^2$  است. همانطور که در شکل (۳-الف) مشاهده می‌شود نانو ساختار C-S-H و C-A-S-H باعث ایجاد پیوند قوی در کل ساختار ژئوپلیمر شده و از عوامل اصلی افزایش مقاومت فشاری است. مقاومت در درجه حرارت‌های زیاد وابسته به اندازه نمونه‌ها است.

- 1 Nepheline
- 2 Albite
- 3 Cristobalite

همچنین تفاوت قابل توجهی بین سطح و مرکز نمونه وجود دارد و هدایت حرارت با افزایش اندازه نمونه‌ها کاهش می‌یابد. از این رو با توجه به اینکه در این مقاله آزمایش مقاومت فشاری بر روی نمونه‌های  $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}$  انجام شده است. با افزایش دما از ۵۰ تا ۲۰۰ درجه سلسیوس رشد مقاومت فشاری مشاهده شد. این رشد در دمای ۵۰ درجه سلسیوس برای آزمونه‌های ۳ و ۲۸ روزه به ترتیب ۱۷/۸۵ و ۱/۳۲ درصد است. هنگامی که آب سطحی نمونه‌ها تبخیر می‌شود مقاومت فشاری در حالت خشک به علت نبود تنش‌های داخلی بر اثر فشار بخار آب رو به افزایش است. در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس مقاومت فشاری نمونه‌های ۱، ۳، ۷، ۱۴ و ۲۸ روز به ترتیب  $412 \text{ kg/cm}^2$ ،  $488 \text{ kg/cm}^2$ ،  $520 \text{ kg/cm}^2$  و  $556 \text{ kg/cm}^2$  است. با افزایش دما از ۱۰۰ درجه سلسیوس آب موجود در ساختار ژئوپلیمر تبدیل به بخار شده است و پیوسته فشار بخار در حال افزایش است. این تبخیر آب و افزایش ساختار بلوری آلومینوسیلیکات (شکل ۳-ب) دلیلی بر افزایش مقاومت فشاری ژئوپلیمر است. شایان به ذکر است آب فیزیکی در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس از بین می‌رود و باعث افزایش مقاومت فشاری در حالت خشک نسبت به حالت اشباع شده است.

با افزایش دما تا ۲۰۰ درجه سلسیوس فشار بخار در ساختار ژئوپلیمر پیوسته در حال افزایش است. نمونه‌های ۱، ۳ و ۷ روزه در این دما حدود ۵/۱۲، ۲۶/۱۹ و ۵/۶ درصد افزایش مقاومت فشاری داشتند. علت این افزایش عدم تکامل ساختار ژئوپلیمر است که آب می‌تواند به راحتی تبخیر شود. اما با افزایش سن مقاومت فشاری کاهش یافته است. نمونه‌های ۱۴ و ۲۸ روزه تحت دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس حدود ۶ درصد افت مقاومت فشاری داشتند. هنگامی که ساختار ژئوپلیمر با افزایش سن عمل‌آوری متراکم‌تر می‌شود و نفوذپذیری آن نیز کاهش می‌یابد، فشار بخار آب در دمای زیاد به حداکثر خود می‌رسد و ساختار متراکم ژئوپلیمر قادر به محدود کردن تنش حرارتی زیاد نیست در نتیجه کاهش مقاومت مشاهده می‌شود.

در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس مقاومت فشاری نمونه‌های ۱، ۳، ۷، ۱۴ و ۲۸ روز به ترتیب  $284 \text{ kg/cm}^2$ ،  $360 \text{ kg/cm}^2$ ،  $409 \text{ kg/cm}^2$  و  $452 \text{ kg/cm}^2$  است. با توجه به شکل (۳-ج) در این دما آب درونی پیوند شیمیایی ساختار ژئوپلیمر (آب زئولیت) شروع به تبخیر می‌کند. این تبخیر آب از ساختار ژئوپلیمر موجب انقباض،



تجزیه حرارتی و تولید گاز دی‌اکسیدکربن، افزایش داشته‌است و این افزایش ترک و حجم نمونه خود نیز علت دیگر کاهش مقاومت در برابر حرارت زیاد است.

### ۳-۳- تغییرات وزنی نمونه‌ها تحت تاثیر دما

شکل (۵) نمودار افت وزنی نمونه‌های ژئوپلیمر تحت دماهای ۲۵ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس را نشان داده‌است. درصد افت وزنی نمونه‌های ژئوپلیمر که در دمای محیط نگهداری شدند، صفر است. با شروع افزایش دما، روند نزولی افت وزنی نمونه‌ها آغاز می‌شود. در دمای ۵۰ درجه سلسیوس افت وزنی کمی تا حدود ۲ درصد دیده می‌شود. علت این افت وزن تبخیر آب سطحی از سطح نمونه‌های ژئوپلیمر است. تبخیر آب منجر به افت وزن بتن در دما می‌شود. در کل ژئوپلیمرها دارای سه نوع آب، آب فیزیکی یا آزاد، آب درون پیوند شیمیایی و OH گروه هیدروکسیل هستند [۲۷]. که در طی فرآیند گرمایی، با افزایش دما بیش از ۱۰۰ درجه سلسیوس، از بین می‌رود بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۵) در محدوده دمای ۱۰۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس افت وزنی نمونه‌ها با شیب ملایمی همراه است. پن و سنجیان [۲۸] این کاهش وزن پیوسته با سرعت کم را نتیجه آزاد شدن آب از هر دو گروه شیمیایی و هیدروکسیل با تراکم شدن ساختار ژئوپلیمر می‌دانند که بعداً موجب آسیب سطحی و داخلی ساختار ژئوپلیمر می‌شود، که این فرآیند موجب کاهش مقاومت فشاری (شکل-۴) نیز شده‌است.

