نشریه علمی– پژوهشی امیرکبیر (مهندسی عمران و محیط زیست)
Amirkabir Journal of Science & Research (Civil & Environmental Engineering)
(AJSR - CEE)

دانشگاه صنعتی امیرکبیر
(پلی تکنیک تهران)
دوره چهل وهفت، شماره ۱، تابستان ۱۳۹٤، صفحه ۱۵۳ تا ۱۶۳
Vol. 47, No. 1, Summer 2015, pp. 153-163

توزیع ابعادی نانوسیلیس‌های پایروژنیک و سل‌های نانوسیلیس مورداستفاده در مصالح پایه سیمانی

سید حسام مدنی[۱*]، علیرضا باقری[۲]، طیبه پرهیزکار[۳]، امیرمازیار رئیس قاسمی

۱- استادیار، دانشکده عمران، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فن آوری پیشرفته کرمان ، ایران
۲- استادیار، دانشکده عمران، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران
۳- استادیار، بخش بتن، مرکزتحقیقات راه مسکن و شهرسازی، تهران، ایران
۴- کارشناسی ارشد، بخش بتن، مرکزتحقیقات راه مسکن و شهرسازی، تهران، ایران

(دریافت۱۳۹۰/۶/۵، پذیرش۱۳۹۳/۳/۲)

چکیده

سطح ویژه بسیار بالای نانوسیلیس‌ها میتواند باعث کلوخه‌شدن آنها به علت نیروهای جاذب سطحی شده و عملکرد ریزپرکنندگی آنها را تحت تاثیر قرار دهد. در تحقیق حاضر وضعیت پخش نانوسیلیس‌های پایروژنیک در محیط آبی و پارامترهای تاثیرگذار روی آن مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصله نشانگر آن است که بر خلاف سل‌های نانوسیلیس که تک ذرات مجزا هستند، نانوسیلیس‌های پایروژنیک بصورت کلوخه‌های بزرگ در محیط آبی حضور دارند. افزایش انرژی پخش، خصوصا کاربرد روش التراسونیک قابلیت شکستن کلوخه‌ها را در حد کلوخه‌های کوچک فراهم می آورد. افزایش قلیائیت محیط نیز در شکستن کلوخه‌ها موثر بوده و با کاربرد توام پارامترهای افزایش مقدار انرژی پخش و تنظیم قلیائیت محیط امکان شکستن کلوخه‌ها در محیط آبی در حد کلوخه‌های اولیه فراهم می‌آید.

کلمات کلیدی

نانوسیلیس پایروژنیک، سل نانوسیلیس، توزیع ابعادی، انرژی پخش، قلیائیت.

[*] نویسنده مسئول وعهده دار مکاتبات Email: h.madani@kgut.ac.ir

۱- مقدمه

عملکرد موفق دوده سیلیسی به عنوان یک ماده پوزولانی و ارتقاء قابل توجه در خواص مکانیکی و دوام بتن ناشی از کاربرد آن، باعث شده تا در سالیان اخیر بررسی اثرات استفاده از ذرات نانوسیلیس در بتن و موادپایه سیمانی مورد توجه ویژه محققین قرار گیرد. بر خلاف دوده سیلیسی که فرآورده جانبی صنایع تولید سیلیسیم و فروسیلیسیم بوده و دارای سطح ویژه تقریبا مشخص حدود ۲۰ مترمربع بر گرم است [۶]، نانوسیلیس‌ها فرآورده‌هایی هستند که توسط تولیدکنندگان با روش‌های مختلف و با سطوح ویژه متفاوت از حدود چند ده مترمربع بر گرم تا بیش از ۱۰۰۰ مترمربع برگرم تولید و عرضه می‌شوند [۷]. نانوسیلیس‌هایی که در موادپایه سیمانی مورداستفاده قرار گرفته اند در عمده موارد شامل دو گروه نانوسیلیس‌های پایروژنیک و یا سل‌های سیلیس تهیه شده به روش هسته‌زایی و رشد ذرات سیلیس در محلول سیلیکات سدیم هستند.. سل‌های سیلیس ذرات مجزای پخش شده در فاز آبی هستند، لیکن نانوسیلیس‌های پایروژنیک به شکل پودر حاصل از فرآیند واکنش تتراکلرید سیلیسیم و هیدروژن و اکسیژن در کوره‌های با دمای بالا تولید میگردند.

عملکرد خوب ذرات سیلیس آمورف در اندازه‌های میکرو و نانو در ارتقاء خواص موادپایه سیمانی ناشی از دو مکانیزم اصلی است:

- واکنش پوزولانی سریع این مواد در مقایسه با مواد پوزولانی متعارف که عمدتا ناشی از سطوح ویژه بالای آنها است.
- بهبود ریزساختار خمیره سیمان از طریق ایجاد مراکز هسته‌زایی برای فرآورده‌های واکنش هیدراسیون که ناشی از ابعاد بسیار کوچک این مواد است.

با توجه به مکانیزم‌های فوق، اهمیت پخش مناسب این مواد و کاهش کلوخه‌شدن در آنها، خصوصاً در رابطه با مکانیزم هسته‌زایی مشخص میگردد. شایان توجه است که در مواد ریز با سطح ویژه زیاد، نیروهای جاذب سطحی قابل توجهی وجود دارند که تمایل به کلوخه‌شدن را در آنها تشدید میکنند [۸]. وضعیت پخش دوده سیلیسی و پارامترهای تاثیرگذار روی آن توسط برخی از محققین مورد بررسی قرار گرفته است [۹-۱۰]. لیکن در خصوص نانوسیلیس‌های پایروژنیک، محققین مختلفی که روی عملکرد این مواد بر خواص بتن و موادپایه سیمانی کار کرده اند، در بسیاری موارد توجه خاصی به دستیابی به پخش مناسب این مواد قبل از واردکردن آنها به بتن نکرده‌اند و یا اگر تمهیدی برای افزایش پخش شدگی بکار برده اند، بررسی مشخصی برای رزیابی میزان پخش شدگی ذرات نانوسیلیس انجام نداده اند.

میچل و همکاران [۹] در بررسی میکروسکوپ الکترونی روبشی "SEM" از پودر دوده سیلیسی، محدوده ابعاد ذرات را از ۰/۰۲ تا ۰/۵ میکرومتر با میانگین ابعاد ذرات حدود ۰/۱۵ میکرومتر تعیین کردند. لیکن این ذرات کروی به شکل مجزا نبوده بلکه کلوخه‌هایی با ابعاد چند میکرومتر تا چندصد میکرومتر را تشکیل میدادند. طبق بررسی این محققین، کلوخه‌ها در اثر نیروهای جاذب سطحی ایجاد شده و به راحتی توسط مخلوط شدن در آب یا خمیر سیمان قابل شکستن نبوده اند. همچنین استفاده از فوق روانساز نیز در کاهش کلوخه‌شدگی دوده سیلیسی اثر اندکی داشته است.

