

# بهینه‌سازی خواص مکانیکی خمیر ژئوپلیمری حاوی رس کلسینه شده و نرمه کلینکر به

## روش تاگوچی

علیرضا رضوانی\* ۱، سانیا ساحلی ۲، ابودر جلال کمالی ۳

۱. استاد، دانشکده شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران، ali@hamoon.usb.ac.ir

۲. مربی، دانشکده شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۳. دانشجو، دانشکده شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

### چکیده:

از آنجایی که آلودگی‌های زیست محیطی یکی از دغدغه‌های بشر در جوامع امروزی است، سیمان ژئوپلیمری یک ماده جدید و نوین در صنعت ساخت و ساز است، که دارای عملکردی بالا و کارایی مطلوب می‌باشد. تولید سیمان ژئوپلیمری با استفاده از پوزولان‌ها و پسماندهای آلومینوسیلیکاتی، سازگار با محیط زیست می‌تواند، به عنوان یک جایگزین برای تولید بتن معمولی در مقابل انتشار آلودگی حاصل از تولید سیمان‌های پرتلند باشد. این تحقیق به سنتز سیمان ژئوپلیمری بر پایه رس کلسینه شده منطقه بیدستر شهرستان خاش و ارتقاء مقاومت مکانیکی آن از طریق افزودن نرمه کلینکر کوره‌های دوار سیمان می‌پردازد. آزمایش‌ها به روش تاگوچی طراحی گردید. مدل تاگوچی آرایه  $L_{16}$  را پیشنهاد داد و ۱۶ آزمایش طراحی شد. نسبت AL/NA برابر با یک در نظر گرفته شد. سطوح مختلف مدول سیلیس محلول فعال‌کننده (۰، ۰/۹، ۱ و ۱/۱)، درصد افزودنی نرمه کلینکر (۰، ۵، ۱۰ و ۱۵) و نسبت آب به جامد (۰/۲۵، ۰/۳، ۰/۳۵ و ۰/۴) به عنوان فاکتور تاثیر گذار بررسی شد و مقاومت در ۲۸ روز، به عنوان فاکتور پاسخ انتخاب شد. آزمونه‌ها در دمای ۲۳ درجه سلسیوس و رطوبت ۷۰٪ در کابین نم نگهداری شدند. نتایج نشان داد با بهینه فاکتور مدول سیلیس ۱/۱، فاکتور نسبت آب به جامد ۰/۲۵ و فاکتور درصد افزودنی ۱۵٪، به میانگین مقاومت فشاری ۸۱/۲۴ مگاپاسکال می‌توان دست یافت، که بالاتر از مقاومت فشاری خمیر سیمان‌های پرتلند معمولی می‌باشد.

### کلمات کلیدی

سنتز ژئوپلیمر، خاک رس کلسینه شده، نرمه کلینکر، تاگوچی، سیمان سبز.

مصرف زیاد مواد خام تجدیدنپذیر مانند سنگ آهک (ذخایر سنگ آهک شناخته شده فعلی در چین، بزرگترین کشور تولید کننده سیمان، تنها برای ۵۹ سال دیگر برای تولید سیمان کافی است) [۱]، مصرف انرژی بسیار زیاد (۱۴۰۰ تا ۱۴۵۰ درجه سلسیوس برای کلسینه کردن و آسیاب کلینکر) و انتشار بالای گازهای گلخانه‌ای (۰/۹ تن انتشار CO<sub>2</sub> برای تولید ۱ تن کلینکر) [۲]، و تولید تقریباً ۱ کیلوگرم SO<sub>2</sub>، ۲ کیلوگرم NO<sub>x</sub> و ۱۰ کیلوگرم گرد و غبار برای یک تن سیمان [۳] باعث شده است که استفاده از سیمان پرتلند و محصولات مبتنی بر سیمان پرتلند قابل توجه نباشد. بنابراین، دسته جدیدی از سیمان‌ها با پتانسیل بالا از نظر دوام بتن و کاهش گازهای گلخانه‌ای به نام سیمان‌های ژئوپلیمری مورد توجه قرار گرفته‌اند. ژئوپلیمرها، پلیمرهای معدنی هستند که در دمای پایین عموماً زیر ۱۰۰ درجه سلسیوس، تولید می‌شوند. آنها، زنجیره‌ها یا شبکه‌هایی از مولکول‌های معدنی هستند که با پیوند کوالانسی اتصال یافته‌اند. ژئوپلیمرها از یک چارچوب پلیمری Si-O-Al، مشابه ژئولیت‌ها تشکیل شده‌اند. تفاوت اصلی آنها با ژئولیت در این است که ژئوپلیمرها به جای ساختمان کریستالی، دارای ساختمان آمورف هستند [۴].

دو روش سنتز ژئوپلیمر در بین روش‌های ایجاد شده رایج‌تر است:

۱. سنتز در محیط قلیایی (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cs<sup>+</sup>, ...)

۲. سنتز در محیط اسیدی (فسفریک اسید، اسیدهای آلی کربوکسیلیک) [۵].

تاکنون مسیرهای قلیایی از اهمیت بیشتری برخوردار بوده است.

اصطلاح ژئوپلیمر برای اولین بار در سال ۱۹۷۸ میلادی توسط پرفسور داویدوویتس<sup>۱</sup> شیمیدان برجسته فرانسوی، مورد استفاده قرار گرفت [۶]. ژئوپلیمریزاسیون یک ژئو سنتز است (واکنشی که مواد معدنی را از نظر شیمیایی یکپارچه می‌کند). در طی ژئوپلیمریزاسیون، چهاروجهی‌های سیلیکات و آلومینات با به اشتراک گذاشتن تمام اتم‌های اکسیژن پلیمریزه می‌شوند تا ساختارهای مولکولی بی‌شکل یا نیمه بلوری را تشکیل دهند. ریزساختار ژئوپلیمرها در مقیاس نانومتری مشاهده شده توسط TEM<sup>۲</sup> شامل خوشه‌های آلومینوسیلیکات کوچک با منافذ پراکنده در یک شبکه بسیار متخلخل است. اندازه خوشه‌ها بین ۵ تا ۱۰ نانومتر است [۴]. ژئوپلیمرها با فعال‌سازی قلیایی مواد جامد غنی از آلومینیوم و سیلیکون سنتز می‌شوند [۷]. هر ماده‌ای که حاوی سیلیکون (Si) و آلومینیوم (Al) به شکل آمورف باشد، منبع احتمالی برای ساخت ژئوپلیمر است [۸]. بنابراین مواد خام فراوانی برای سنتز ژئوپلیمرها وجود دارد. در پژوهش‌های آغازین برای سنتز ژئوپلیمر، مواد خام طبیعی مانند کائولن، متاکائولین، دوده سیلیسی و خاک رس کلسینه مورد توجه قرار گرفت [۹] و [۱۰].

خواص مکانیکی مهمترین شاخص برای ژئوپلیمرها به عنوان چسباننده سیمانی برای مصالح ساختمانی است. مشاهده می‌شود که ژئوپلیمرها مقادیر متفاوتی از مقاومت فشاری تک محوری (محدوده‌ای از چند مگاپاسکال تا بیش از ۰۰ مگاپاسکال) بسته به ترکیب شیمیایی، دمای عمل‌آوری، زمان عمل‌آوری و منابع تهیه مواد خام دارند. علاوه بر این مقاومت فشاری ژئوپلیمرها تحت تاثیر محتوای آب، فعال کننده قلیایی و رطوبت عمل‌آوری قرار می‌گیرند [۱۱]. با توجه به پژوهش‌هایی که در زمینه ژئوپلیمر انجام شد مشخص گردید، خواص ژئوپلیمر به طور گسترده به نسبت Si/Al وابسته است. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، هنگامی که نسبت Si/Al کمتر

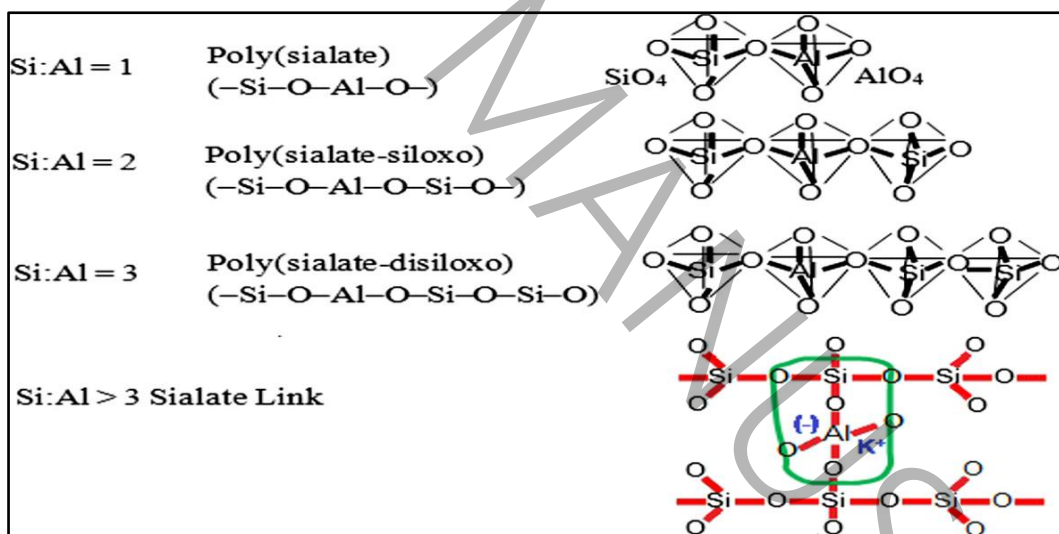
1. Davidovits

2. Transmission electron microscope

از ۳ باشد، شبکه‌هایی با اتصالات عرضی و ساختار سه بعدی سخت و ترد در طول فرایند ژئوپلیمریزاسیون تشکیل می‌شود. در حالیکه وقتی نسبت Si/Al بیشتر از ۳ باشد شبکه دو بعدی و خطی در فرایند ژئوپلیمریزاسیون تشکیل می‌شود و مواد به دست آمده خاصیت چسبندگی و لاستیکی از خود نشان می‌دهند [۱۱].

بنابراین، خواص فیزیکی و شیمیایی مواد خام که بر حلالیت و واکنش‌پذیری مواد در محلول‌های قلیایی تاثیر گذار است، نقش مهمی در ریزساختار و خواص مکانیکی ژئوپلیمرهای حاصل دارد. علاوه بر اجزای واکنش‌دهنده، بخش‌های غیر واکنشی مواد خام نیز بر خواص مکانیکی ژئوپلیمرها از طریق محتویات و استحکام اتصال به ژل‌های ژئوپلیمر تاثیر می‌گذارند [۱۲]. خواص مکانیکی رس کلسینه شده را می‌توان با افزودنی بهبود داد. سیمان که از فازهای سیلیکات تری کلسیم (C<sub>3</sub>S)، سیلیکات دی کلسیم (C<sub>2</sub>S)، آلومینات تری کلسیم (C<sub>3</sub>A) و آلومینو فریت کلسیم (C<sub>4</sub>AF) تشکیل شده است به عنوان افزودنی برای تشکیل ژئوپلیمری با مقاومت فشاری بالاتر استفاده می‌شود [۱۳].

مٹاکائولن نوعی از مواد آلومینوسیلیکاتی بدون آب است که از کلسینه کردن کائولن در دمای ۵۰۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس تولید می‌شود [۱۴-۱۶]. ماهیت آمورف مٹاکائولن منجر به واکنش‌پذیری بالا در محلول قلیایی می‌شود [۱۷] و آن را یک ماده خام عالی برای سنتز ژئوپلیمر تبدیل می‌کند [۱۸]. پانایوتوپولو<sup>۱</sup> و همکاران دریافتند که پتانسیل انحلال مٹاکائولن در هیدروکسید سدیم و پتاسیم در بین اکثر مواد خام آلومینو سیلیکاتی بالاترین میزان است تا جایی که ۷۰٪ تا ۴۵٪ از مٹاکائولن را می‌توان در NaOH و KOH(10M) حل کرد [۱].