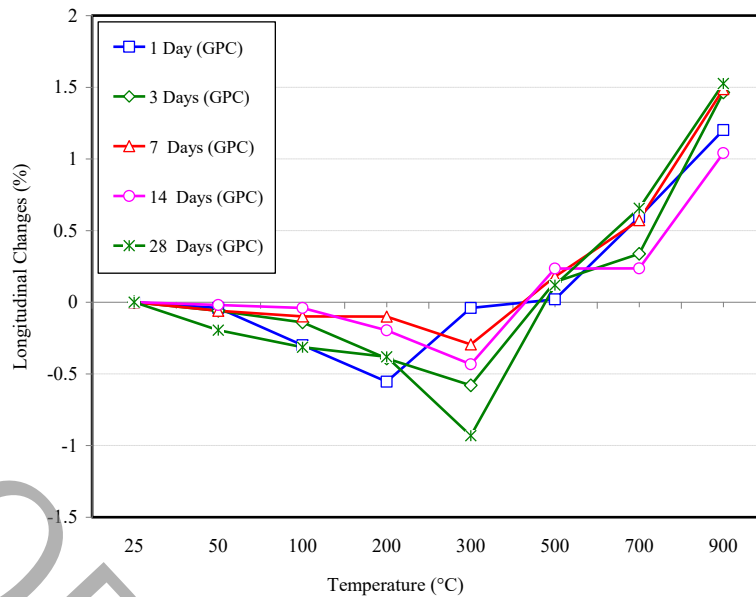
افت وزنی نمونه‌ها در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس در حدود ۵٪ است، که علت آن حذف آب فیزیکی از نمونه‌ها است. فرآیند دی‌هیدراتاسیون در ساختار ژئوپلیمر تحت دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس موجب افت وزن حدود ۸٪ شده‌است. همچنین این فرآیند می‌تواند میکروترک‌هایی بر روی سطح نمونه‌ها به وجود آورد. در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس افت وزنی نمونه‌ها در حدود ۷٪ است. ادامه فرآیند دی‌هیدراتاسیون، در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس شروع تبخیر آب درونی پیوند شیمیایی ساختار ژئوپلیمر (آب زئولیت) عامل افت وزنی است.

در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس افت وزنی تمامی نمونه‌ها در حدود ۸٪ است، در حقیقت پس از حذف آب پیوند شیمیایی ساختار ژئوپلیمر

ترک خوردگی حرارتی و افت وزن است که در مجموع کاهش مقاومت فشاری را نیز به همراه دارد. با توجه به آزمون EDX (شکل ۳-الف و ج) با کاهش ۲۳/۲۵٪ نسبت Ca/Si در ساختار اسفنجی مقاومت فشاری ۲۸ روزه در دمایی ۳۰۰ درجه سلسیوس حدود ۲۲٪ افت پیدا کرد. همچنین این موضوع نشان می‌دهد که با روند تجزیه نانو ساختار C-A-S-H مقاومت فشاری کاهش می‌یابد، قابل توجه است که فرآیند دی‌هیدراتاسیون نیز بر کاهش مقاومت فشاری در حدود دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس نیز تاثیر گذار است.

بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۴) با افزایش دما مقاومت فشاری نمونه‌ها رو به افت است. در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس مقاومت فشاری نمونه‌های ۱۴، ۷ و ۲۸ روز به ترتیب ۳۶/۲، ۳۳/۷۹ و ۳۰/۴۶ درصد کاهش داشتند. در حقیقت بر اساس نتایج SEM (شکل ۳-د) با توجه به تغییرات ساختاری آلومینوسیلیکات و تبدیل آن به ساختار بلورین ایجاد ترک و حفره مقاومت فشاری کاهش یافته‌است. همچنین فرآیند دی‌هیدروکسیلاسیون که از دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس آغاز شده نیز بر کاهش مقاومت فشاری تاثیر دارد. افت وزنی ۸٪ در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس بعد از دیگر دلایل اصلی کاهش مقاومت فشاری است. در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس نیز کاهش مقاومت فشاری مشاهده می‌شود به نحوی که در نمونه‌های ۱۴ و ۲۸ روزه به ترتیب ۷۰/۳۴ و ۶۷/۵۴ درصد کاهش مقاومت وجود دارد. علت این افزایش افت مقاومت فشاری نسبت به دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس شروع تشکیل کربنات کلسیم است.