طبق بررسی دیاموند و ساهو [۱۰] که توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM و تحلیل توزیع ابعادی روی پودر دوده سیلیسی پخش شده در آب انجام پذیرفت، متوسط ابعاد ذرات کروی شکل حدود ۰/۱۵میکرومتر تعیین شد. لیکن این ذرات بهم پیوسته و کلوخه‌هایی با ابعاد مختلف را تشکیل می دادند. طبق نظر این محققین در شکل گیری ذرات دوده سیلیسی از بخارات اکسید سیلیسیم متصاعد شده از کوره ذوب فلز سیلیسیم، به علت دمای بالا، ذرات کروی شکل به یکدیگر جوش شده و کلوخه‌های اولیه ای را که شامل چند ذره تا چند ده ذره با محدوده ابعادی ۰/۱ تا حدود ۱ میکرومتر میشوند را تشکیل میدهند. دیاموند و ساهو [۱۰] شکستن این زنجیره‌ها و کلوخه‌های اولیه را غیرممکن یا بسیار دشوار دانسته اند. از بهم پیوستن این ساختارهای اولیه توسط نیروهای جاذب سطحی کلوخه‌های با ابعاد بزرگتر شکل میگیرند که شکستن آنها به کلوخه‌های کوچکتر بسته به انرژی اعمالی و روش مخلوط کردن میسر است. همچنین این محققین نیز اشاره دارند که استفاده از مواد فوق روانساز در پخش کلوخه‌های دوده سیلیسی کم اثر هستند.

ولزایفر [۱۱] وضعیت پخش پودر دوده سیلیسی وارد شده در آب و اثر اعمال نیروهای پخش را بر آن بررسی نمود. نتایج وی نشانگر این است که دوده سیلیسی در آب عمدتا بصورت کلوخه‌هایی با ابعاد بزرگتر از ۱۰ میکرومتر تا چندصد میکرومتر است و فقط بخش محدودی از آن بصورت کلوخه‌های اولیه با ابعاد ۰/۱ تا ۱ میکرومتر است پس از اعمال نیروهای نسبتا شدید پخش توسط دستگاه التراسونیک، ولزایفر [۱۱] مشاهده نمود که بخش قابل توجهی از کلوخه‌ها شکسته شده اند و منحنی دانه بندی حالت دو مدی پیدا کرده که دارای دو قله یکی مربوط به

محدوده ۱۰ تا چندصدمیکرومتر (کلوخه‌های بزرگ) و دیگری مربوط به محدوده ۰/۱ تا ۱ میکرومتر (کلوخه‌های اولیه) است. با افزایش بیشتر نیروهای پخش التراسونیک امکان شکستن تمامی کلوخه‌ها به کلوخه‌های با ابعاد زنجیره‌ها و کلوخه‌های اولیه (ابعاد متوسط حدود ۰/۳۵ میکرومتر) فراهم شد و منحنی دانه بندی به صورت تک مدی با یک قله مربوط به ۰/۱ تا ۱ میکرومتر درآمد. شایان توجه است که علیرغم اعمال انرژی بسیار زیاد امکان شکستن کلوخه‌های اولیه به ذرات مجزا میسر نشد.

با توجه به مطالب ذکر شده ر خصوص کلوخه‌شدگی ذرات دوده سیلیسی و دشواری در پخش آنها و سطح ویژه به مراتب بالاتر ذرات نانوسیلیس در مقایسه با دوده سیلیسی، اهمیت کلوخه‌شدن و بررسی وضعیت پخش ذرات نانوسیلیس مشخص میگردد. همانطورکه در ابتدای این بخش ذکر شد بر خلاف تحقیقات متعدد انجام شده در خصوص بررسی اثرات نانوسیلیس‌های پایروژنیک در بتن و مصالح پایه سیمانی بنظر میرسد مسئله وضعیت پخش این مواد توسط محققین موردتوجه کافی قرار نگرفته است.

پرو و همکاران [۱۲] در تحقیق خود اثر دو نوع نانوسیلیس پودری با ابعاد متوسط ذرات برابر ۵ و ۲۰ نانومتر و ابعاد کلوخه‌ها در هوا برابر ۱/۴۴ و ۲/۵ میکرومتر را روی خواص خمیر سیمان مورد مطالعه قرار دادند. این محققین تلاش خاصی برای پخش پودر نانوسیلیس نکرده و صرفا آن را با سیمان به صورت پودر خشک مخلوط نموده و سپس آب را به آن اضافه نمودند. کواینگ و همکاران [۱۳] نیز در بررسی اثر استفاده از نانوسیلیس‌های پودری با قطر متوسط ذرات ۱۵ نانومتر و سطح ویژه ۱۶۰ مترمربع بر گرم روی خواص خمیر سیمان، پودر نانوسیلیس را بصورت خشک با سیمان مخلوط کرده و سپس آب اختلاط را به آن اضافه نمودند. مدت زمان اختلاط با سرعت دوران ۲۸۵ دور بر دقیقه به مدت ۴ دقیقه بود. این محققین نیز تلاش خاصی برای پخش و یا اندازه گیری وضعیت پخش نانوسیلیس انجام ندادند.

لی و همکاران [۱۴-۱۶] در تحقیقات خود اثر نانوسیلیس پودری با قطر متوسط ذرات برابر ۱۵ نانومتر و سطح ویژه ۱۶۰ مترمربع بر گرم را در مقادیر مصرف ۲ تا ۱۰ درصد وزنی سیمان روی ملات و بتن بررسی کردند. این محققین برای خش بهتر نانوسیلیس، ابتدا فوق روانساز بر پایه نفتالین را در آب مخلوط کردند و سپس نانوسیلیس را وارد کرده و با مخلوط کن دور بالا به مدت چند دقیقه مخلوط کردند.جی [۱۲] نیز در تحقیق خود روی اثر نانوسیلیس بر خواص نفوذپذیری بتن، از نوع نانوسیلیس و روند پخش نظیر آنچه در فوق گفته شد، استفاده نمود. این محققین بررسی خاصی روی وضعیت پخش نانوسیلیس انجام ندادند و سوسپانسیون حاصل را به بقیه اجزای ملات اضافه نمودند.

جو و همکاران [۱۸-۱۹] در تحقیقات گزارش شده خود از نانوسیلیس‌های پودری با ابعاد متوسط ذرات ۴۰ نانومتر و سطح ویژه ۶۰ متر مربع بر گرم در مقادیر ۳ الی ۱۲ درصد وزنی سیمان استفاده کردند. این محققین برای خش پودر نانوسیلیس آن را با آب اختلاط در مخلوط کن با دور ۱۲۰ دور بر دقیقه به مدت ۱ دقیقه مخلوط نمودند و سپس سوسپانسیون حاصله را به خمیر سیمان اضافه نمودند. ناجی گیوی و همکاران [۲۰] نیز در تحقیق خود روی اثر استفاده از نانوسیلیس پودری با ابعاد متوسط ذرات ۱۵ نانومتر و سطح ویژه ۱۶۰ متر مربع برگرم روی خواص بتن از روند پخش نظیر آنچه در فوق گفته شد استفاده نمودند. بررسی خاصی توسط این محققین برای مشخص کردن اثر اختلاط نانوسیلیس با آب به روش فوق صورت نگرفت.