شکل ۱ شماتیک واحدهای اساسی ژئوپلیمر [۱۹]/ Schematic of basic geopolymer units

تحقیقات بسیاری بر روی سنتز سیمان‌های ژئوپلیمری و عوامل موثر بر مقاومت فشاری آن‌ها صورت گرفته است، که در ادامه به پاره‌ای از این موارد اشاره شده است. یان‌شنگ<sup>۱</sup> و همکاران (۲۰۱۰) بر روی طراحی ترکیب و خصوصیات ریزساختاری سیمان ژئوپلیمری بر پایه کائولن کلسینه شده کار کرده‌اند. سه پارامتر کلیدی ( $M_2O/Al_2O_3$ ،  $SiO_2/Al_2O_3$  و  $H_2O/M_2O$ ، M نشان‌دهنده Na یا K) روش طراحی ترکیب، بر اساس تجزیه و تحلیل ویژگی‌های شیمیایی سیمان ژئوپلیمر مبتنی بر کائولن کلسینه شده پیشنهاد شد و بیان شد که نسبت‌های  $H_2O/Na_2O$  و  $Na_2O/Al_2O_3$  تأثیر معنی‌داری بر مقاومت فشاری داشتند [۲۰]. لاهوتی<sup>۲</sup> و همکاران (۲۰۱۷) اهمیت پارامترهای طراحی ترکیبی که بر خواص مکانیکی ژئوپلیمر تأثیر می‌گذارند را بررسی کردند. این کار اهمیت چهار پارامتر طراحی مخلوط مشترک، یعنی Si/Al (نسبت مولی)، آب به جامد (نسبت جرم)، Al/Na (نسبت مولی) و  $H_2O/Na_2O$  (نسبت مولی)، را در تعیین مقاومت فشاری ارزیابی کرد. نتایج نشان داد که نسبت Si/Al مهم‌ترین پارامتر پس از آن نسبت Al/Na است [۲۱]. پررا<sup>۳</sup> و همکاران (۲۰۰۷) عمل‌آوری در رطوبت نسبی محیط و کنترل شده ( $RH^4$ ) با حرارت ملایم (۴۰-۶۰ درجه سلسیوس) یک ژئوپلیمر مبتنی بر متاکائولینیت با نسبت‌های مولی Si/Al و Na/Al به ترتیب ۲ و ۱ را مورد مطالعه قرار دادند. برای به دست آوردن این ژئوپلیمرها در حالت بدون ترک، باید از خشک شدن سریع در حین عمل‌آوری اجتناب شود. عمل‌آوری در RH پایین‌تر (مثلاً ۳۰٪) نسبت به RH بالاتر (مثلاً ۷۰٪) ارجحیت دارد [۲۲].

هدف اصلی این مطالعه با توجه به منابع معدنی بومی موجود، تولید سیمان ژئوپلیمری بر پایه رس کلسینه شده می‌باشد. همچنین برای بهبود خواص آن و بهره‌مندی از خواص سیمان پرتلند و افزایش استحکام فشاری خمیر ژئوپلیمری، اقدام به اختلاط نرمه<sup>۵</sup> کلینکر با درصد‌های اختلاط متفاوت و بهینه‌سازی پارامترهای تأثیر گذار بر روی خواص مکانیکی آن با روش تاگوچی شد. خمیر ژئوپلیمری بطور کلی شامل مواد خام اولیه و محلول‌های فعال‌ساز می‌باشد. در این مطالعه از رس کلسینه شده منطقه بیدستر شهرستان خاش استفاده شده است. در این کار جهت تهیه محلول فعال‌ساز از سدیم هیدروکسید و سدیم سیلیکات مایع استفاده شد. از نرمه کلینکر که از محصولات جانبی کوره‌های دوار سیمان است به عنوان افزودنی به خمیر ژئوپلیمری جهت بهبود خواص مکانیکی استفاده گردید.

## ۲- برنامه آزمایشگاهی

### ۲-۱- مشخصات مواد اولیه

خاک رس از مواد مورد نیاز در این تحقیق، از معدن رس بیدستر تفتان در ۱۳۵ کیلومتری جنوب زاهدان تهیه شده است. نمونه قطعه سنگی مربوط به معدن پس از تراشه برداری بررسی گردید. در شکل ۲ تصویر استریومیکروسکوپی نمونه سنگ معدن مشاهده می‌شود.

1. Yunsheng
2. Lahooti
3. Perera
3. Relative Humidity
4. Dust



شکل ۲ تصویر استریومیکروسکوپی / Stereomicroscopic image Fig 2

بر اساس بررسی‌های از نمونه سنگ معدن، سطح هوازده به رنگ قهوه‌ای است، مقطع تازه به رنگ روشن است. کانی‌های تشکیل دهنده از گروه فلسیک شامل کوارتز و فلدسپاتها می‌باشد. آثار دگرسانی شامل تشکیل کانی‌های رسی و ترکیبات خاک آهن است، بافت سنگ میکروکریستالین، میکروپروفیری و بعضاً فراگمتال می‌باشد. گروه سنگ از مجموعه فلسیت (ریولیت- ریوداسیت) است. در جدول ۱ بر اساس مطالعات میکروسکوپی (میکروسکوپ نوری Leitz)، مشخصات ماده معدنی مورد استفاده ذکر شده است.

جدول ۱ مشخصات ماده معدنی Mineral material characteristics Table 1

| مشخصات ماده معدنی  |              |
|--|--------------|
| ریزدانه، میکرو پورفیری بعضاً فراگمتال                      | بافت         |
| در مقطع تازه خاکستری و روشن، در مقاطع هوازده زرد و قهوه‌ای | رنگ          |
| دانه‌ها حدود میلی‌متر                                      | اندازه       |
| شکست تراش‌های و لبه‌های تیز                                | سطح          |
| حدود ۷   | سختی         |
| زیاد   | سفتی         |
| ضعیف   | دگرسانی      |
| کوارتز و فلدسپات‌ها  | بلورهای شاخص |
| بلورهای دگرسانی، بلورهای رسی، ترکیب‌های خاکی آهن           | سایر بلورها  |
| آذرین، آتشفشانی  | گروه سنگ     |
| فلسیت (یولیت ۱ - ریوداسیت ۲)                               | نام سنگ      |

1. Rhyolite
2. Rhyodacite

نمونه سنگ معدن ابتدا در دستگاه سنگ شکن فکی، خرد و به ذرات کوچک تر تبدیل شد. سپس در آسیاب گلوله‌ای، نمونه نهایی با ضریب یکنواختی ( $\alpha=97$ ) و پارامتر نرمی ( $D_{63.2} = 18.96$ ) آماده شد.

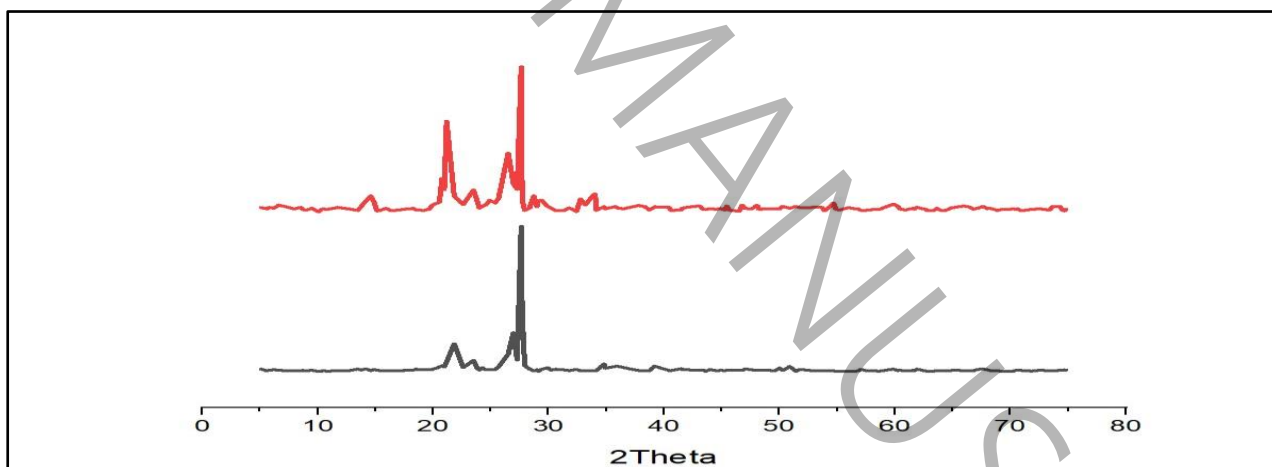
برای کلسینه کردن خاک رس با توجه به آزمایش‌ها و کارهای قبلی انجام شده در این زمینه، ۸۰۰ درجه سلسیوس و مدت زمان چهار ساعت انتخاب گردید [۲۳، ۲۴]. ترکیبات شیمیایی مواد خام با استفاده از روش شیمی تر مشخص شده است. مشخصات شیمیایی و نمودار XRD رس کلسینه شده در جدول ۲ و شکل ۲ آمده است.

جدول ۲ آنالیز شیمیایی خاک رس کلسینه شده / Table 2 Chemical analysis of calcined clay

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | Mgo  | SO <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | L.O.I* |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-----------------|------------------|-------------------|--------|
| ۷۵/۱۶            | ۱۶/۳۵                          | ۰/۸۸                           | ۱/۳۷ | ۰/۳۸ | ۰/۲۸            | ۱/۸              | ۱/۱               | ۳/۹    |

\* L.O.I: مربوط به پرت حرارتی کائولن در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس می باشد.

همان طور که در شکل ۳ مشاهده می‌گردد، در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس، الگوی پراش کائولن با از دست دادن آب صفحه هیدروکسیدی همراه با تغییراتی است. در این دما کائولینیت بی‌شکل (آمورف) می‌شود و الگوی پراش آن ناپدید می‌شود، همچنین کانی‌های کواتز آلفا به فرم کریستوبالیت در می‌آیند. پیک پراش در  $2\theta = 21.85^\circ$  (۱۰۱)،  $35.9^\circ$  (۲۰۰)،  $56.8^\circ$  (۲۲۰)،  $61.8^\circ$  (۳۰۲) مربوط به کانی کریستوبالیت (۰۰-۰۱۱-۰۶۹۵) می‌باشد. در طیف متاکائولن حذف پیک  $Al_2Si_2O_5(OH)$  (۰۱-۰۷۵-۱۵۹۳) مشاهده می‌گردد.



شکل ۳ نمودار XRD رس (-) و رس کلسینه شده (-)/(-) Fig 3 XRD diagram of clay (-) calcined clay (-)/(-)

مواد فعال‌ساز مورد استفاده در این تحقیق، سدیم هیدروکسید (جامد سفید رنگ به شکل گرانول ساخت شرکت مرک آلمان) و سدیم سیلیکات مایع می‌باشد. سدیم سیلیکات (جدول ۳) استفاده شده صنعتی و فاقد برگه مشخصات فنی بود. با توجه به نبود استاندارد

ایرانی مشخصی در مورد روش‌های آنالیز سدیم سیلیکات از استاندارد هندی IS 14212:1995 استفاده گردید. همچنین لازم به ذکر است که از آب مقطر به منظور تهیه محلول‌های قلیایی استفاده شده است.