در نهایت مقاومت فشاری نمونه‌های تحت دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس برای سنین ۱، ۳، ۷، ۱۴ و ۲۸ روز به ترتیب  $54 \text{ kg/cm}^2$ ،  $48 \text{ kg/cm}^2$ ،  $66 \text{ kg/cm}^2$  و  $75 \text{ kg/cm}^2$  رسیده‌است. در حقیقت دمای زیاد باعث نابودی کامل نانو ساختارهای C-A-S-H و C-S-H می‌شود. در دمای ۷۰۰ و ۹۰۰ درجه سلسیوس (باتوجه به شکل ۳-ه و ۳-ی) ساختار ژئوپلیمر تبدیل به ساختار سرامیکی متخلخل با مقاومت کم شده‌است. با توجه به این ساختار سرامیکی (شیشه‌ای) متخلخل و نیمه پایدار عامل اصلی کاهش مقاومت فشاری است. همچنین با تجزیه کربنات کلسیم به اکسید کلسیم (آهک) و ایجاد تخلخل در نمونه‌ها مقاومت فشاری در دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس کاهش یافته‌است. در حقیقت ترک خوردگی و انبساط نمونه‌ها به طور قابل توجهی در دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس به دلیل



شکل (۶). منحنی درصد تغییرات طولی بتن ژئوپلیمری تحت تاثیر دما

افزایش دما منجر به تغییر خواص مکانیکی نمونه‌ها نیز شده است. در ادامه فرآیند دی‌هیدروکسیلاسیون تا دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس و تشکیل ساختار سرامیکی به شدت متخلخل (شکل ۳-۵) علت اصلی افت وزنی در این دما است. بر اساس نتایج ارائه شده در دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس نمونه ۱۴ روزه با کاهش ۲۴٪ افت وزنی و کاهش ۸۸/۶۲٪ مقاومت فشاری همراه است.

#### ۴-۳- بررسی تغییرات طولی در معرض حرارت

شکل (۶) نتایج تغییرات طولی نمونه‌های بتن ژئوپلیمری تحت تاثیر دمای ۲۵ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس را نشان می‌دهد. تغییر طول برای نمونه‌هایی که در دمای محیط نگهداری شدند، بسیار نامحسوس بود. با شروع فرآیند حرارت‌دهی تغییرات طول در بتن ژئوپلیمری آغاز می‌شود. در دمای ۵۰ درجه سلسیوس افت تغییرات طول بسیار ناچیز است. بیشترین مقدار این تغییرات برای سن ۲۸ روزه حدود ۰/۱۹ درصد مشاهده شد. علت این افت تبخیر آب سطحی است که منجر به انقباض نمونه‌ها می‌شود. انقباض بتن در ارتباط با افت وزن و تغییر در مقاومت فشاری است. هنگامی که نمونه ۷ روزه در دمای ۵۰ درجه سلسیوس ۰/۰۵ درصد انقباض داشت مقاومت فشاری و افت وزنی به ترتیب  $468 \text{ kg/cm}^2$  و ۲/۱ درصد بودند. با شروع روند حرارتی بیشتر نمونه‌ها از دمای ۱۰۰ تا ۳۰۰ درجه سلسیوس دچار انقباض

و ایجاد ترک‌ها، افت وزنی شروع شده است. مشاهدات بیشتر با تحلیل تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و تصاویر ظاهری نمونه‌ها (شکل ۳-۸ و شکل ۸-۸) نشان می‌دهد، گسترش ترک‌ها، بلورهای روشن، پوسیدگی‌های نسبتاً بزرگ با افزایش دما ناشی از تجزیه ساختار، تغییر فاز ژئوپلیمر به حالت بلورین یا نیمه کریستالی و از همه مهم‌تر کاهش وزن تحت تاثیر دمای زیاد است. با توجه به شکل (۵) فرآیند دی‌هیدروکسیلاسیون از دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس شروع شده است. دی‌هیدروکسیلاسیون به خروج یون هیدروکسیل از ترکیبات سیلیکاتی تشکیل دهنده بتن ژئوپلیمری به شکل آب گفته می‌شود. که به تبع آن وزن نمونه‌ها به شدت کاهش می‌یابد. بنابراین افت ناگهانی وزن معیار مناسبی برای تشخیص دمای دی‌هیدروکسیلاسیون است. افت وزنی نمونه‌ها تحت دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس در حدود ۱۰ تا ۱۱ درصد است. بهرا<sup>۱</sup> و همکاران نشان دادند [۲۹] که پایداری حرارتی زیاد ژئوپلیمر به دلیل انتشار کمتر آب در سیستم‌های متراکم پلیمر با افزودن ۱۵٪ میکرو فیبر کربن است.