کرپا و همکاران [۲۱-۲۲] از نانوسیلیس‌های پایروژنیک در بررسی خواص بتن‌های توانمند استفاده کردند. این محققین بر خلاف موارد گفته شده که نانوسیلیس پایروژنیک را بصورت پودر تهیه و بکار بردند، نانوسیلیس پایروژنیک را به صورت سوسپانسیون آماده مخلوط شده با آب از تولید کننده تهیه نمودند. این محققین بر اساس اطلاعات ارائه شده توسط تولیدکننده سطح ویژه نانوسیلیس‌های مصرفی را ۵۰ و ۱۹۰ متر مربع بر گرم با ابعاد متوسط کلوخه‌ها به ترتیب برابر ۰/۲۵ و ۰/۱۲ میکرومتر و pH سوسپانسیون ۹ الی ۱۰ اعلام نموده اند. برای اطمینان از پخش ذرات نانوسیلیس این محققین سوسپانسیون آماده را با نصف آب اختلاط و فوق روانساز، مخلوط کرده و سپس سوسپانسیون رقیق شده را به مدت ۵ دقیقه تحت نیروی پخش امواج التراسونیک قرار دادند. کرپا و همکاران [۲۱-۲۲] بررسی خاصی برای مشخص نمودن میزان پخش حاصل شده انجام ندادند و پس از اعمال نیروهای پخش، سوسپانسیون حاصله را با دیگر اجزاء بتن مخلوط نمودند.

در ایران نیز برخی مطالعات به بررسی تاثیر نانوذرات سیلیسی بر خواص مواد پایه سیمانی پرداخته اند[۱-۵]. اگرچه محصول استفاده شده در برخی از این مطالعات از نوع سل سیلیس بوده[۱- ۲] اما در برخی موارد نیز از نانوسیلیس‌های پودری استفاده شده است [۳-۵].

سامانی [۳] برای پخش نانوسیلیس پایروژنیک با سطح ویژه ۲۰۰ مترمربع برگرم ابتدا نانوسیلیس را با آب و فوق روانساز بمدت ۸ دقیقه توسط یک مخلوط کن ملات مخلوط کرده و سپس به سایر اجزاء بتن اضافه نموده است. وی وضعیت پخش نانوسیلیس پودری در آب را توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) موردمطالعه قرار داد که طبق بررسی وی ذرات نانوسیلیس پودری در آب تماما بصورت کلوخه ای مشاهده شدند. در مطالعه شعرباف و همکاران [۴] نانوسیلیس پودری با آب و مقدار فوق روانساز موردنیاز بمدت ۲ دقیقه با سرعت ۱۲۰ دور بر دقیقه مخلوط شده است. وضعیت پخش نانوسیلیس در این مطالعه بررسی نشده ست. در مرجع [۵] نیز وضعیت پخش ذرات نانوسیلیس بصورت مشخص مورد بررسی قرار نگرفته است.

از معدود تحقیقاتی که به صورت مشخص به بررسی پارامترهای موثر در پخش نانوسیلیس‌های پایروژنیک پرداخته است، بررسی انجام شده توسط امیری و همکاران[۲۳] است. ابعاد متوسط ذرات نانوسیلیس موردمطالعه در این تحقیق ۱۲ نانومتر و سطح ویژه آن ۲۰۰ متر مربع بر گرم بوده است. این محققین سوسپانسیون با غلظت حجمی ۰/۰۵ درصد نانوسیلیس به آب را تهیه کرده و انرژی پخش قابل توجهی شامل مخلوط کردن به مدت ۵ دقیقه توسط مخلوط کن با دور بالا (۲۵۰۰ دور بر دقیقه) و سپس اعمال انرژی پخش توسط امواج التراسونیک به مدت ۱ ساعت را استفاده کردند. همچنین این محققین تاثیر تغییرات pH از ۲ تا ۸/۵ را روی پخش سوسپانسیون مورد بررسی قرار داده و مشاهده نمودند با افزایش pH وضعیت پخش بهبود میابد. در این بررسی ابعاد متوسط کلوخه‌ها پس از پخش در pH برابر ۶ حدود ۲۰۰ نانومتر تعیین شد.

با توجه به اهمیت پخش ذرات نانوسیلیس بخصوص به لحاظ عملکرد ریز پرکنندگی آن و همچنین کمبود اطلاعات در این زمینه، در تحقیق حاضر به بررسی پخش نانوسیلیس‌های پایروژنیک و مقایسه آن با وضعیت پخش دوده سیلیسی و سل‌های سیلیس تولیدشده به روش پلیمریزاسیون اسیدسیلیسیک پرداخته شده است. همچنین در تحقیق حاضر تاثیر پارامترهای موثر روی پخش نانوسیلیس‌های پایروژنیک در محیط آبی، نظیر مقدار و مدت زمان نیروی پخش اعمال شده و تغییر pH مورد بررسی قرار گرفته است.

ذکر این نکته ضروری است که مطالعه حاضر در سطح آزمایشگاهی انجام پذیرفته است، بنابراین برای مصارف صنعتی در بتن نیاز به مطالعات تکمیلی است. همچنین با توجه به تفاوت در توزیع‌های ابعادی، لازم است مطالعاتی بر روی تاثیر توزیع‌های ابعادی مختلف بر عملکرد نانوسیلیس‌های مورداستفاده در مواد پایه سیمانی انجام پذیرد تا توزیع ابعادی بهینه که از نظر اقتصادی و عملکردی پاسخ‌های مناسبی داشته باشد انتخاب گردد.

۲- مواد مورد مطالعه

در این بررسی از نانوسیلیس‌های پایروژنیک پودری شامل اروزیل ۹۰، اروزیل ۲۰۰ و اروزیل ۳۰۰ که طبق اطلاعات فنی اعلام شده توسط تولیدکننده سطوح ویژه آنها به ترتیب برابر ۹۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ مترمربع برگرم و متوسط ابعاد ذرات آنها به ترتیب برابر ۲۰، ۱۲ و ۷ نانومتر هستند، استفاده شده است. همچنین برای مقایسه، وضعیت پخش دیگر نوع عمده نانوسیلیس که سل سیلیس تولید شده از روش پلیمریزاسیون اسیدسیلیسیک در محیط آبی است، نیز مورد بررسی قرار گرفته است. سل‌های سیلیس مورد بررسی Levasil 100/45، Levasil 200/30 و Levasil 300/30 که طبق برگه فنی تولیدکننده دارای سطوح ویژه به ترتیب برابر ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ مترمربع برگرم و ابعاد متوسط ذرات به ترتیب برابر ۳۰، ۱۵ و ۹ نانومتر است، را شامل میشوند. ضمنا برای مقایسه پخش نانوسیلیس‌ها با ماده متعارف مورد استفاده در تولید بتن‌های توانمند یعنی دوده سیلیسی، این ماده نیز بصورت پودر اولیه از کارخانه فروآلیاژ ازنا تامین و مورد بررسی قرار گرفت. در شکل (۱) تصاویر انواع مختلف نانوسیلیس و دوده سیلیسی که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفته اند، ارائه شده است.