جدول ۳ آنالیز شیمیایی سدیم سیلیکات مایع/ Table 3 Chemical analysis of liquid sodium silicate

| SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O(w%) | Na <sub>2</sub> O(w%) | SiO <sub>2</sub> (w%) |
|-------------------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| ۲/۳                                 | ۵۲/۷                 | ۱۴/۵                  | ۳۳/۵                  |

نرمه کلینکر (Dust) به عنوان مواد افزودنی در تهیه سیمان ژئوپلیمری استفاده شد. نرمه کلینکر ذرات عبوری از الک ۷۵۰ میکرون کلینکر هستند، که معمولاً در شرایط ناپایدار کوره در اطراف خروجی کوره یا در اطراف گریت کولر پخش می‌شوند (شکل ۴). نرمه کوره سیمان به عنوان جاذب و حجم دهنده عمل می‌کنند. نرمه کلینکر به دلیل داشتن کلسیم اکسید موثر است. در واقع، این نرمه‌ها دارای توانایی حذف آب آزاد با هیدراتاسیون CaO به Ca(OH)<sub>2</sub> هستند [۲۲]. آنالیز شیمیایی نرمه کلینکر برای تعیین درصد عناصر تشکیل دهنده مطابق با استاندارد ملی ایران ۱۶۹۲ (سیمان‌های هیدرولیکی-روش‌های آزمون شیمیایی اندازه‌گیری عناصر اصلی) انجام شد و نتایج آن در جدول ۴ برحسب درصد وزنی گزارش گردید.

جدول ۴ آنالیز شیمی نرمه کلینکر/ Table 4 Chemical analysis of Dust clinker

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | W% |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|----|
| ۲۱/۵۶            | ۷/۴۵                           | ۳/۵۲                           | ۶۴/۳۲ |    |



شکل ۴ نرمه کلینکر/ Fig 4 Dust clinker

نرمه کلینکر در آسیاب گلوله‌ای به ذرات ریزتر تبدیل شد. افزایش تعداد ذرات در واحد سطح باعث افزایش سرعت واکنش می‌شود. آنالیز غربالی بدست آمده بعد از آسیاب کردن در جدول ۵ برحسب درصد باقیمانده بر روی الک گزارش گردید.

Table 5 Sieve analysis of dust clinker/ جدول ۵ آنالیز غربالی نرمه کلینکر

| بلین (cm <sup>2</sup> /g) | درصد باقیمانده بر روی | درصد باقیمانده بر روی | درصد باقیمانده بر روی |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                           | الک ۹۰ میکرون         | الک ۶۳ میکرون         | الک ۴۵ میکرون         |
| ۳۷۴۰                      | ۶/۷                   | ۱۵/۷                  | ۲۵/۶                  |

## ۲-۲- طراحی آزمایش و نحوه ساخت خمیر سیمان ژئوپلیمری

نسبت مولی سیلیس به آلومینیوم مواد اولیه فاکتور بسیار تاثیرگذار در تعیین مقاومت فشاری ژئوپلیمرها می‌باشد و بیشترین مقاومت فشاری برای نمونه‌هایی با نسبت مولی حدود ۳ گزارش گردیده است [۲۵]. با توجه به جدول ۲ و مدول  $Si/Al=7/8$  متاکائولن، پیش‌بینی گردید، مقاومت‌های بدست آمده از خمیر ژئوپلیمری نه تنها نسبت به سیمان پرتلند که به عنوان نمونه شاهد در نظر گرفته شده است بسیار پایین‌تر خواهد بود، بلکه نسبت به کارهای قبلی که بر روی خمیر ژئوپلیمری حاصل از متاکائولن صورت گرفته بود نیز مقاومت کمتری حاصل گردد. لذا سعی گردید با بهینه کردن سایر فاکتورهای تاثیرگذار و انتخاب یک افزودنی مناسب، مقاومت فشاری خمیری ژئوپلیمری با نسبت  $Si/Al$  بالا را بهبود بخشید.

بعد از تعریف مسئله، پارامترهایی که باید مورد آزمایش قرار بگیرند، تعیین شدند و محدوده تغییرات آنها مشخص گردید. با توجه به کارهای قبلی که در این زمینه صورت پذیرفته است و بررسی مقالات گوناگون، سه فاکتور، مدول سیلیس محلول فعال‌کننده، نسبت آب به جامد و درصد افزودنی جهت بررسی انتخاب گردید. جهت بررسی دقیق‌تر برای هر فاکتور چهار سطح در نظر گرفته شد.

با توجه به جدول ۶، سه فاکتور و برای هر فاکتور چهار سطح تعیین گردید، مدل تاگوچی آرایه  $L_{16}$  را پیشنهاد داد و ۱۶ آزمایش طراحی شد.

Table 6 Controlled factors and different levels/ جدول ۶ فاکتورهای کنترل شده و سطوح مختلف

| پارامتر      | سطح  |      |      |      |
|--------------|------|------|------|------|
|              | ۱    | ۲    | ۳    | ۴    |
| Si/Na        | ۰    | ۰/۹  | ۱    | ۱/۱  |
| W/S          | ۰/۲۵ | ۰/۳۰ | ۰/۳۵ | ۰/۴۰ |
| درصد افزودنی | ۰    | ۵    | ۱۰   | ۱۵   |



'S/N را که نسبت هدف به اغتشاش می‌باشد، به عنوان متغیر پاسخ و در نرم افزار گزینه Larger is better برای این نسبت انتخاب شد. برای این طراحی آزمایش نیاز است که، هر آزمون حداقل سه مرتبه تکرار گردد. بنابراین، در مجموع ۴۸ آزمون ساخته شد.

## ۲-۲-۱- روش آزمون

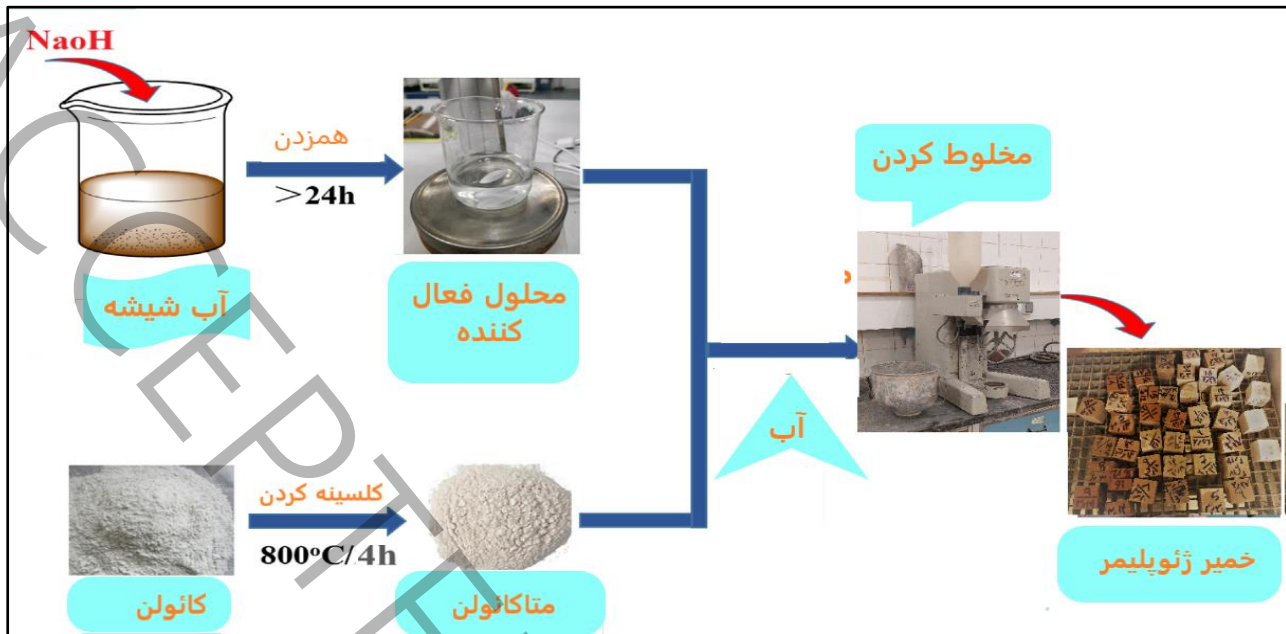
ابتدا مواد اولیه براساس محاسبات انجام شده وزن شد. با توجه به اندازه قالبی که برای کار انتخاب شده بود، مقدار ۲۰۰ گرم از ماده اولیه به عنوان مبنا مورد استفاده قرار گرفت. برای تهیه محلول فعال کننده برای مدول سیلیس صفر، سدیم هیدروکسید و آب اضافی محاسبه شده در بالن ژوژه ۵۰ میلی لیتری مخلوط شد. از آنجا که این واکنش به شدت گرمازا است، برای رسیدن دمای محلول به دمای محیط ۲۴ ساعت بالن ژوژه در دمای محیط قرار گرفت. برای مدول سیلیس غیر صفر، سدیم هیدروکسید با سدیم سیلیکات مایع در بشر ۴۰۰ میلی لیتری مخلوط شدند. سدیم هیدروکسید باید به صورت کامل در سدیم سیلیکات مایع حل گردد. بعد از ۲۴ ساعت قرار دادن ظرف واکنش در دمای محیط از آن برای ساخت خمیر ژئوپلیمری استفاده شد و آب اضافی به صورت جداگانه به خمیر اضافه شد.

پس از آماده کردن مواد جامد، محلول فعال کننده و آب اضافی مورد نیاز، همه مواد داخل کاسه مخلوط کن ریخته شد و به مدت سه دقیقه محتویات داخل کاسه مخلوط گردید. معمولاً زمان پیشنهاد شده برای مخلوط کردن خمیر ژئوپلیمری ۳ الی ۵ دقیقه است. خمیر ژئوپلیمری تهیه شده، جهت عمل آوری درون قالب ریخته شد. هنگام بستن قالب، قالب تمیز شده و با یک ماده درزگیر مناسب (معمولاً گریس) محل اتصال قالبها از بیرون آببندی شد. برای جلوگیری از چسبیدن خمیری ژئوپلیمری به بدنه قالب، سطوح داخلی قالب با یک لایه نازک از روغن پایه معدنی پوشانده شد. قالبهای آماده شده بر روی دستگاه تکه زن قرار گرفت. یکی از مراحل مهم در تهیه خمیر ژئوپلیمری خارج کردن حبابهای هوا از خمیر است، که با ایجاد تخلخل باعث افت مقاومت فشاری خمیر ژئوپلیمری می‌گردد. تخلخل در پلیمرهای تولید شده تاثیر قابل توجهی بر خواص مکانیکی، نفوذپذیری و دوام مواد ژئوپلیمری دارد.

پس از اتمام مرحله تراکم سطح قالب با کاردک صاف شد و قالب در کابین نم قرار گرفت. سعی شد که رطوبت و دما در طول آزمایش ثابت در نظر گرفته شود. دمای عمل آوری در حدود ۲۵ درجه سلسیوس و درصد رطوبت ۷۰ در نظر گرفته شد. قالبها به مدت ۲۴ ساعت در کابین نم قرار گرفتند و پس از طی شدن زمان مورد نیاز، قالبها باز شدند و آزمون مکعبی خمیر ژئوپلیمری برای ۲۷ روز درون کابین نم قرار گرفت. مراحل ساخت سیمان ژئوپلیمری به طور شماتیک در شکل ۵ نشان داده شده است.

---

۱. نسبت سیگنال به نویز (Signal to Noise Ratio) برابر با نسبت توان سیگنال به توان نویز موجود در آن سیگنال است که به اختصار به آن SNR می‌گویند. نسبت سیگنال به نویز معیاری برای بیان عملکرد بهینه سیستم پردازش سیگنال محسوب می‌شود.