با افزایش حرارت تا ۹۰۰ درجه سلسیوس افت وزنی نمونه‌ها به حداکثر خود یعنی حدود ۲۵٪ می‌رسد. نمونه ۷ روزه کمترین میزان افت وزن ۱۸/۳۱ درصد را دارا است. با افزایش این افت وزن، مقاومت فشاری نمونه‌ها به شدت کاهش یافته است (شکل ۴-۴). کاهش وزن با

۰/۲۳ درصد افزایش طول داشتند. به طور کلی کاهش مقاومت در ژئوپلیمرها تحت تاثیر دمای زیاد، عمدتاً ناشی از ناسازگاری حرارتی بین ساختار ژئوپلیمر و اجزای آن است. از سوی دیگر علت انبساط نمونه‌ها را می‌توان به مقدار زیاد کربنات کلسیم و تجزیه کربنات و آزادسازی دی‌اکسیدکربن در دمای زیاد دانست.

تغییرات طولی نمونه‌های ۱، ۷، ۱۴ و ۲۸ روزه در دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس به ترتیب ۱/۲، ۱/۴۸، ۱/۰۴ و ۱/۵۲ درصد است. این افزایش طول در طی فرآیند حرارتی با توجه به شکل‌های (۴) و (۵)، با کاهش شدید مقاومت فشاری و افت زیاد وزن همراه است. به طور کلی تغییرات طول در بتن ژئوپلیمری ناشی از حرارت به دو دلیل است. بین دمای ۱۰۰ تا ۳۰۰ درجه سلسیوس، از دست دادن آب فیزیکی (خشک شدن) یا دی‌هیدراتاسیون و از ۵۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس مربوط به دی‌هیدروکسیلاسیون، تغییر در ساختار ژئوپلیمر، تشکیل ساختارهای سرامیکی (کریستالیزاسیون) و تجزیه کربنات کلسیم است. در این دما ساختار آلومینوسیلیکات به ساختار کریستالی تبدیل شده است (شکل ۳). در نهایت انبساط در دمای زیاد (۹۰۰ درجه سلسیوس) به دلیل افزایش تراکم و تغییر حجم ناشی از کریستالیزاسیون فازهای جدید است.

#### ۵-۳- بررسی تاثیر خواص ظاهری حرارت بر بتن ژئوپلیمری

شکل (۷) تصاویری از مشاهدات فیزیکی نمونه‌های بتن ژئوپلیمری در معرض دمای زیاد را نشان می‌دهد. با بررسی تصاویر سطح نمونه‌ها در طی فرآیند حرارتی، اولین نکته قابل توجه، افزایش حفره‌ها و ترک‌های سطحی است که با زیاد شدن حرارت این حفرات و ترک‌ها عمیق‌تر و گسترده‌تر شده است. ضمن آنکه در دمای ۲۵ تا ۳۰۰ درجه سلسیوس میکروترک‌های به صورت بسیار محدود دیده می‌شود. در دمای کمتر از ۱۰۰ درجه سلسیوس علت وجود میکروترک‌ها تبخیر آب سطحی نمونه است.

در دمای زیادتر از ۱۰۰ درجه سلسیوس به علت خروج آب از ساختارهای ژئوپلیمر و شروع فرآیند هیدراتاسیون، بر اثر خشک شدن نمونه دچار انقباض شده و ترک ایجاد می‌شود. بر اساس مطالعه محققین هنگامی که فشار بخار به حداکثر خود می‌رسد، ساختار متراکم ژئوپلیمر با نفوذپذیری کم، قادر به کنترل تنش‌های حرارتی نبوده و این امر موجب ترک‌های حرارتی بر روی سطح نمونه به

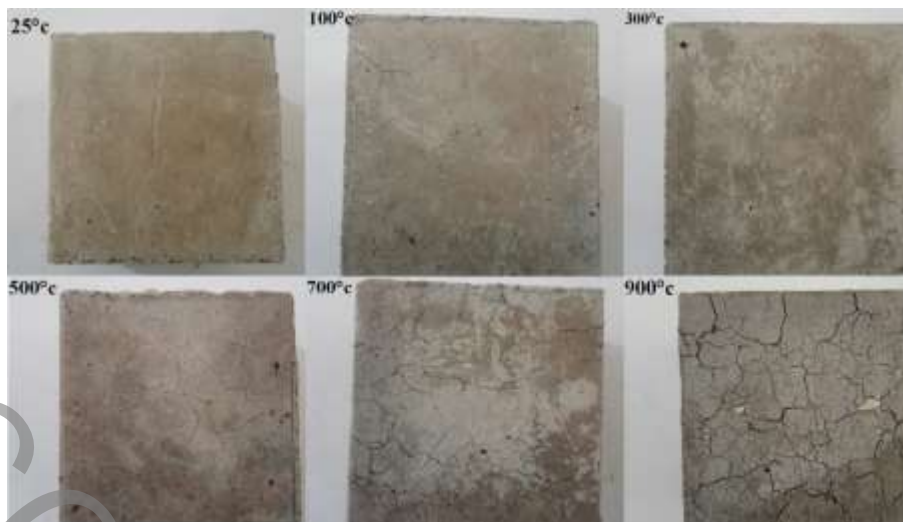
شدند. انقباض نمونه ۲۸ روزه تحت تاثیر دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس ۰/۳۱ درصد است. همچنین در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس انقباض نمونه ۲۸ روزه ۰/۳۸ درصد است. در حقیقت بر اساس تصاویر SEM ارائه شده در شکل (۳-ب) فرآیند هیدراتاسیون از دمای ۱۰۰ تا ۲۰۰ درجه سلسیوس که موجب حذف آب فیزیکی نمونه‌ها شده عامل انقباض نمونه‌ها است. براساس نتایج ارائه شده در شکل (۵) مشاهده می‌شود که افت وزنی نمونه‌ها تحت دمای ۱۰۰ تا ۲۰۰ درجه سلسیوس ارتباط مستقیم با انقباض نمونه‌ها دارد.