۳- نتایج

۳-۱- بررسی وضعیت پخش نانوسیلیس‌های پایروژنیک و دوده سیلیسی در حالت پودری

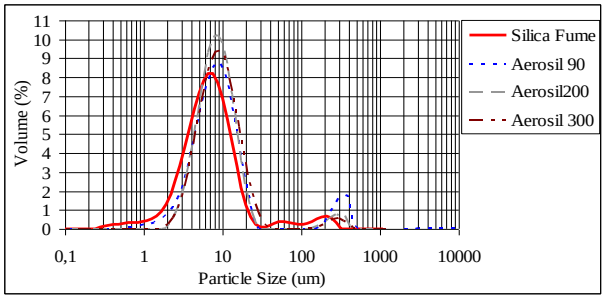
برای بررسی وضعیت پخش نانوسیلیس‌های پایروژنیک و دوده سیلیسی در حالت پودری از روش دانه بندی لیزری بوسیله دستگاه مسترسایزر ۲۰۰۰ تولید شرکت مالورن با محدوده اندازه گیری ۰/۰۲ تا ۲۰۰۰ میکرومتر استفاده شد. در شکل (۲) توزیع ابعادی غیرتجمعی و تجمعی پودرهای اروزیل ۹۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ و دوده سیلیسی ارائه گردیده است.

همانطور که مشخص است علیرغم اینکه ابعاد متوسط ذرات اروزیل ۹۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ حدود ۲۰، ۱۲ و ۷ نانومتر و دوده سیلیسی حدود ۱۵۰ نانومتر هستند در عمل این مواد بصورت کلوخه‌های با محدوده ابعاد قدری کمتر از ۱ میکرومتر تا بیش از ۱۰۰ میکرومتر هستند. نتایج حاصله با آنچه میچل [۴] و دیاموند و ساهو [۵] در بررسی خود برای دوده سیلیسی گفته

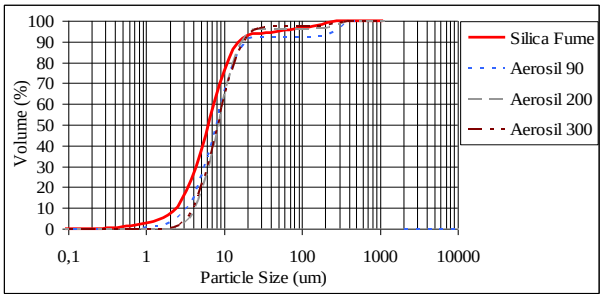
اند، مطابقت دارد. نکته قابل تامل اینکه کلوخه‌ها در نانوسیلیس‌های پایروژنیک به میزان جزئی بزرگتر از دوده سیلیسی هستند. اندازه ۵۰ درصد عبوری اروزیل‌های ۹۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ به ترتیب حدود ۹، ۸/۹ و ۹/۳ میکرومتر و برای دوده سیلیسی حدود ۷/۲ میکرومتر برآورد شده است. برای رویت وضعیت کلوخه‌شدگی، پودر اروزیل ۲۰۰ تحت بررسی با میکروسکوپ الکترونی روبشی FESEM قرار گرفت که تصویر آن در شکل (۳) ارائه شده است.

همانطور که در شکل (۳-الف) مشخص است ذرات بصورت کلوخه‌هایی با ابعاد مختلف از حدود چند میکرومتر تا چند ده میکرومتر قابل رویت هستند. در شکل(۳-ب) که با بزرگنمایی بالاتر از یکی از کلوخه‌ها تهیه شده، مشخص میگردد که کلوخه‌ها از تجمع ذرات بسیار ریز و کلوخه‌های کوچک اولیه حاصل شده اند.

شکل (۱).تصاویر انواع نانوسیلیس و دوده سیلیسی

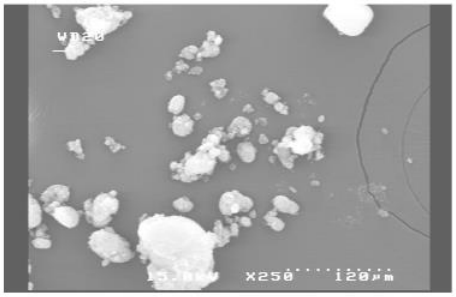


الف)

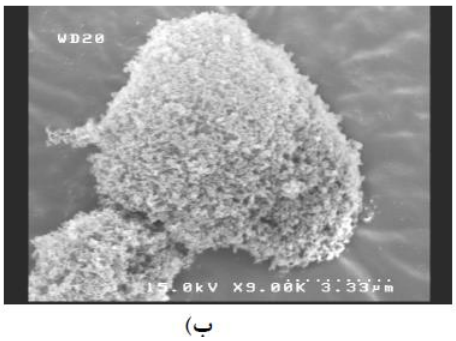


ب)

شکل(۲). منحنی‌های توزیع الف) غیرتجمعی وب) تجمعی ابعاد کلوخه‌ها در پودرهای اروزیل ۹۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ و دوده سیلیسی



الف)



ب)

شکل (۳). تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از اروزیل ۲۰۰ الف) با بزرگنمایی ۲۵۰ برابر و ب) بزرگنمایی ۹۰۰۰ برابر

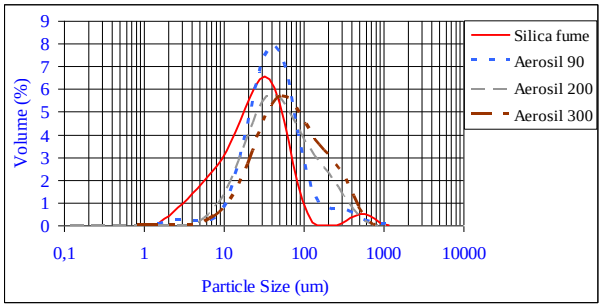
۳-۲- بررسی وضعیت پخش نانوسیلیس‌های پایروژنیک و دوده سیلیسی در محیط آبی

همانطور که در بخش مقدمه گفته شد مخلوط کردن نانوسیلیس‌های پایروژنیک با آب و اعمال انرژی برای پخش آنها

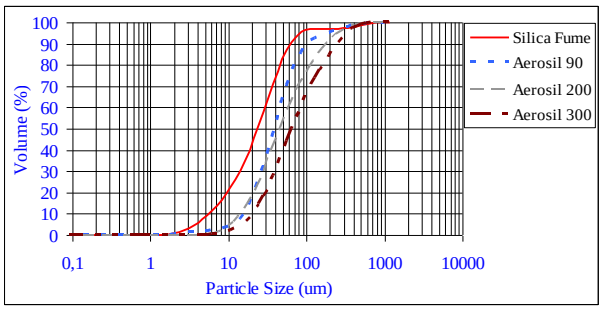
در محیط آبی، قبل از مخلوط کردن با بقیه اجزای بتن عمده روشی است که محققین برای پخش بهتر این نوع نانوسیلیس‌ها بکار برده اند. در این بخش آزمایش‌های انجام شده برای مشخص کردن وضعیت پخش نانوسیلیس‌های پایروژنیک و دوده سیلیسی در آب ارائه شده است.