شکل ۵ مراحل ساختن آزمون سیمان ژئوپلیمری به صورت شماتیک / Fig 6 The schematic steps of the synthesis of geopolymer cement sample

۲-۲-۲- نام گذاری آزمون

برای نام گذاری آزمون‌ها از عواملی نظیر نوع خاک، درصد افزودنی، مدول سیلیس فعال کننده و نسبت آب به جامد به صورت aMb-c استفاده گردید.

که a درصد افزودنی، M بیانگر نوع خاک بوده، b مدول سیلیس فعال کننده و c نیز بیانگر نسبت آب به جامد می‌باشد. به طور مثال 15M0.9-30 بیانگر آزمون‌ای است که با خاک رس کلسینه شده و درصد افزودنی ۱۵ و مدول سیلیس فعال کننده ۰/۹ و نسبت آب به جامد ۳۰/۰ ساخته شده است.

۳- نتایج آزمون

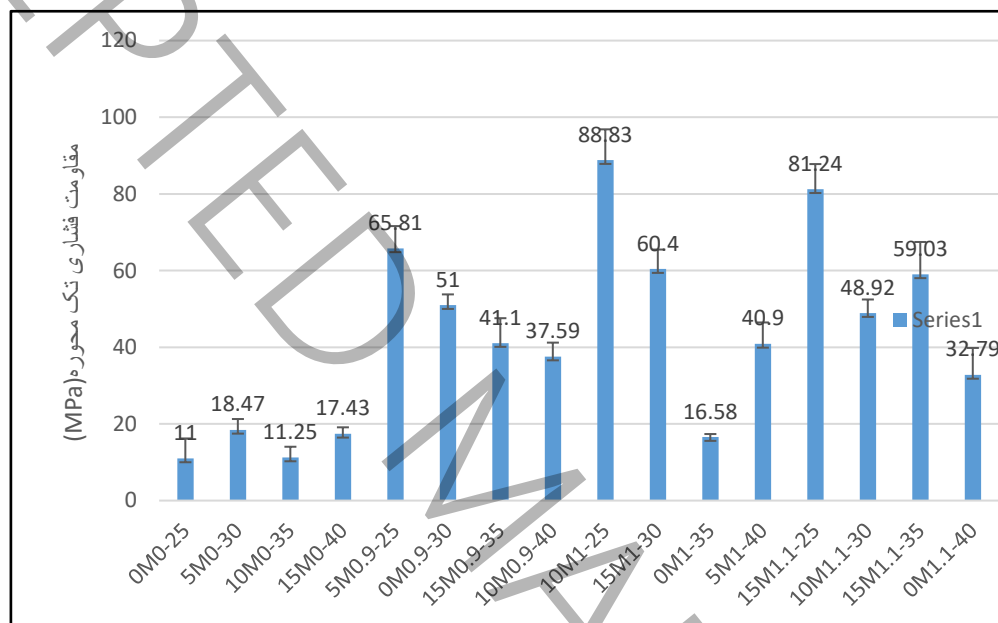
آزمون‌های ساخته شده بر اساس طراحی آزمایش را به مدت ۲۸ روز در کابین نم (دمای ۲۵ درجه سلسیوس و رطوبت ۷۰ درصد) قرار داده شد و سپس آزمایش مقاومت فشاری روی آزمون‌ها انجام شد. برای تمام آزمون‌ها شرایط یکسان محیطی اعمال شد. برای جمع‌آوری داده‌های تجربی مورد نیاز، از روش طراحی آزمایش به روش تاگوچی با بهره‌گیری از نرم افزار مینی‌ت‌ب<sup>۱</sup> استفاده شده است. تاگوچی برای حالت ترکیبی پارامترها و سطوح نشان داده شده در جدول ۷ آرایه متعامد  $L_{16}$  را پیشنهاد می‌کند. جدول ۷ ترتیب آزمایش‌ها و نحوه انتخاب هر پارامتر با سطوح آن را مشخص می‌کند. بنابراین آزمایشات مطابق این جدول طرح‌ریزی گردید.

آزمون ۱ مقاومت فشاری اندازه‌گیری شده آزمون در مرتبه اول هر آزمایش و آزمون ۲ و آزمون ۳ مقاومت فشاری اندازه‌گیری شده در تکرار همان ردیف آزمایش می‌باشد. نسبت هدف به اغتشاش، انحراف استاندارد و میانگین نتایج در جدول ۷ آورده شده است.

جدول ۷ آرایه متعامد مربوطه و نتایج/ Table 7 Corresponding orthogonal array and results

| ردیف | Si/Na | W/S  | افزودنی % | آزمون ۳ | آزمون ۲ | آزمون ۱ | نسبت هدف به اغتشاش | انحراف استاندارد | میانگین |
|------|-------|------|-----------|---------|---------|---------|--------------------|------------------|---------|
| ۱    | ۰     | ۰/۲۵ | ۰         | ۱۰/۱    | ۶/۳     | ۱۶/۶    | ۱۸/۹۰              | ۵/۲۱             | ۱۱/۰۰   |
| ۲    | ۰     | ۰/۳  | ۵         | ۲۰/۱۶   | ۱۵/۲۳   | ۲۰/۰۲   | ۲۵/۱۰              | ۲/۸۱             | ۱۸/۴۷   |
| ۳    | ۰     | ۰/۳۵ | ۱۰        | ۱۴/۲    | ۸/۶۴    | ۱۰/۹    | ۲۰/۴۹              | ۲/۸۰             | ۱۱/۲۵   |
| ۴    | ۰     | ۰/۴  | ۱۵        | ۱۶/۹۷   | ۱۹/۳    | ۱۶/۰۳   | ۲۴/۷۵              | ۱/۶۸             | ۱۷/۴۳   |
| ۵    | ۰/۹   | ۰/۲۵ | ۵         | ۵۹/۲۶   | ۷۰/۲۷   | ۶۷/۹    | ۳۶/۲۹              | ۵/۷۹             | ۶۵/۸۱   |
| ۶    | ۰/۹   | ۰/۳  | ۰         | ۵۳/۳۱   | ۴۷/۹    | ۵۱/۸    | ۳۴/۱۳              | ۲/۷۹             | ۵۱/۰۰   |
| ۷    | ۰/۹   | ۰/۳۵ | ۱۵        | ۳۴      | ۴۲/۶    | ۴۶/۷    | ۳۲/۰۴              | ۶/۴۸             | ۴۱/۱۰   |
| ۸    | ۰/۹   | ۰/۴  | ۱۰        | ۳۴/۳۶   | ۴۱/۵    | ۳۶/۹    | ۳۱/۴۲              | ۳/۶۲             | ۳۷/۵۹   |
| ۹    | ۱     | ۰/۲۵ | ۱۰        | ۹۷/۷    | ۸۶/۷    | ۸۲/۱    | ۳۸/۹۰              | ۸/۰۲             | ۸۸/۸۳   |
| ۱۰   | ۱     | ۰/۳  | ۱۵        | ۶۵/۵    | ۶۴/۱    | ۵۴/۶    | ۳۵/۵۶              | ۵/۰۹             | ۶۰/۴۰   |
| ۱۱   | ۱     | ۰/۳۵ | ۰         | ۱۶/۳۸   | ۱۵/۹۳   | ۱۷/۴۴   | ۲۴/۳۷              | ۰/۷۸             | ۱۶/۵۸   |
| ۱۲   | ۱     | ۰/۴  | ۵         | ۴۰/۴    | ۳۵/۶    | ۴۶/۷    | ۳۲/۰۸              | ۵/۵۷             | ۴۰/۹۰   |
| ۱۳   | ۱/۱   | ۰/۲۵ | ۱۵        | ۷۷/۶۳   | ۸۸/۸    | ۷۷/۳    | ۳۸/۱۴              | ۶/۵۵             | ۸۱/۲۴   |
| ۱۴   | ۱/۱   | ۰/۳  | ۱۰        | ۵۲/۸۶   | ۴۶      | ۴۷/۹    | ۳۳/۷۵              | ۳/۵۴             | ۴۸/۹۲   |
| ۱۵   | ۱/۱   | ۰/۳۵ | ۵         | ۵۰      | ۶۶/۷    | ۶۰/۴    | ۳۵/۲۳              | ۸/۴۳             | ۵۹/۰۳   |
| ۱۶   | ۱/۱   | ۰/۴  | ۰         | ۲۵/۲۸   | ۳۳/۹    | ۳۹/۲    | ۲۹/۸۸              | ۷/۰۳             | ۳۲/۷۹   |

شکل ۶ نمودار ستونی میانگین و انحراف استاندارد برای سه بار تکرار هر آزمایش بر حسب مقاومت فشاری می‌باشد. طبق شکل ذیل بیشترین و کمترین مقاومت به ترتیب مربوط به نمونه 10M1-25 و 0M0-25 است. کمترین مقاومت مربوط به نمونه‌هایی است که در محلول فعال کننده از سدیم سیلیکات استفاده نشده است و مدول سیلیس صفر داشتند. همچنین مشاهده می‌شود که در مدول‌های سیلیس یکسان، بیشترین مقاومت مربوط به نمونه‌هایی با کمترین مقدار آب است. با توجه به این که همواره بالاترین مقدار نسبت هدف به اغتشاش مطلوب است، بنابراین، بهترین نتیجه حاصل از آزمایش مربوط به نمونه 15M1.1-25 می‌باشد.



شکل ۶ نمودار ستونی مقاومت فشاری نمونه‌های ژئوپلیمری بر حسب مگاپاسکال / Fig 6 Column chart of compressive strength of geopolymer samples in MPa

### ۳-۱- تعیین شرایط بهینه

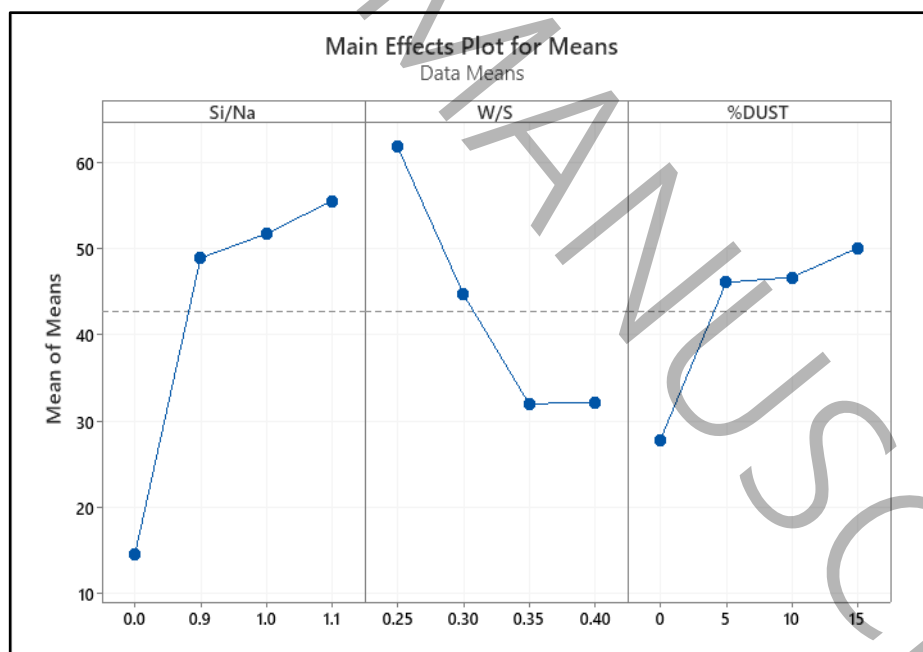
مقادیر نسبت هدف به اغتشاش هر آزمایش در جدول ۷ آورده شده است. نرم‌افزار، میانگین مقدار نسبت هدف به اغتشاش هر سطح از هر پارامتر ورودی را محاسبه نموده و آن را به صورت نموداری که در شکل ۸ نشان داده شده، ارائه کرده است. همان‌طور که ذکر گردید، همواره بالاترین مقادیر نسبت هدف به اغتشاش، مطلوب می‌باشد. بر این اساس، می‌توان سطوح و شرایط بهینه را برای هر یک از عوامل ورودی تعیین کرد. نتایج این تحلیل نشان می‌دهد مقدار بهینه برای فاکتور مدول سیلیس محلول فعال کننده سطح چهار (Si/Na= ۱/۱)، برای فاکتور نسبت آب به جامد سطح یک (W/S= ۰/۲۵) و برای درصد وزنی افزودنی سطح چهار (Dust= ۱۵%) است.