در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس انقباض شدیدی در نمونه‌های ژئوپلیمر مشاهده شد. نمونه‌های ۱۴ و ۲۸ روزه در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس به ترتیب ۰/۴۳ و ۰/۹۳ درصد انقباض داشتند. این انقباض شدید آسیب‌های جدی به ساختار ژئوپلیمر وارد می‌کند (شکل ۳-ج). دوکسون<sup>۱</sup> و همکاران [۱۰] علت این انقباض را از دست دادن توده‌ای آب آزاد از منافذ می‌دانند. دیودس<sup>۲</sup> [۲۷] بیان کرد که تبخیر آب آزاد باعث آسیب رسیدن به ساختار و انقباض بتن می‌شود. آب آزاد حدود ۶۰٪ از ساختار ژئوپلیمر را تشکیل می‌دهد. ۴۰٪ باقی مانده آب از تبخیر آب پیوند شیمیایی و دیگر حاصل می‌شود، که خود منجر به ۹۰٪ کل انقباض نمونه شده است. کاهش سرعت انقباض یا به عبارتی افزایش و رشد ترک‌ها در محدوده دمای ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس موجب افزایش طول نمونه‌ها شده است.

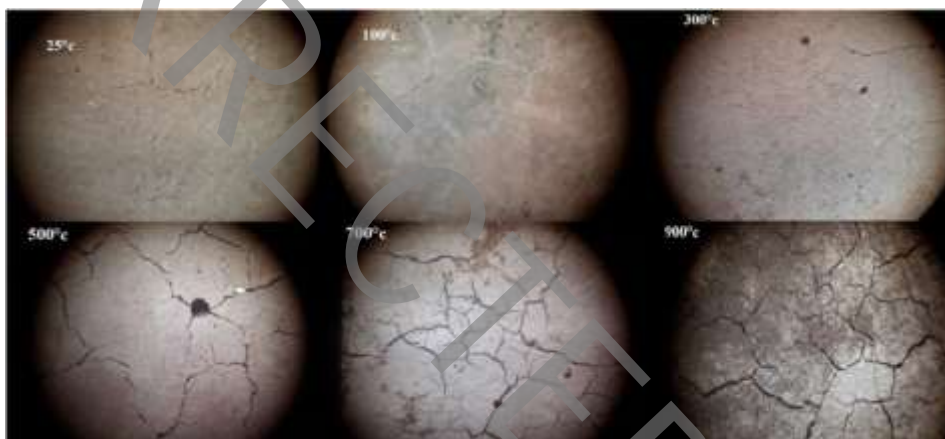
در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس نمونه‌های ۷، ۱۴ و ۲۸ روزه به ترتیب ۰/۱۷، ۰/۲۳ و ۰/۱۱ درصد افزایش طول داشته‌اند. سنگ‌دانه‌ها حدود ۷۵ تا ۸۰ درصد حجم بتن را اشغال می‌کند. هنگامی که در دمای بیش از ۵۰۰ درجه سلسیوس قرار می‌گیرند، سنگ‌دانه‌ها در اثر انقباض ژئوپلیمر منبسط شده‌اند و بتن دچار افزایش طول می‌شود. اندازه دانه‌ها عامل مهمی در تعیین رفتار بتن ژئوپلیمری در دمای زیاد است. دانه‌های کوچکتر از ۱۰ میلی‌متر باعث ترک خوردگی گسترده می‌شود. در حالی که دانه‌های بزرگتر از ۱۰ میلی‌متر در دمای زیاد پایدارتر است [۳۰]. شایان به ذکر است با افزایش طول و انبساط نمونه‌ها مقاومت فشاری حدود ۶۰ تا ۷۰ درصد کاهش یافته است.

با روند افزایش دما از ۵۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس، نمونه‌ها همواره با افزایش طول روبه‌رو هستند. در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس نمونه ۲۸ روزه با بیشترین انبساط ۰/۶۵ درصد و نمونه ۱۴ روزه حدود

1 Doxson  
2 Davidovits



شکل (۷). تغییرات نمونه‌های بتن ژئوپلیمری تحت حرارت



شکل (۸). تغییرات ظاهری سطح بتن ژئوپلیمری در دمای زیاد

اکسیداسیون در  $Fe_2O_3$  موجود در ساختار سیمان ژئوپلیمری (جدول (۱)) گزارش شده است. علاوه بر این به علت تبخیر آب شیمیایی و آب درون ساختار ژئوپلیمر، تغییر رنگ نمونه‌ها نسبت به نمونه شاهد روشنی بیشتری دارد. در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به بعد رنگ نمونه‌ها به رنگ سفید تغییر کرده است (شکل ۷).