پودرهای اروزیل ۹۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ با نسبت وزنی ۱ به ۱۰ با آب مخلوط شدند و بدین شکل سوسپانسیون‌های حاوی ۱۰ درصد نانوسیلیس جامد برای هر یک از این مواد تهیه شد. انرژی پخش درنظرگرفته شده به صورت اختلاط با مخلوط کن پره ای با سرعت دوران ۲۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۴ دقیقه بوده است. وضعیت پخش نانوسیلیس‌ها در آب با دستگاه مسترسایزر و به روش دانه بندی لیزری اندازه گیری گردید. برای مقایسه، سوسپانسیون دوده سیلیسی با نسبت وزنی ماده جامد برابر با ۱۰ درصد نیز تهیه و تحت انرژی پخش مشابه قرار گرفت.

در شکل (۴) منحنی‌های دانه بندی اندازه گیری شده برای سوسپانسیون‌های اروزیل ۹۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ و دوده سیلیسی ارائه شده است. همانطور که در این شکل مشخص است علیرغم ابعاد ذرات بسیار کوچک نانوسیلیس‌های پایروژنیک و دوده سیلیسی، این مواد با اعمال انرژی پخش نسبتا کم در آب بصورت کلوخه‌های بزرگ با ابعاد حدود ۲ تا ۱۰۰۰ میکرومتر موجود هستند.



الف)



ب)

شکل(۴). توزیع ابعادی نانوسیلیس‌های پایروژنیک و دوده سیلیسی پخش شده در آب با انرژی پخش نسبتا کم

(الف) غیرتجمعی و (ب)تجمعی

در سوسپانسیون‌ها اندازه میانه برای ذرات دوده سیلیسی، اروزیل ۹۰، اروزیل ۲۰۰ و اروزیل ۳۰۰ به ترتیب ۲۵، ۴۱، ۵۲ و ۶۹ میکرومتر و اندازه متوسط آنها برابر ۴۵، ۶۶، ۸۶ و ۱۱۱ میکرومتر بوده است. ابعاد میانه و متوسط تعیین شده برای دوده سیلیسی با نتایج گزارش شده توسط ولزایفر [۱۱] برای دوده سیلیسی پخش شده در آب (به ترتیب برابر ۲۴ و ۳۴ میکرومتر) مطابقت دارد. نکته قابل توجه اینکه مواد با اندازه ذرات کوچکتر دارای ابعاد کلوخه‌های بزرگتر بوده اند. با توجه به بالاتر بودن نیروهای جاذب سطحی در مواد ریزتر، کلوخه‌شدگی بالاتر آنها قابل انتظار است. نتایج حاصله نشانگر این است که استفاده از روش پخش ذرات نانوسیلیس مخلوط در آب با مخلوط کن دور پایین قابلیت پخش مناسب آنها را نداشته و کلوخه‌های نانوسیلیس در ابعاد بزرگتر از ذرات سیمان وارد مخلوط کن خواهند شد.

۳-۳- بررسی وضعیت پخش ذرات در سل‌های نانوسیلیس تهیه شده به روش پلیمریزاسیون اسیدسیلیسیک

برای مقایسه وضعیت پخش نانوسیلیس‌های پایروژنیک با سل‌های سیلیس تهیه شده از طریق پلیمریزاسیون اسیدسیلیسیک، سه نمونه سل سیلیس با سطوح ویژه ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ مترمربع برگرم با نام‌های تجاری Levasil 100/45، Levasil 200/300 و Levasil 300/30 که به لحاظ ابعاد ذرات و سطوح ویژه به ترتیب مشابه اروزیل‌های ۹۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ هستند مورد تحلیل توزیع ابعادی قرار گرفتند. ابعاد متوسط ذرات برای سل‌های سیلیس با سطوح ویژه ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ مترمربع برگرم توسط تولیدکننده به ترتیب برابر ۳۰، ۱۵ و ۹ نانومتر قید شده است. با توجه به روش تولید این سل‌های سیلیس انتظار پخش کامل ذرات و نبود وجود کلوخه‌ها در آنها میرفت. با توجه به اینکه دستگاه مسترسایزر ۲۰۰۰ و دانه‌بندی به روش نور لیزر قادر به تشخیص ذرات با ابعاد کمتر از ۲۰ نانومتر نیست و با توجه به ابعاد بسیار ریز سل‌های سیلیس، تصمیم گرفته شد برای تعیین دانه بندی آنها از دستگاه زتاسایزر که با روش تفرق دینامیکی نور (DLS) ابعاد ذرات را مشخص میکند، استفاده گردد. این دستگاه قابلیت تشخیص ذرات در دامنه ۰/۶ تا ۶۰۰۰ نانومتر را دارد..

نتایج حاصل از آزمایش تعیین توزیع ابعادی سل‌های سیلیس که بدون اعمال هیچگونه انرژی پخش روی آنها انجام شد در شکل (۵) ارائه شده است. همانطور که مشخص است اندازه میانه سل‌های سیلیس با سطوح ویژه ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ مترمربع

برگرم حدودا برابر ۱۸، ۸ و ۴/۵ نانومتر و اندازه متوسط ذرات آنها به ترتیب برابر ۵۰، ۱۲ و ۶/۲ نانومتر بوده است که با ابعاد ارائه شده توسط تولیدکننده برای تک ذرات مطابقت قابل قبولی داشته و نشانگر پخش مناسب و عدم وجود کلوخه‌ها در این سل‌ها است.

۳-۴- بررسی اثر افزایش انرژی پخش در بهبود وضعیت پخش نانوسیلیس‌های پایروژنیک در آب

با توجه به وضعیت نامطلوب پخش نانوسیلیس‌های پایروژنیک و ابعاد بسیار بزرگ کلوخه‌ها، تاثیر افزایش انرژی پخش در شکستن کلوخه‌ها و کاهش ابعاد آنها مورد بررسی قرار گرفت. در این مرحله بررسی روی اروزیل ۲۰۰ بعنوان نماینده نانوسیلیس‌های پایروژنیک متمرکز گردید.