طراحی آزمایش به روش تاگوچی می‌تواند با بکارگیری سطوح بهینه، نتایج آزمون را پیش‌بینی کند. نتایج بهینه پیش‌بینی شده از طریق تاگوچی با نتایج حاصل از آزمون با شرایط بهینه در جدول ۸ آمده است.

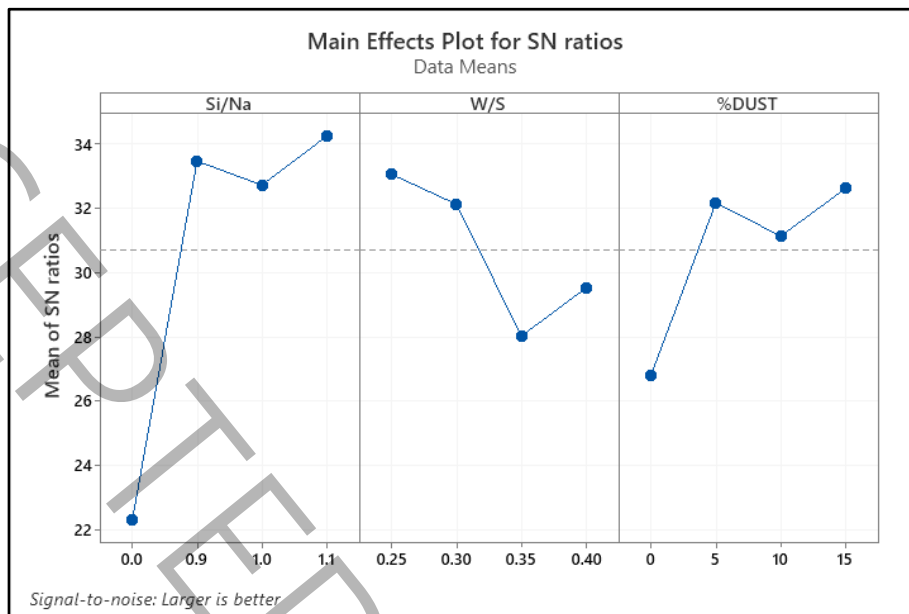
جدول ۸ مقایسه نتایج بهینه پیش‌بینی شده با نتایج آزمون انجام گرفته در شرایط بهینه / Comparison between the predicted optimal results and the result of the test performed under optimal conditions

| نمونه        | نسبت هدف به |      |              |        |         |                  |
|--------------|-------------|------|--------------|--------|---------|------------------|
|              | Si/Na       | W/S  | درصد افزودنی | اغتشاش | میانگین | انحراف استاندارد |
| پیش‌بینی شده | ۱/۱         | ۰/۲۵ | ۱۵           | ۳۸/۵۳  | ۸۱/۹۸   | ۸/۲              |
| 1.1M15-25    | ۱/۱         | ۰/۲۵ | ۱۵           | ۳۸/۱۴  | ۸۱/۲۴   | ۶/۵۵             |

بر اساس طراحی آزمایش به روش تاگوچی در شکل ۷ نمودار میانگین میانگین‌ها برای سه فاکتور در سطوح مختلف و در شکل ۸ نمودار میانگین نسبت هدف به اغتشاش برای هر فاکتور با چهار سطح مشخص شد.



شکل ۷ نمودار میانگین میانگین‌ها / The plot mean of means

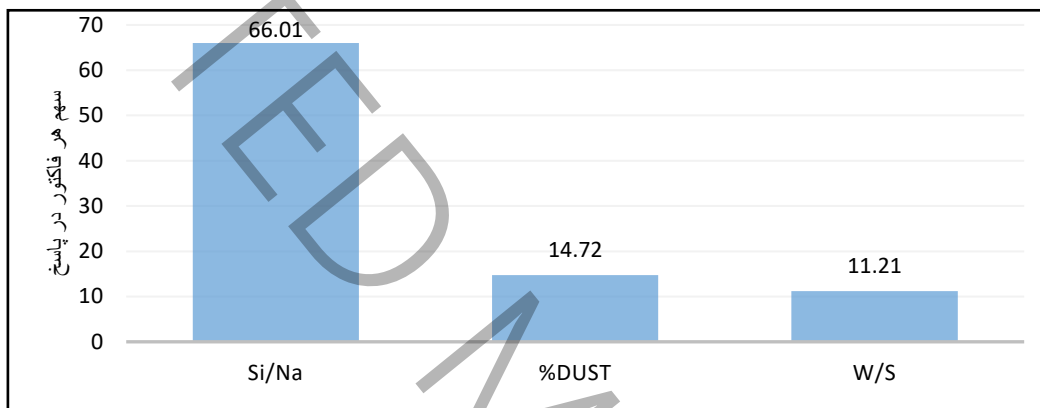


شکل ۸ نمودار میانگین هدف به اغتشاش / Fig 8 The plot of the mean of the SN ratio

جدول ۹، جدول پاسخ برای SNR است، که با محاسبه دلتا (اختلاف بالاترین نسبت هدف به اغتشاش از کمترین نسبت هدف به اغتشاش مربوط به هر فاکتور) و رتبه بندی بر این اساس، فاکتوری که بیشترین تاثیر را بر پاسخ آزمایش دارد، مشخص می‌سازد. طبق این جدول مدول سیلیس بیشترین تاثیر را در فاکتور پاسخ دارد و بعد از آن به ترتیب درصد وزنی نرمه کلینکر و نسبت آب به جامد قرار دارد. در شکل ۹، سهم هر کدام از پارامترها در فاکتور پاسخ نشان داده شده است. همان‌طور که در ابتدا بیان شد نسبت Si/Al فاکتور بسیار مهم در مقاومت خمیر ژئوپلیمری می‌باشد همان‌گونه که در شکل ۹ مشاهده می‌شود سهم این فاکتور بسیار بیشتر از دو فاکتور دیگر می‌باشد، که منطبق با جدول ۹ می‌باشد و فاکتور درصد افزودنی و نسبت آب به چسباننده خشک تقریباً به یک مقدار در پاسخ نهایی مشارکت داشتند.

جدول ۹ پاسخ نسبت هدف به اغتشاش / Response SN ratio Table 9

| سطح   | Si/Na | W/S   | %DUST |
|-------|-------|-------|-------|
| ۱     | ۲۲/۳۱ | ۳۳/۰۶ | ۲۶/۸۲ |
| ۲     | ۳۳/۴۷ | ۳۲/۱۳ | ۳۲/۱۸ |
| ۳     | ۳۲/۷۳ | ۲۸/۰۴ | ۳۱/۱۴ |
| ۴     | ۳۴/۲۵ | ۲۹/۵۳ | ۳۲/۶۲ |
| Delta | ۱۱/۹۴ | ۵/۰۲  | ۵/۸۰  |
| Rank  | ۱     | ۳     | ۲     |



شکل ۹ سهم هر فاکتور در پاسخ / Fig 9 The contribution of each factor to the response

### ۳-۳- مدل ریگرسیون<sup>۱</sup>

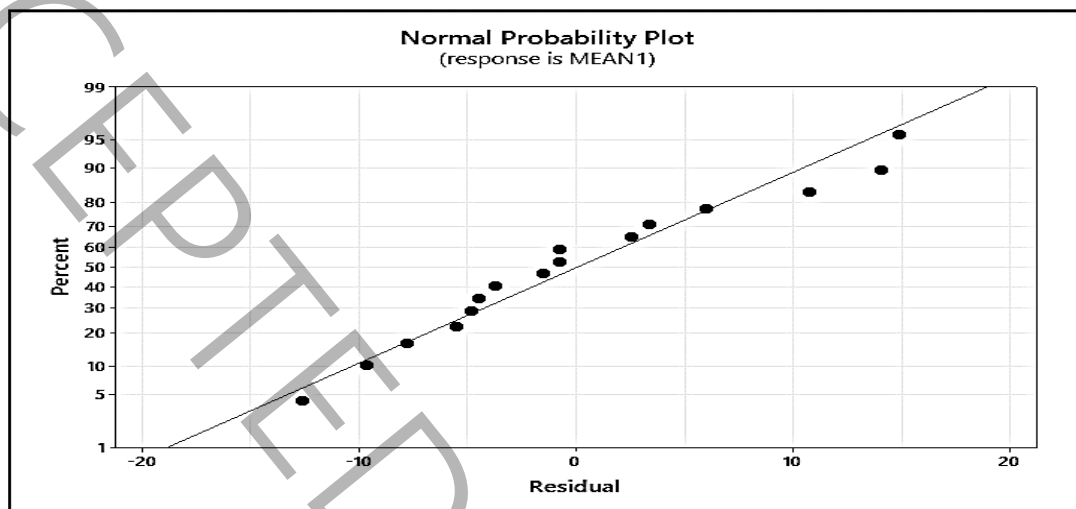
معادله ۱، ضرایب مدل ریگرسیون وزن و تاثیرگذاری هر سطح در مقدار نسبت هدف به اغتشاش را نشان می‌دهد. مطابق این معادله مدول سیلیس ۱/۱ در سطح ۰/۲۵ با ضریب ۳/۵۶+ نشان می‌دهد بیشترین تاثیر مثبت در SNR داشته است و Si/Na-0.0 با ضریب ۸/۳۸- در کاهش SNR دارای بیشترین تاثیر است.

$$SNR = 30.692 - 8.38Si/Na_{0.0} + 2.78Si/Na_{0.9} + 2.04Si/Na_{1.0} + 3.56Si/Na_{1.1} + 2.37W/S_{0.25} + 1.44W/S_{0.30} - 2.65W/S_{0.35} - 1.16W/S_{0.40} - 3.87%DUST_0 + 1.49%DUST_5 + 0.45%DUST_{10} + 1.93%DUST_{15}$$

(۱)

#### 1. Regression

در شکل ۱۰، نمودار توزیع نرمال دقت سطح آمده است، با توجه به اینکه نقاط برازش شده به صورت تصادفی و نزدیک به خط مایل پراکنده شده‌اند، می‌توان به نرمال بودن توزیع داده‌ها پی‌برد.



شکل ۱۰ نمودار توزیع نرمال / Fig 10 Normal distribution chart

### ۳-۴- نمودار برهم‌کنش ۱

در شکل ۱۱، به بررسی برهم‌کنش بین سطوح مختلف فاکتورها پرداخته شده است. در برهم‌کنش دو فاکتور مدول سیلیس و نسبت آب به جامد، مدول سیلیس صفر کمترین برهم‌کنش را دارد و بیشترین برهم‌کنش مربوط به مدل سیلیس ۱ می‌باشد.

در برهم‌کنش بین دو فاکتور مدول سیلیس و درصد نرمه کلینکر، درصد نرمه صفر کمترین برهم‌کنش را از خود نشان می‌دهد و درصد نرمه ۱۵، بیشترین برهم‌کنش را دارا است. در برهم‌کنش بین دو فاکتور نسبت آب به جامد و درصد نرمه کلینکر، مقدار  $W/S = 0.25$  بیشترین برهم‌کنش را با سطوح مختلف درصد نرمه کلینکر از خود نشان می‌دهد.