همچنین در دمای زیاد ساختار ژئوپلیمر دچار ترک‌های سطحی و داخلی وسیعی شده‌اند. علت آن به تجزیه کلسیت و آزاد شدن دی‌اکسید کربن در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس است که آزاد شدن گاز دی‌اکسید کربن خود منجر به ترک خوردگی نمونه‌ها می‌شود. انبساط زیاد و ترک‌های گسترده باعث تغییر اندازه و شکل نمونه می‌شود.

علت انقباض می‌شود، در ژئوپلیمر به این موضوع پدیده "اثر بخار" می‌گویند [۳۱]. همچنین بر اساس نتایج شکل (۵) تبخیر آب از ساختار ژئوپلیمر همراه با افت وزن است که می‌تواند باعث ایجاد ترک‌های حرارتی به علت انقباض (شکل (۶)) باشد.

با توجه به نتایج تصاویر SEM در شکل (۳) در شرایط دمایی بیش از ۵۰۰ درجه سلسیوس ریزساختار ژئوپلیمرها دچار تغییر و تخریب شده‌اند که نتیجه این امر ایجاد ساختار کریستالی است. براساس تصاویر ارائه شده در شکل (۷) رنگ نمونه‌ها با افزایش دما شروع به تغییر کرده است. از دمای ۱۰۰ تا ۳۰۰ درجه سلسیوس رنگ نمونه‌ها به خاکستری روشن میل می‌کند. این تغییر رنگ به تغییرات

آب به مقدار حداکثر خود می‌رسد و ساختار متراکم ژئوپلیمر قادر به محدود کردن تنش حرارتی زیاد نیست در نتیجه کاهش مقاومت مشاهده می‌شود و مقاومت فشاری حدود ۶٪ کاهش یافته است.

۳. در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس با توجه به آزمون EDX با کاهش ۲۳/۲۵٪ نسبت Ca/Si در ساختار اسفنجی مقاومت فشاری ۲۸ روزه حدود ۲۲٪ افت پیدا کرده و به  $468 \text{ kg/cm}^2$  رسیده است. در این دما آب درونی پیوند شیمیایی ساختار ژئوپلیمر (آب ژئولیت) شروع به تبخیر می‌کند. این تبخیر آب از ساختار ژئوپلیمر (دی‌هیدراسیون) موجب انقباض، ترک خوردگی حرارتی و افت وزن است که در مجموع کاهش مقاومت فشاری را نیز به همراه دارد.

۴. در آزمون‌های ژئوپلیمری تحت تاثیر دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس OH گروه‌های هیدروکسیل تبخیر می‌شود. در این مرحله OH گروه هیدروکسیل به دی‌هیدروکسیل<sup>۱</sup> و دی‌هیدروکسیلاسیون<sup>۲</sup> تبدیل می‌شود. فرآیند دی‌هیدروکسیلاسیون موجب تغییر ساختار آلومینوسیلیکات، کاهش مقاومت فشاری، افت وزنی و تغییرات طولی آزمون‌ها شده است.

۵. در دمای بیش از ۷۰۰ درجه سلسیوس ترکیبات و ساختارهای کریستالی پایداری مشاهده می‌شود. از سوی دیگر افزایش حفره‌ها و ترک‌ها بر روی ساختار ژئوپلیمر دیده شد. در دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس ساختار سرامیکی به شدت متخلخلی تشکیل شده که موجب افزایش حجم و کاهش ۸۹٪ مقاومت فشاری ( $\text{kg/cm}^2$ ) ۷۵ شده است. در این دما ساختار ژئوپلیمر به ساختار کریستالی تبدیل شده است. در حقیقت هنگامی که کربنات کلسیم به اکسید کلسیم (آهک) تجزیه شده است، ساختار کلی شبکه آلومینوسیلیکات به ساختار متخلخل و شیشه‌ای دگرگون می‌شود.

۶. با افزایش دما افت وزنی نمونه‌های ژئوپلیمر به‌طور پیوسته ادامه دارد. در حقیقت افت وزنی نمونه‌ها در دمای ۵۰ تا ۳۰۰ درجه سلسیوس (حدود ۱۰٪) مربوط به تبخیر آب فیزیکی یا دی‌هیدراتاسیون است که حدود ۶۰٪ از ساختار ژئوپلیمر را تشکیل می‌دهد و افت وزنی بین دمای ۵۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس (حدود ۱۵٪)، مربوط به آزاد شدن آب از پیوند شیمیایی و OH گروه هیدروکسیل (فرآیند دی‌هیدروکسیلاسیون) است.

۷. به طور کلی تغییرات طول در بتن ژئوپلیمری ناشی از حرارت

مشاهده دقیق‌تر توسعه ترک‌ها در شکل (۸) نشان داده شده است. در شکل (۷) نمونه‌ای که تحت دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفته است دارای سطح ناصاف و پر از ترک است. علت آن می‌تواند تغییرات ساختاری بتن ژئوپلیمری (تشکیل ترکیبات جدید) و تبدیل سنگ‌دانه‌های موجود به اکسید کلسیم یا آهک باشد.