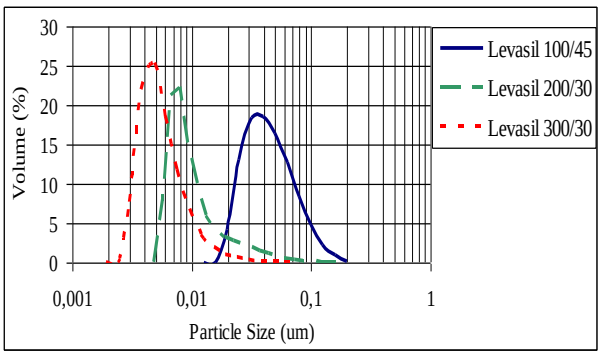
روش‌های پخش درنظرگرفته شده در این مرحله شامل حالت‌های ذیل بوده است:

پخش با اعمال انرژی مکانیکی نسبتا زیاد توسط مخلوط کن پره ای دور بالا با سرعت چرخش ۳۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۴ دقیقه.

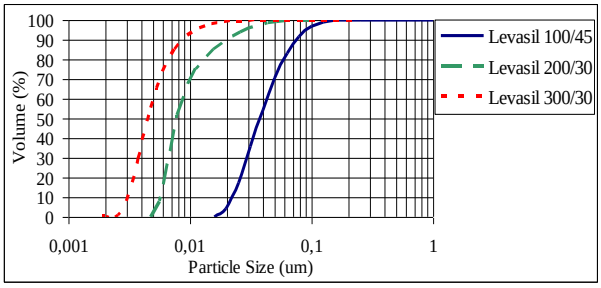
پخش توسط امواج التراسونیک به مدت ۴ دقیقه

پخش توسط امواج التراسونیک به مدت ۶۰ دقیقه

برای تعیین دانه بندی نانوسیلیس از دستگاه مسترسایزر ۲۰۰۰ استفاده گردید. در شکل (۶) توزیع ابعادی اروزیل ۲۰۰ برای سه حالت پخش فوق ارائه گردیده است. برای مقایسه، وضعیت پخش اروزیل ۲۰۰ در آب با اعمال انرژی مکانیکی کم توسط مخلوط کن پره ای با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه بمدت ۴ دقیقه نیز در شکل ارائه شده است.

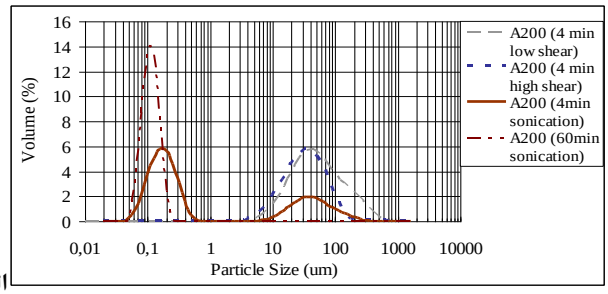


(الف)

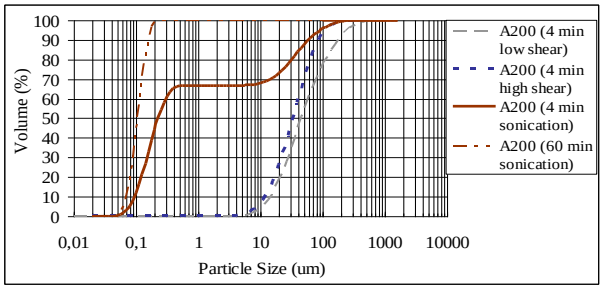


(ب)

شکل (۵) توزیع ابعادی سل‌های نانوسیلیس Levasil 100/45، Levasil 200/30 و Levasil 300/30 بدون اعمال انرژی پخش الف)غیرتجمعی و ب)تجمعی



(ف)



(ب)

شکل(۶). اثر انرژی پخش روی توزیع ابعادی نانوسیلیس پایروژنیک اروزیل ۲۰۰ الف) غیرتجمعی و ب) تجمعی

همانطور که در شکل (۶) مشخص است افزایش انرژی پخش و اعمال انرژی مکانیکی نسبتا زیاد توسط مخلوط کن پره ای با سرعت چرخش ۳۰۰۰ دور بر دقیقه بمدت ۴ دقیقه باعث قدری ریزترشدن اندازه کلوخه‌ها در مقایسه با پخش توسط انرژی مکانیکی نسبتا کم شده است. اندازه حداکثر کلوخه‌ها از حدود ۱۰۰۰ میکرومتر به حدود ۳۰۰ میکرومتر و اندازه میانه ذرات از ۵۱/۷ به ۳۴ میکرومتر کاهش یافته است. شایان توجه است که منحنی دانه بندی کماکان تک قله ای است.

برای افزایش بیشتر انرژی پخش، استفاده از امواج التراسونیک مدنظر قرار گرفت. امواجی که در روش التراسونیک تولید میشوند از نوع امواج مکانیکی بوده و قادر به ایجاد نوسان در مولکولهای

موجود در فاز مایع هستند. در انتشار این امواج سیکلهای فشاری و سیکلهای کاهش دهنده فشار بوجود می آید که در سیکلهای کاهش دهنده فشار حفرات بسیار ریزی در فاز مایع پدید می آیند. در سیکل فشاری موج، این حفرات متلاشی شده و نیروهای بسیار قوی به ذرات و مولکولهای موجود وارد میشود. شکل گیری و متلاشی شدن مکرر این حبابها میتواند انرژی لازم برای متلاشی کردن کلوخه‌ها را فراهم آورد [۲۴].

سوسپانسیون ۱۰ درصد اروزیل ۲۰۰ تحت التراسونیک بمدت ۴ دقیقه قرار گرفت. توزیع ابعادی ذرات در شکل (۶) ارائه گردیده است. همانطور که مشخص است اعمال ۴ دقیقه التراسونیک توانسته است مقدار قابل توجهی از کلوخه‌های بزرگ و متوسط را شکسته و به کلوخه‌های کوچک با اندازه‌های کوچکتر از ۱ میکرومتر تبدیل نماید. توزیع ابعادی برای این سوسپانسیون دو مدی است که مد اول قله‌ای با اندازه حدود ۰/۱۸ میکرومتر و مد دوم مربوط به کلوخه‌های بزرگ و متوسط، قله‌ای با اندازه حدود ۴۰ میکرومتر دارد. افزایش بیشتر انرژی پخش اعمالی از طریق افزایش مدت زمان اعمال امواج التراسونیک از ۴ دقیقه به ۶۰ دقیقه تاثیر قابل توجهی در پخش بهتر کلوخه‌های نانوسیلیس پایروژنیک داشته است. با اعمال زمان ۶۰ دقیقه تمامی کلوخه‌های بزرگ و متوسط شکسته و مد دوم کاملا حذف میگردد. بنابراین منحنی تک مدی شده و قله‌ای با اندازه حدود۰/۱۳ میکرومتر را نشان میدهد.