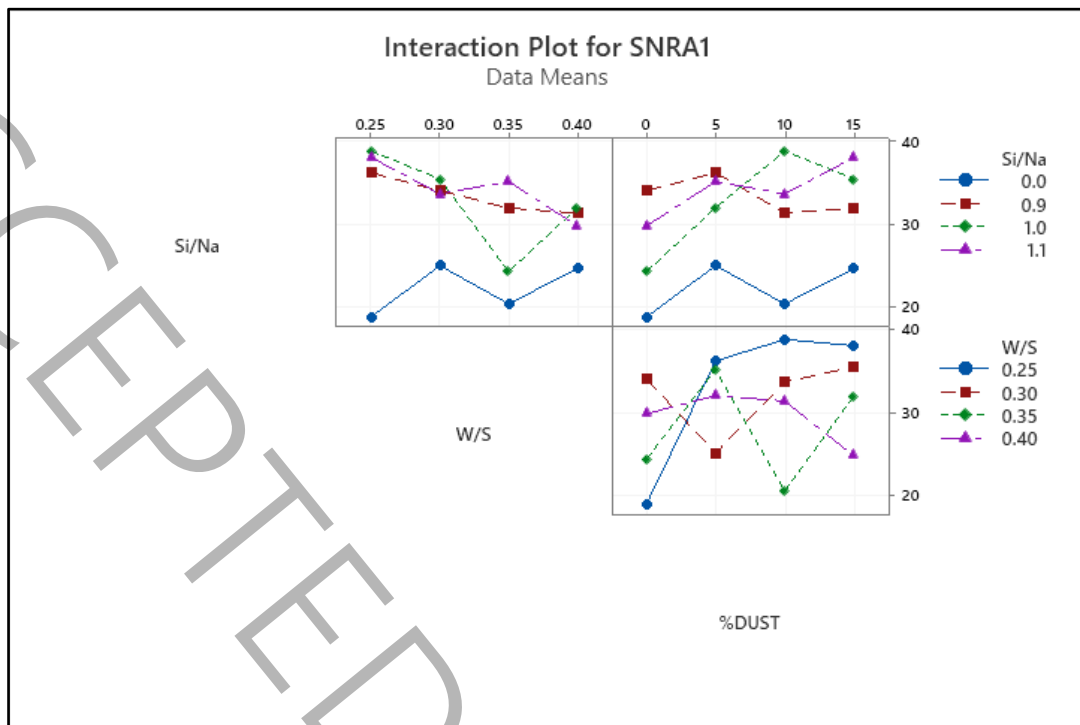


Fig 11 Interaction plot / شکل ۱۱ نمودار برهمکنش

#### ۳-۵- تاثیر مدول سیلیس بر مقاومت فشاری

قلیائیت بیشتر محلول فعال کننده در موادی با نسبت Si/Al بالا الزاما منجر به تشکیل خمیر ژئوپلیمری با مقاومت بالاتر نمی‌گردد. در نمونه‌ها که داری افزودنی نرمه کلینکر هستند، از آنجا که فرایند ژئوپلیمر شدن سریعتر از هیدراتاسیون مواد معدنی می‌باشد، با کاهش محتوای قلیایی خمیر ژئوپلیمری و در نتیجه کاهش سرعت فرایند ژئوپلیمریزاسیون امکان رقابت فرآیندهای هیدراتاسیون فراهم گردیده و تشکیل محصولات حاصل از این فرایند C-S-H افزایش می‌یابد. این موضوع می‌تواند باعث افزایش مقاومت خمیرهای کامپوزیت ژئوپلیمری گردد. این نتیجه همچنین نشان می‌دهد، که در کنار هم بودن هر دو ژل ژئوپلیمری و ژل C-S-H منجر به خواص مکانیکی

رضایت بخش ماتریس های سنتز شده در قلیائیت های کم می شود ( شکل ۱۲). به نظر می رسد ژل ژئوپلیمری محصول غالب تشکیل شده در قلیائیت های بالا باشد و کلسیم نقش کمتری در تأثیر گذاری بر ماهیت محصول نهایی داشته باشد.

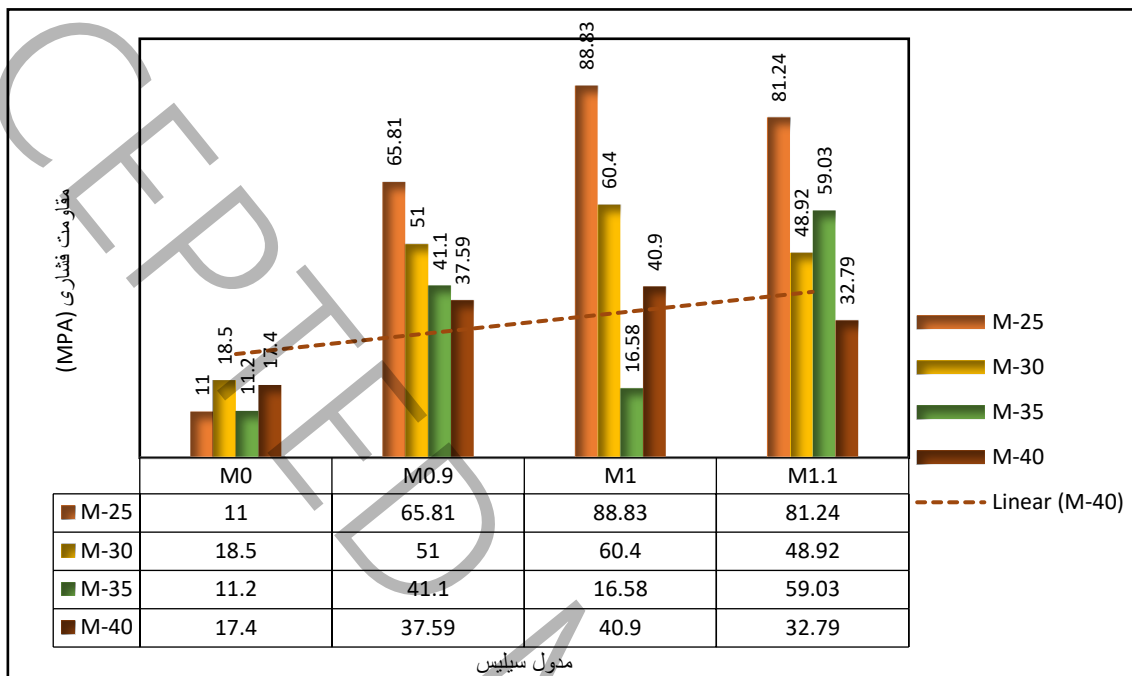


Fig 12 Column diagram of the influence of the / مقاومت فشاری بر مقاومت فشاری / سیلیس مدول فعال کننده بر مقاومت فشاری / silica modulus of the activating solution on the compressive strength

### ۳-۶- تأثیر نسبت آب به جامد بر مقاومت فشاری

در واکنش ژئوپلیمریزاسیون آب در ابتدا واکنش مصرف و در انتهای واکنش ژئوپلیمریزاسیون تولید می گردد. در واقع آب بستر لازم برای حضور مؤثرتر فعال کننده و یونیزاسیون  $Na_2O$  و توزیع بهتر یون  $Na^+$  و همچنین انحلال آلومینیوم سیلیکات ها در محلول قلیایی را فراهم می آورد. از طرف دیگر در واکنش هیدراتاسیون که مربوط به افزودنی می باشد، آب مصرف می شود. بنابراین می تواند آب اضافی را جذب کند. مقدار بهینه این نسبت ۰/۲۵ است. کاهش این نسبت کارپذیری خمیر ژئوپلیمر را کاهش می دهد و افزایش آن باعث تاخیر در فرایند پلیمریزاسیون می گردد. صرف نظر از ماده مورد استفاده، نسبت W/S بالا با افزایش فاصله بین ذرات و به حداقل رساندن برهمکنش ذرات، سطح مشترک ذرات را در ماتریس ژئوپلیمر کاهش می دهد و در نتیجه باعث بهبود کارپذیری مخلوط ژئوپلیمر می شود (شکل ۱۳).

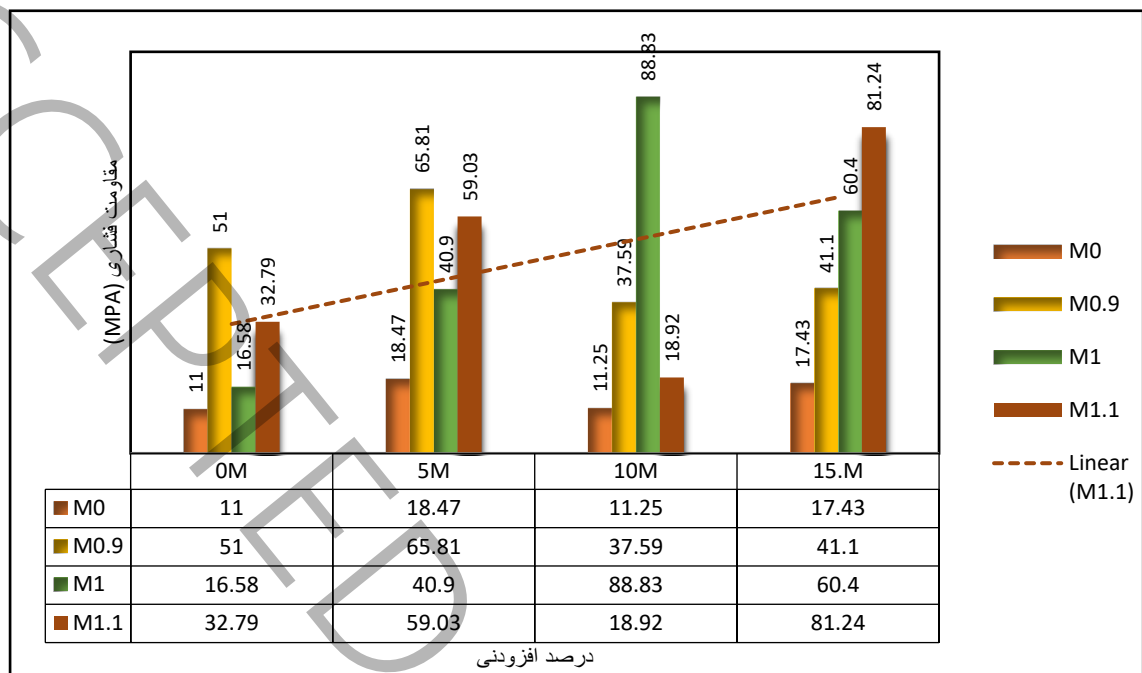


Fig 13 Bar graph of the effect of water to solid ratio on compressive strength / شکل ۱۳ نمودار ستونی تاثیر نسبت آب به جامد بر مقاومت فشاری

### ۷-۳- تاثیر افزودنی بر مقاومت فشاری

ادغام نرمه کلینکر به دلیل تشکیل ژل اضافی C-S-H و C-A-S-H استحکام مخلوطهای ژئوپلیمر، اصلاح ریزساختار و کاهش منافذ خمیرهای ژئوپلیمر را افزایش می‌دهد. استحکام فشاری نسبتاً بالایی را می‌توان با جایگزینی ۱۵ درصد وزنی نرمه کلینکر به دست آورد. در ژئوپلیمرها همواره مقداری باقیمانده مواد خام واکنش نداده وجود دارد، این مواد خام واکنش نداده خاصیت پوزولانی دارند، که می‌توانند با کلسیم هیدروکسید حاصل از واکنش هیدراتاسیون نرمه کلینکر واکنش داده و هیدرات‌های سیلیکات کلسیم ایجاد کنند که خاصیت سیمانی دارد (شکل ۱۴). استفاده از نرمه کلینکر برای جایگزینی جزئی متاکاتولن منجر به کاهش زمان گیرش به دلیل افزایش محتوای کلسیم می‌شود، که گیرش و سخت شدن خمیرهای ژئوپلیمر را تسریع می‌کند.