تصاویر شکل (۸) توسط میکروسکوپ استریو گرفته شده است. بررسی ظاهری سطح نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش دما ترک‌ها گسترش یافته است. همچنین تغییر رنگ و تشکیل حفرات به وضوح قابل رویت است. باید توجه داشت که شروع رشد ترک‌ها از محل حفرات است. در دماهای زیاد عمق ترک‌ها پیوسته در حال زیاد شدن است. سفید شدن رنگ نمونه‌ها با افزایش دما (۷۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس) در شکل (۸) کاملاً روشن است. در دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس سطح نمونه تماماً ترک خورده است. با توجه به تصاویر SEM (شکل ۳) تشکیل ساختار سرامیکی به شدت متخلخل، تبخیر آب و فرآیند دی‌هیدروکسیلاسیون عوامل اصلی تخریب ساختار فیزیکی است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

بر اساس مطالعه آزمایشگاهی صورت گرفته مهم‌ترین نتایج به شرح ذیل است.

۱. بر اساس نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس با حذف آب فیزیکی و شروع فرآیند هیدراتاسیون نمونه‌ها، نانو ساختار کلسیم آلومینوسیلیکات هیدراته متراکم‌تر و با وضوح بیشتری قابل مشاهده است. ساختار ژئوپلیمر و نانو ساختار C-S-H به طور همزمان در یک پیوند تشکیل شده است. رشد این نانو ساختار با گذشت زمان و تکامل فرآیند ژئوپلیمریزاسیون به گونه‌ای است که حفره‌های کوچک و ترک‌ها را پوشش داده است. در نتیجه مقاومت فشاری نمونه ژئوپلیمری پس از ۲۸ روز به حدود  $604 \text{ kg/cm}^2$  افزایش یافته است.

۲. با افزایش دما تا ۲۰۰ درجه سلسیوس فشار بخار در ساختار ژئوپلیمر پیوسته در حال افزایش است. در کوتاه مدت به دلیل عدم تکامل ساختار ژئوپلیمر آب می‌تواند به راحتی تبخیر شود. اما با افزایش سن در حالی که ساختار ژئوپلیمر با افزایش سن عمل‌آوری متراکم‌تر می‌شود و نفوذپذیری آن نیز کاهش می‌یابد، فشار بخار

1 Dihydration  
2 Dehydroxylation

- behavior and mechanical properties of geopolymers mortar after exposure to elevated temperatures, *Construction and Building Materials*, 109 (2016) 17-24.
- [8] J. Davidovits, Geopolymers: inorganic polymeric new materials, *Journal of Thermal Analysis and calorimetry*, 37(8) (1991) 1633-1656.
- [9] T. Gourley, P. Duxson, S. Setunge, N. Lloyd, M. Dechsler, W. South, Recommended Practice: Geopolymer Concrete, (2011).
- [10] P. Duxson, G.C. Lukey, J.S. van Deventer, Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000 C, *Journal of Materials Science*, 42(9) (2007) 3044-3054.
- [11] A. Palomo, M. Grutzeck, M. Blanco, Alkali-activated fly ashes: a cement for the future, *Cement and concrete research*, 29(8) (1999) 1323-1329.
- [12] H. Rahier, B. Van Mele, M. Biesemans, J. Wastiels, X. Wu, Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses, *Journal of Materials Science*, 31(1) (1996) 71-79.
- [13] C.K. Yip, G. Lukey, J.S. van Deventer, The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation, *Cement and concrete research*, 35(9) (2005) 1688-1697.
- [14] J. Cabrera, M.Fa. Rojas, Mechanism of hydration of the metakaolin-lime-water system, *Cement and Concrete Research*, 31(2) (2001) 177-182.
- [15] M. Frias, J. Cabrera, Influence of MK on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement systems at 20 C, *Cement and concrete research*, 31(4) (2001) 519-527.
- [16] M. Frias, M.S. De Rojas, J. Cabrera, The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars, *Cement and concrete research*, 30(2) (2000) 209-216.
- [17] Z. Liu, D.-w. Zhang, L. Li, J.-x. Wang, N.-n. Shao, D.-m. Wang, Microstructure and phase evolution of alkali-activated steel slag during early age, *Construction and Building Materials*, 204 (2019) 158-165.
- [18] H.Y. Zhang, V. Kodur, B. Wu, J. Yan, Z.S. Yuan, Effect of temperature on bond characteristics of geopolymer

به دو دلیل است. نمونه‌ها از دمای ۲۵ تا ۳۰۰ درجه سلسیوس به علت فرآیند دی‌هیدراتاسیون دچار انقباضی در حدود ۰/۹۳ درصد شدند. علت این انقباض را از دست دادن توده‌ای آب آزاد از منافذ است. تبخیر آب آزاد باعث آسیب رسیدن به ساختار و انقباض بتن می‌شود با افزایش حرارت به بیش از ۵۰۰ درجه سلسیوس و تغییرات شدید ریزساختاری (دی‌هیدروکسیلاسیون و رشد میکروترک) طول نمونه‌ها در حدود ۱ تا ۱/۵۲ درصد افزایش یافت.