۳-۵- بررسی اثر pH روی پخش نانوسیلیس‌های پایروژنیک

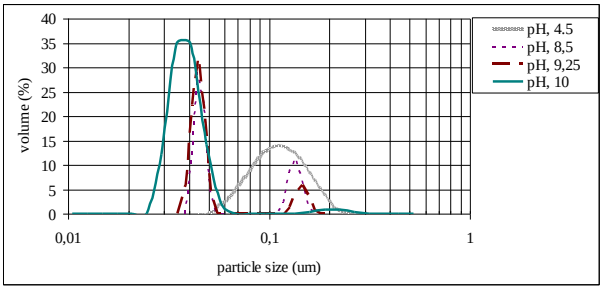
همانطور که در بخش مقدمه ذکر شد امیری و همکاران در مرجع [۲۳] روی تاثیر افزایش pH از ۲ تا حدود ۸/۵ بر بهبود پخش نانوسیلیس اثرات مثبتی را گزارش کردند. همچنین افزایش نیروهای دافعه ناشی از ایجاد بارمنفی در سطوح ذرات نانوسیلیس با افزایش pH توسط مراجع دیگر نیز مطرح شده است [۲۵،۲۶،۸]. ذرات نانوسیلیس دارای گروه‌های سیلانول $(Si-OH)$ قابل توجهی در سطح خود قبل از ورود به آب هستند. علاوه بر این در تماس با آب بخش قابل توجهی از گروه‌های سیلکسان موجود در سطح ذرات نانوسیلیس نیز جذب آب شده و گروه‌های سیلانول سطحی تشکیل میدهند [۲۷]. با افزایش pH در آب و ازدیاد یونهای OH^-، این یون‌ها با OH در سطح سیلیس طبق رابطه (۱) واکنش داده و ضمن آزاد کردن آب، سطح سیلیس را از $Si-OH$ به سیلیس با بار منفی SiO^- تبدیل میکنند [۲۳]:

$$-Si-OH+OH^- \longrightarrow -Si-O^- + H^+ + OH^- \quad (۱)$$
$$\longrightarrow -Si-O^- + H_2O$$

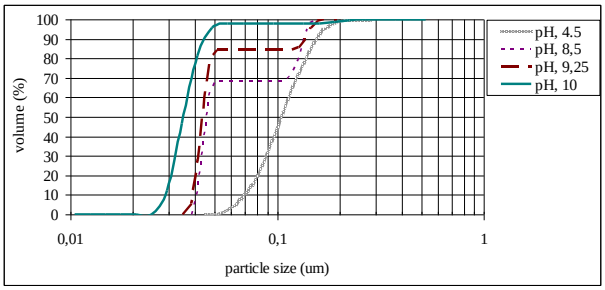
بنابراین با افزایش pH آب، بارهای منفی سطح سیلیس افزایش یافته و نیروهای دافعه الکترواستاتیکی بین ذرات امکان دستیابی به پخش بهتر را فراهم می‌کنند.. لازم به توجه است که با افزایش قلیائیت محیط آبی به pH بالاتر از ۱۰ بحث حل شدن سیلیس در طی زمان مطرح میگردد [۲۶]، لذا در تحقیق حاضر برای تغییرات pH به منظور بررسی امکان پخش ذرات نانوسیلیس، حد بالای ۱۰ مدنظر قرار گرفت. سوسپانسیون‌های اروزیل با غلظت ماده جامد ۱۰ درصد تهیه و pH آنها توسط افزودن محلول NaOH افزایش داده شد. با توجه به نتایج مثبت گزارش شده توسط امیری و همکاران [۲۳] برای اثر افزایش pH تا ۸/۲۵ روی پخش نانوسیلیس پایروژنیک و با توجه به اینکه سوسپانسیون اروزیل تهیه شده با غلظت ۱۰ درصد در حالت طبیعی دارای pH حدود ۴/۵ بود، مقادیر pH شامل ۸/۵، ۹/۲۵ و ۱۰ مورد بررسی قرار گرفتند. پس از تنظیم pH، سوسپانسیون‌ها تحت امواج التراسونیک به مدت ۶۰ دقیقه قرار گرفتند و سپس توزیع ابعادی آنها توسط دستگاه زتاسایزر تعیین شد. در شکل (۷) مقایسه نتایج حاصله برای منحنی دانه بندی این ذرات ارائه شده است.

همانطور که مشخص است تحت انرژی پخش یکسان التراسونیک به مدت ۶۰ دقیقه، افزایش pH اثر قابل توجهی در بهبود وضعیت پخش ذرات نانوسیلیس داشته است. افزایش pH از ۴/۵ تا ۸/۵ باعث شد تا منحنی، دومدی شود و بخش قابل توجهی از کلوخه‌ها شکسته و به کلوخه‌های کوچکتر با بعد حداکثر ۰/۰۶ میکرومتر (۶۰نانومتر) تبدیل شوند. افزایش بیشتر pH تا ۹/۲۵ باعث شکسته شدن بیشتر کلوخه‌ها شده و حدود ۸۵ درصد کلوخه‌ها به کلوخه‌های با ابعاد بسیار ریز که ابعاد کوچکتر از حدود ۶۰ نانومتر و بعد میانه حدود ۴۵ نانومتر دارند، تبدیل شدند. در pH برابر ۱۰ شکستن کلوخه‌ها به کلوخه‌های ریز تکمیل شده و منحنی حالت تک مدی به خود گرفته است.
با افزایش pH به مقدار ۱۰ بیش از ۹۸ درصد کلوخه‌ها به ابعاد ریزتر از حدود ۶۰ نانومتر تبدیل شده اند. با توجه به نتایج حاصله بنظر میرسد محدوده ابعاد ۲۵ تا ۶۰ نانومتر با بعد متوسط حدود ۴۵ نانومتر ابعاد کلوخه‌های اولیه متشکل از ذرات جوش شده به یکدیگر برای ذرات نانوسیلیس باشد. در صورت درنظرگرفتن بعد متوسط برابر ۱۲ نانومتر بنظر میرسد به طور متوسط کلوخه‌های اولیه در هر بعد دارای طول حدود ۴ ذره

باشند. ولزایفر [۱۱] نیز برای دوده سیلیسی اندازه متوسط طول کلوخه‌های جوش شده را حدود ۴۰۰ نانومتر که ۳ تا ۴ برابر بعد متوسط تک ذرات دوده سیلیسی است، تعیین نمود. با توجه به عملکرد موثر افزایش pH روی پخش نانوسیلیس در آب با انرژی التراسونیک، امکان بهبود پخش نانوسیلیس با مخلوط کن پره ای با سرعت بالا به همراه افزایش pH مورد بررسی قرار گرفت.