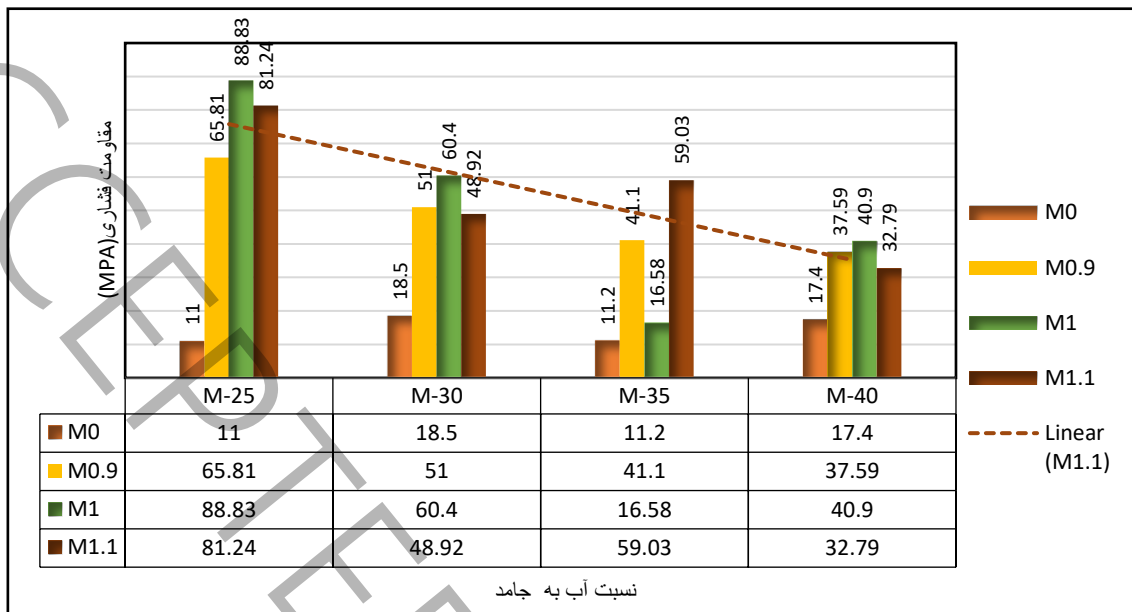


Fig 14 Bar graph of the effect of additive percentage on / شکل ۱۴ نمودار ستونی تاثیر درصد افزودنی بر مقاومت فشاری compressive strength

### ۳-۸- الگو پراش اشعه ایکس ژئوپلیمر

ژل های ژئوپلیمری به دلیل ماهیت آمورف خود، ساختار اتمی مرتب ندارند و الگوی پراش پرتو ایکس آنها معمولاً به جای قله های متمایز یک پراش گسترده پهن دارد. پراش پهن مشاهده شده در  $2\theta = 20-30^\circ$  طیف XRD، معمولاً الگوهای مشخصه ژل های ژئوپلیمری در نظر گرفته می شود (شکل ۱۵). در تمام نمونه های ژئوپلیمر، پیک های XRD مشخصه ژل ژئوپلیمر مشاهده می شود. اگر چه موقعیت و شدت پراش ها به مواد خام و فعال کننده قلیایی وابسته است.

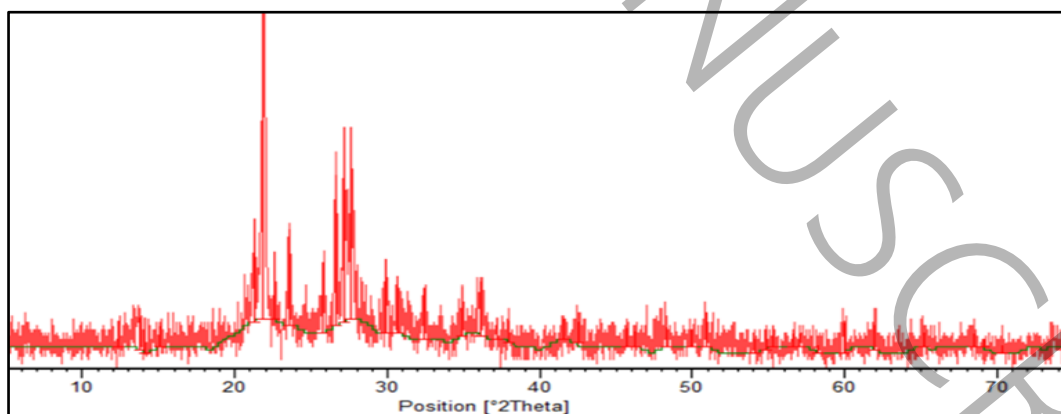
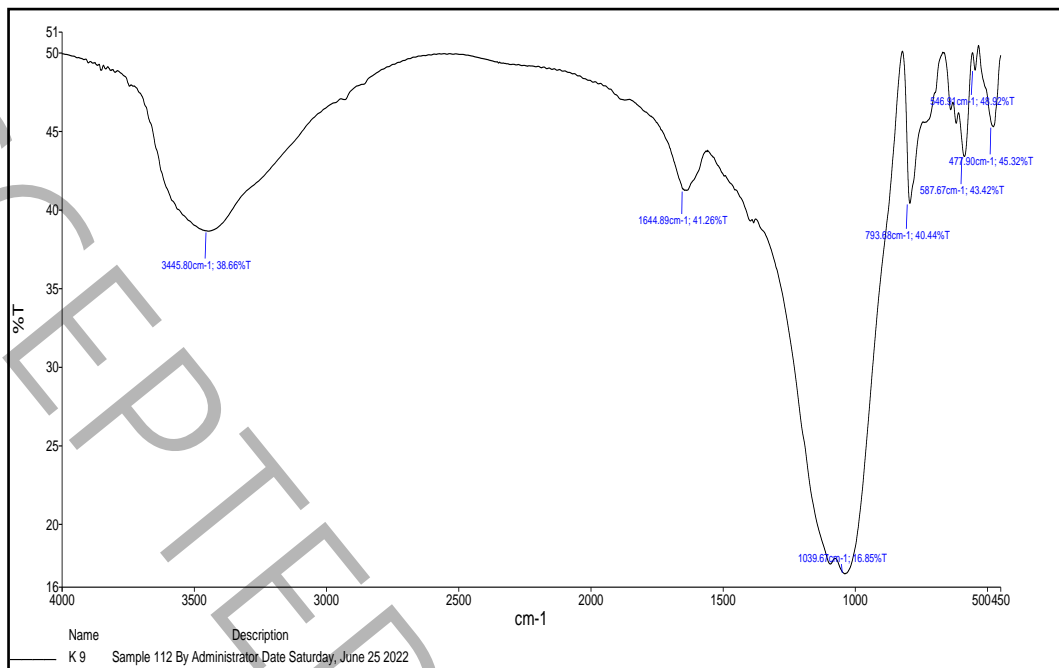


Fig 15 XRD diffraction pattern of sample 0M1-35/0M1-35 . شکل ۱۵ الگوی پراش XRD . آزمون 0M1-35/0M1-35

در شکل ۱۶ طیف FT-IR نمونه 1M10-25 مشاهده می‌شود. باند ارتعاشی در ناحیه  $1039\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات غیر متقارن پیوندهای Si-O-Si و Si-O-Al از چهار وجهی TO4 (Si یا Al) اختصاص داده شده است. این منطقه به عنوان منطقه اصلی ماتریس آلومینوسیلیکات شناخته می‌شود، که واکنش بین مواد خام و محلول قلیایی را نشان می‌دهد و منجر به ژئوپلیمریزاسیون (فاز ژل آلومینوسیلیکات آمورف) می‌شود [۲۶]. تمام نوارها در محدوده  $1000\text{ cm}^{-1}$  به عنوان منطقه اصلی و اثر انگشت پلیمرهای معدنی شناخته می‌شوند که درجه ژئوپلیمریزاسیون را مشخص می‌کند و میزان پلی سیال شدن و ترکیب آلومینیوم را نشان می‌دهد [۲۰]. نوارهای ارتعاشی در  $793\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی متقارن Si-O-Si، اختصاص داده شده است. نوارهایی که در محدوده  $546-587\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شوند، مربوط به ارتعاشات Al-O-Si می‌باشد [۲۷]. در جدول ۱۰ فرکانس‌های ارتعاشی طیف مادون قرمز خمیر ژئوپلیمر نشان داده شده است.

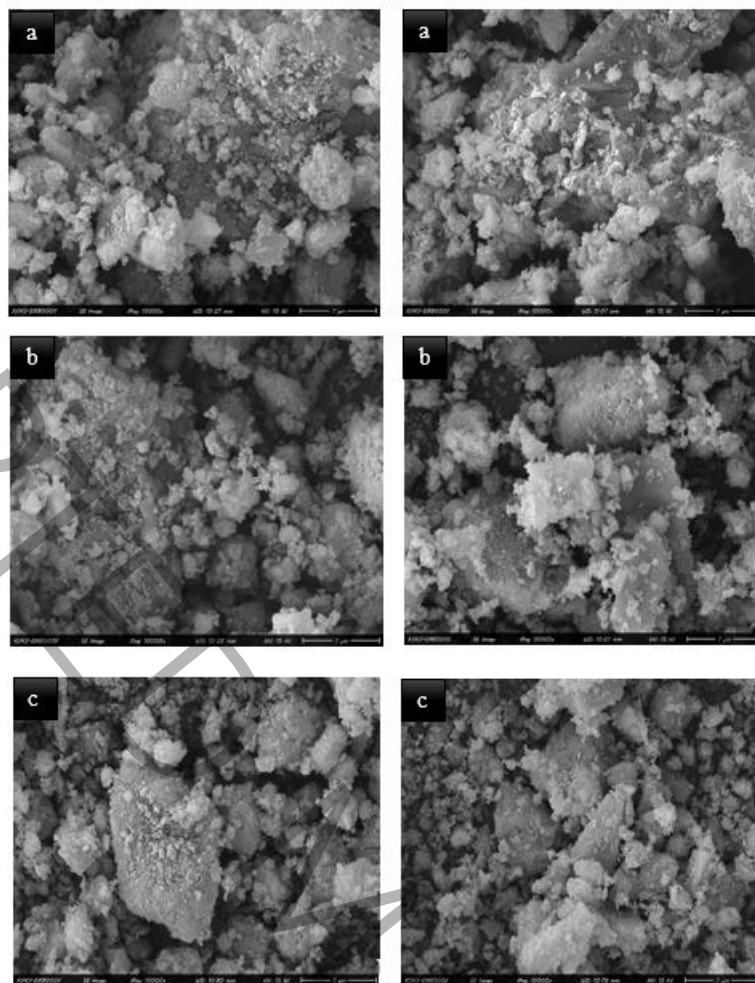
جدول ۱۰ فرکانس‌های ارتعاشی طیف مادون قرمز خمیر ژئوپلیمر of vibrational frequencies of the infrared spectrum of geopolymer paste

| مشخصات باند                            | جذب                                  |
|--|--------------------------------------|
| $3600-3400\text{ cm}^{-1}$             | (ارتعاشات کششی) -OH                  |
| $1658-1655\text{ cm}^{-1}$             | (ارتعاشات خمشی) -HOH                 |
| $1459, 1448, 1406-1402\text{ cm}^{-1}$ | (ارتعاشات کششی) -C-O                 |
| $1049-1028\text{ cm}^{-1}$ (باند اصلی) | (ارتعاشات کششی نامتقارن) Si-O-Si, Al |
| $796-782\text{ cm}^{-1}$               | (ارتعاشات کششی) Si-O-Si              |
| $726\text{ cm}^{-1}$                   | (ارتعاشات کششی متقارن) Si-O-Si, Al   |
| $462-441\text{ cm}^{-1}$               | (ارتعاش خمشی) -Si-O                  |



شکل ۱۶ طیف FT-IR آزمون 1M10-25 / 1M10-25

۳-۱۰- بررسی ریز ساختار ترکیبات با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (FESEM) میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی یکی از روش‌های تصویربرداری بر مبنای پرتوهای الکترونی می‌باشد. برای ارزیابی کیفی تشکیل ژل‌های ژئوپلیمر از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. ساختارهای پیوسته و ژل مانند در تصاویر FESEM نمونه‌های ژئوپلیمری به عنوان ژل ژئوپلیمر تأیید شده است (شکل ۱۷). در تصاویر SEM مربوط به آزمون‌های حاوی افزودنی علاوه بر ذرات واکنش نداده و ذرات ژئوپلیمری، ادغام نرمه کلینگر منجر به تشکیل C-S-H و C-A-S-H اضافی شده است. که محصولات حاصل از فرآیند هیدراتاسیون نرمه کلینگر با محصولات ژئوپلیمری در کنار هم منجر به افزایش کلی در استحکام محصولات ژئوپلیمری می‌شوند.