۸. نمونه‌های ژئوپلیمری پس از قرار گرفتن در معرض حرارت زیاد تغییر رنگ پیدا می‌کند. ابتدا رنگ نمونه‌ها به خاکستری روشن و سپس به رنگ سفید متمایل می‌شود. همچنین تصاویر میکروسکوپی نشان داد با افزایش دما و آزاد شدن گاز دی‌اکسیدکربن ترک‌ها گسترده‌تر شده‌اند و بیشتر ترک‌ها از محل حفرها آغاز شدند.

#### منابع

- [1] H. Caetano, G. Ferreira, J.P.C. Rodrigues, P. Pimienta, Effect of the high temperatures on the microstructure and compressive strength of high strength fibre concretes, *Construction and Building Materials*, 199 (2019) 717-736.
- [2] S. Bakhtiyari, A. Allahverdi, M. Rais-Ghasemi, B. Zarrabi, T. Parhizkar, Self-compacting concrete containing different powders at elevated temperatures-Mechanical properties and changes in the phase composition of the paste, *Thermochimica acta*, 514(1-2) (2011) 74-81.
- [3] A. Standard, Standard test method for measurement of fracture toughness, ASTM, E1820-01, (2001) 1-46.
- [4] M. Farage, J. Sercombe, C. Galle, Rehydration and microstructure of cement paste after heating at temperatures up to 300 C, *Cement and Concrete Research*, 33(7) (2003) 1047-1056.
- [5] M. Amiri, M. Aryanpour, The effect of high temperatures on concrete performance with a view to the changes in the C-S-H nanostructure, *Concrete Research*, article in press (2019).
- [6] H. Su, J. Xu, W. Ren, Mechanical properties of geopolymer concrete exposed to dynamic compression under elevated temperatures, *Ceramics International*, 42(3) (2016) 3888-3898.
- [7] H.Y. Zhang, V. Kodur, B. Wu, L. Cao, F. Wang, Thermal

- M. Illikainen, One-part geopolymer cement from slag and pretreated paper sludge, *Journal of Cleaner Production*, 185 (2018) 168-175.
- [26] V.R. Ouhadi, M. Pourzafarani, characteristic changes of kaolinite and bentonite due to heat treatment from micro-structural aspects, *Civil Engineering*, (4.2) (2014) 65-72.
- [27] J. Davidovits, *Geopolymer chemistry and applications*, 2011: Institute Geopolymer, Saint Quentin, France, (2008).
- [28] Z. Pan, J.G. Sanjayan, F. Collins, Effect of transient creep on compressive strength of geopolymer concrete for elevated temperature exposure, *Cement and concrete research*, 56 (2014) 182-189.
- [29] P. Behera, V. Baheti, J. Militky, S. Naeem, Microstructure and mechanical properties of carbon microfiber reinforced geopolymers at elevated temperatures, *Construction and Building Materials*, 160 (2018) 733-743.
- [30] D.L. Kong, J.G. Sanjayan, Effect of elevated temperatures on geopolymer paste, mortar and concrete, *Cement and concrete research*, 40(2) (2010) 334-339.
- [31] S.-g. Hu, J. Wu, W. Yang, Y.-j. He, F.-z. Wang, Q.-j. Ding, Preparation and properties of geopolymer-lightweight aggregate refractory concrete, *Journal of Central South University of Technology*, 16(6) (2009) 914.
- concrete, *Construction and Building Materials*, 163 (2018) 277-285.
- [19] ASTM, American Society for Testing and Materials, in, 1984.
- [20] J.L. Provis, J.S.J. Van Deventer, *Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications*, Elsevier, 2009.
- [21] M.A. Yazdi, M. Liebscher, S. Hempel, J. Yang, V. Mechtcherine, Correlation of microstructural and mechanical properties of geopolymers produced from fly ash and slag at room temperature, *Construction and Building Materials*, 191 (2018) 330-341.
- [22] J.L. Provis, J.S.J. Van Deventer, 1 - Introduction to geopolymers, in: J.L. Provis, J.S.J. van Deventer (Eds.) *Geopolymers*, Woodhead Publishing, 2009, pp. 1-11.
- [23] G. Brindley, Thermal transformations of clays and layer silicates, in: *Proceedings of International Clay Conference*, Applied Publishing Ltd., Wilmette, Illinois, USA, 1975, pp. 129.
- [24] O.A. Abdulkareem, A.M. Al Bakri, H. Kamarudin, I.K. Nizar, A.S. Ala'eddin, Effects of elevated temperatures on the thermal behavior and mechanical performance of fly ash geopolymer paste, mortar and lightweight concrete, *Construction and building materials*, 50 (2014) 377-387.
- [25] E. Adesanya, K. Ohenoja, T. Luukkonen, P. Kinnunen,

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

Amiri M., Aryanpoor M. (2021). The Effect of High Temperatures on the Mechanical and Microstructural Properties of Geopolymer Concrete. *Amirkabir J. Civil Eng.*, 52(12): 1-15.

DOI: 10.22060/ceej\*\*\*