شکل ۱۷ تصاویر FESEM مربوط به سیمان ژئوپلیمری تهیه شده آزمونه‌های: (a) 15M1-30 (b) 0M1-35 (c) 5M-40  
 Fig 17 The FESEM/ 5M1-40 (c) 0M1-35 (b) 15M1-30 (a) images related to geopolymer samples were prepared

#### ۴- نتیجه گیری

با توجه به این که ماده اولیه مورد استفاده در این تحقیق دارای مدول Si/Al بالا می‌باشد، بنابراین انتظار می‌رفت که ژئوپلیمر حاصل مقاومت‌های پایینی را از خود نشان دهد. ولی بر طبق نتایج حاصل، مقاومت‌های بدست آمده در مقایسه با مقالات و کارهای پژوهشی مشابه، بسیار بالاتر بود. در مدول  $Si/Na = 0$  کمترین مقاومت‌ها مشاهده گردید، که به اهمیت نقش سدیم سیلیکات محلول در تهیه ژئوپلیمر بر پایه متاکائولن می‌توان پی‌برد. می‌توان با مخلوط کردن سیمان‌های ژئوپلیمری با افزودنی‌های سیمانی از خواص هر دو سیمان توأم استفاده نمود.

با توجه به این که خمیر 10M1-25 بالاترین میانگین مقاومتی را داشت، با رعایت تناسب، ملات آن را با استفاده از ماسه استاندارد (استاندارد ISIRI-4030) ساخته شد. مقاومت‌های ملات سیمان ژئوپلیمری و سیمان پرتلند ۵۲۵-۱ در جدول ۱۱ مشاهده می‌شود.

جدول ۱۱ مقایسه مقاومت فشاری و خمشی سیمان ژئوپلیمری و سیمان پرتلند ۵۲۵-۱  
bending strength of geopolymer cement and Portland cement 525-1

| مقاومت ۲۸ روز (Mpa) |      | مقاومت ۷ روز (Mpa) |      | مقاومت ۲ روز (Mpa) |      |                 |
|---------------------|------|--------------------|------|--------------------|------|-----------------|
| فشاری               | خمشی | فشاری              | خمشی | فشاری              | خمشی |                 |
| ۷/۲                 | ۵۲/۷ | ۵/۷                | ۳۹/۹ | ۴/۳                | ۲۷/۲ | سیمان ۵۲۵-۱     |
| ۱۰/۳۳               | ۵۶/۴ | ۷/۲                | ۴۴   | ۵/۱                | ۳۰/۵ | سیمان ژئوپلیمری |

نکته مهم دیگر، همواره از نقاط ضعف سیمان‌های پرتلند معمولی است مقاومت خمشی پایین این سیمان‌ها است، که معمولاً با مسلح کردن بتن با میلگرد سعی در جبران این نقیصه می‌کنند. همانطور که در جدول ۱۱ مشاهده می‌گردد، سیمان‌های ژئوپلیمری به دلیل تشکیل زنجیره‌های ژئوپلیمری مقاومت خمشی قابل قبولی نسبت به سیمان‌های پرتلند معمولی از خود نشان می‌دهند.



# Optimizing the mechanical properties of geopolymer paste containing calcined clay and Dust clinker by Taguchi method

Abouzar jalalkamali <sup>a</sup>,Alireza rezvani<sup>b1</sup>, Sania sahel<sup>c</sup>

a.Student, Faculty of Basic Sciences, University of Sistan and Baluchistan

b.Professor, Faculty of Basic Sciences, University of Sistan and Baluchistan,

c. Instructor, Faculty of Basic Sciences, University of Sistan and Buchestan,

## Abstract

Geopolymer cement is a new and innovative material in the construction industry, with high performance and optimal efficiency, which is environmentally compatible with the use of pozzolans and aluminosilicate wastes, and can be used as an alternative to the emission of pollution in the production of Portland cement for the production of ordinary concrete. This research is about the synthesis of geopolymeric cement based on calcined clay in the Bedstar region of Khash city and improving its mechanical strength by adding dust clinker to cement rotary kilns. The experiments were designed using the Taguchi method. Taguchi proposed an L16 array model and 16 experiments were designed. The Al/Na ratio was considered equal to one. Different levels of silica modulus of the activating solution (0, 0.9, 1 and 1.1), percentage of dust clinker addition (0, 5, 10 and 15) and water-to-solid ratio (0.25, 0.3, 0.35 and 0.4) were investigated as the influencing factor and the resistance in 28 days of the samples was selected as the response factor. The samples were kept at a temperature of 23°C and a humidity of 70% in a humid cabin. The results show that with an optimum silica modulus factor of 1.1, water-to-solid ratio factor of 0.25 and additive percentage factor of 15%, an average compressive strength of 24.81 MPa can be achieved.

## Keywords

Synthesis of geopolymer, calcined clay, Dust clinker, Taguchi, green cement.

## Reference

[1] M. Zhang, Geopolymer, Next Generation Sustainable Cementitious Material – Synthesis, Characterization and Modeling, in, 2015.

---

1 . Alireza rezvani: ali@hamoon.usb.ac.ir

- [2] C.A. Hendriks, E. Worrell, D. De Jager, K. Blok, P. Riemer, Emission reduction of greenhouse gases from the cement industry, in: Proceedings of the fourth international conference on greenhouse gas control technologies, IEA GHG R&D Programme Interlaken Austria, 1998, pp. 939-944.
- [3] P. Zhang, Y. Zheng, K. Wang, J. Zhang, A review on properties of fresh and hardened geopolymer mortar, *Composites Part B: Engineering*, 152 (2018) 79-95.
- [4] G. Huseien, J. Mirza, M. Ismail, Theory of geopolymer synthesis, *Theory and Applications of Geopolymer in Civil Engineering Construction*, (2016).
- [5] e.a. Sperham A., Introduction to synthesise method of Geopolymer concrete and corresponding properties, *Journal of Iranian Ceramic Society*, 16(4) (2021) 13-24.(In persian)
- [6] J. Davidovits, Geopolymers: inorganic polymeric new materials, *Journal of Thermal Analysis and calorimetry*, 37(8) (1991) 1633-1656.
- [7] J. Davidovits, *Geopolymer chemistry and applications*, Geopolymer Institute, 2008.
- [8] H. Alanazi, M. Yang, D. Zhang, Z.J. Gao, Bond strength of PCC pavement repairs using metakaolin-based geopolymer mortar, *Cement and Concrete Composites*, 65 (2016) 75-82.
- [9] H.M. Giasuddin, J.G. Sanjayan, P. Ranjith, Strength of geopolymer cured in saline water in ambient conditions, *Fuel*, 107 (2013) 34-39.
- [10] J.E. Oh, P.J. Monteiro, S.S. Jun, S. Choi, S.M. Clark, The evolution of strength and crystalline phases for alkali-activated ground blast furnace slag and fly ash-based geopolymers, *Cement and Concrete Research*, 40(2) (2010) 189-196.
- [11] J. Davidovits, Properties of geopolymer cements, in: *First international conference on alkaline cements and concretes*, 1994, pp. 131-149.
- [12] J. He, J. Zhang, Y. Yu, G. Zhang, The strength and microstructure of two geopolymers derived from metakaolin and red mud-fly ash admixture: A comparative study, *Construction and building materials*, 30 (2012) 80-91.
- [13] R. Snellings, G. Mertens, J. Elsen, Supplementary cementitious materials, *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 74(1) (2012) 211-278.
- [14] A. Palomo, M.T. Blanco-Varela, M. Granizo, F. Puertas, T. Vazquez, M. Grutzeck, Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin, *Cement and Concrete research*, 29(7) (1999) 997-1004.

- [15] E. Badogiannis, G. Kakali, S. Tsvilis, Metakaolin as supplementary cementitious material: optimization of kaolin to metakaolin conversion, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 81(2) (2005) 457-462.
- [16] J. Rocha, J.M. Adams, J. Klinowski, The rehydration of metakaolinite to kaolinite: evidence from solid-state NMR and cognate techniques, *Journal of Solid State Chemistry*, 89(2) (1990) 260-274.
- [17] J. Davidovits, Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation process, in, Google Patents, 1984.
- [18] Y.-M. Liew, C.-Y. Heah, H. Kamarudin, Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review, *Progress in Materials Science*, 83 (2016) 595-629.
- [19] Z. Yunsheng, S. Wei, L. Zongjin, Composition design and microstructural characterization of calcined kaolin-based geopolymer cement, *Applied Clay Science*, 47(3-4) (2010) 271-275.
- [20] M. Lahoti, P. Narang, K.H. Tan, E.-H. Yang, Mix design factors and strength prediction of metakaolin-based geopolymer, *Ceramics international*, 43(14) (2017) 11433-11441.
- [21] D. Perera, O. Uchida, E. Vance, K. Finnie, Influence of curing schedule on the integrity of geopolymers, *Journal of materials science*, 42 (2007) 3099-3106.
- [22] D. Khale, R. Chaudhary, Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review, *Journal of materials science*, 42(3) (2007) 729-746.
- [23] R. Cioffi, L. Maffucci, L. Santoro, Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue, *Resources, conservation and recycling*, 40(1) (2003) 27-38.
- [24] R. Fernandez, F. Martirena, K.L. Scrivener, The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite, *Cement and concrete research*, 41(1) (2011) 113-122.
- [25] P. Timakul, K. Thanaphatwetphisit, P. Aungkavattana, Effect of silica to alumina ratio on the compressive strength of class C fly ash-based geopolymers, *Key engineering materials*, 659 (2015) 80-84.
- [26] T. Phoo-ngernkham, P. Chindaprasirt, V. Sata, S. Pangdaeng, T. Sinsiri, Properties of high calcium fly ash geopolymer pastes with Portland cement as an additive, *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 20 (2013) 214-220.

[27] Y. Wang, X. Liu, W. Zhang, Z. Li, Y. Zhang, Y. Li, Y. Ren, Effects of Si/Al ratio on the efflorescence and properties of fly ash based geopolymer, Journal of Cleaner Production, 244 (2020) 118852.

ACCEPTED MANUSCRIPT