الف)

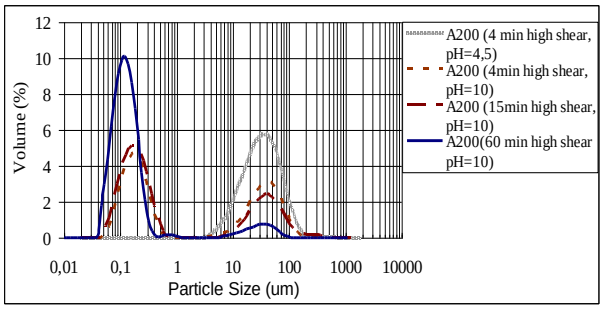


ب)

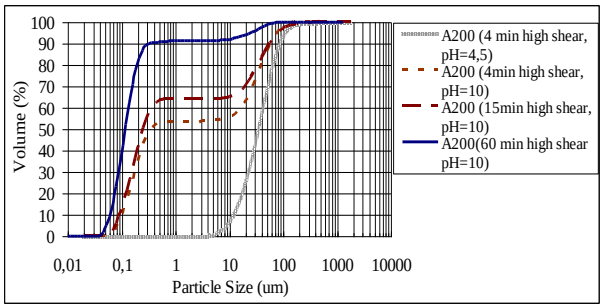
شکل(۷). بررسی اثر pH روی پخش ذرات نانوسیلیس اروزیل ۲۰۰ در آب تحت امواج التراسونیک به مدت ۶۰ دقیقه الف) منحنی توزیع ابعادی غیرتجمعی و ب) منحنی توزیع ابعادی تجمعی

در شکل (۸) توزیع ابعادی اروزیل ۲۰۰ در سوسپانسیون با غلظت جامد ۱۰ درصد که با مخلوط کن دور بالا با سرعت چرخش ۳۰۰۰ دور بر دقیقه مخلوط شده است، با pH برابر۱۰ برای مدت زمان‌های ۴، ۱۵ و ۶۰ دقیقه ارائه شده است. برای مقایسه، توزیع ابعادی مربوط به سوسپانسیون با pH طبیعی آن (۴/۵) با سرعت چرخش ۳۰۰۰ دور بر دقیقه بمدت ۴ دقیقه نیز ارائه شده است.

همانطور که مشخص است افزایش pH از ۴/۵ تا ۱۰ در پخش اروزیل ۲۰۰ تحت انرژی پخش با مخلوط کن دور بالا ۳۰۰۰ دور بر دقیقه با زمان پخش ۴ دقیقه اثر قابل توجهی داشته است. افزایش pH توانسته منحنی تک مدی توزیع ابعادی با محدوده از ۲ تا ۲۰۰ میکرومتر به حالت دومدی درآورده و بخش قابل توجهی از کلوخه‌ها را شکسته و آنها را به ابعاد ۰/۰۵ تا ۰/۹ میکرومتر تبدیل نماید. افزایش زمان اعمال انرژی پخش در pH بالا نیز بسیار موثر بوده و برای ۱۵ دقیقه اعمال انرژی مقدار کلوخه‌های شکسته شده بیشتر شده است. با افزایش زمان پخش به ۶۰ دقیقه تقریبا امکان شکستن تمامی کلوخه‌ها به کلوخه‌های ریز با ابعاد ۰/۰۵ تا ۰/۵ میکرومتر با میانگین ابعادی حدود ۰/۱۵ میکرومتر فراهم شده است. شایان توجه است که استفاده همزمان از pH بالا و مخلوط کن با سرعت بالا امکان شکستن تمام کلوخه‌ها به ابعاد کلوخه‌های کوچک را فراهم آورده است لیکن شکستن کلوخه‌ها به ابعاد کلوخه‌های اولیه میسر نشده است.



الف)



ب)

شکل(۸). تاثیر pH روی توزیع ابعادی نانوسیلیس اروزیل ۲۰۰ پخش شده توسط مخلوط کن با دور بالا (۳۰۰۰ دور بر دقیقه) الف) توزیع ابعادی غیرتجمعی و ب) توزیع ابعادی تجمعی

۴- نتیجه گیری

بر خلاف ابعاد بسیار کوچک نانوسیلیس‌های پایروژنیک، وضعیت پخش این مواد در آب با نیروهای نسبتا کم، نظیر آنچه در پخش مکانیکی با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه رخ میدهد، به شکل کلوخه‌های بزرگ با ابعاد چند میکرومتر تا ۱۰۰۰ میکرومتر است. در این مقدار انرژی پخش، ابعاد میانه کلوخه‌ها برای دوده سیلیسی و نانوسیلیس‌های اروزیل ۹۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ به ترتیب برابر با ۲۵، ۴۱، ۵۲ و ۶۹ میکرومتر تعیین شد لذا با کوچکترشدن ابعاد ذرات و افزایش سطح ویژه نیروهای جاذب سطحی افزایش یافته و ابعاد کلوخه‌ها بزرگتر میشوند. بر این

اساس مشخص میگردد در انرژی‌های متعارف پخش که بیشتر محققین قبل از ترکیب نانوسیلیس در خمیر سیمان یا ملات و بتن بکار میبرند نمیتوان به پخش مناسب دست یافت و این مواد بصورت کلوخه‌های با ابعاد بزرگتر از ذرات سیمان وارد مخلوط کن میشوند. بررسی تاثیر پارامترهای مختلف در افزایش پخش شدگی نانوسیلیس اروزیل ۲۰۰ به عنوان نمونه ای از نانوسیلیس‌های پایروژنیک نتایج ذیل را در بر داشت:

افزایش سرعت پخش مکانیکی به ۳۰۰۰ دور بر دقیقه تاثیر نسبتا محدودی در پخش داشته و با تبدیل کلوخه‌های بزرگ به کلوخه‌های متوسط حداکثر ابعاد کلوخه‌ها را از حدود ۱۰۰۰ میکرومتر به ۳۰۰ میکرومتر کاهش داد.

با افزایش انرژی پخش اعمال شده و استفاده از امواج التراسونیک به مدت ۴ دقیقه امکان شکستن بخشی از کلوخه‌های متوسط به اندازه کلوخه‌های کوچک با ابعاد حداکثر حدود ۰/۹ میکرومتر و اندازه میانه حدود ۰/۱۵ میکرومتر وجود دارد. در صورت افزایش زمان پخش التراسونیک امکان شکستن تمامی کلوخه‌های متوسط به کلوخه‌های کوچک فراهم می‌گردد. شایان توجه است که با اعمال انرژی التراسونیک حتی به مدت ۶۰ دقیقه امکان شکستن کلوخه‌های کوچک به ابعاد ریزتر فراهم نشد.

علاوه بر عامل مقدار انرژی اعمال شده، pH سوسپانسیون نیز نقش مهمی در پخش شدگی ذرات دارد. با افزایش pH از ۴/۵ تا حدود ۱۰ قابلیت پخش شدگی افزایش میابد.

با اعمال انرژی پخش مکانیکی سرعت بالا (۳۰۰۰ دور بر دقیقه) و تنظیم pH در حدود ۱۰ امکان شکستن بخشی از کلوخه‌های متوسط به کلوخه‌های کوچک فراهم آشده و با افزایش زمان پخش به حدود ۶۰ دقیقه امکان تبدیل تمام کلوخه‌های متوسط به کلوخه‌های کوچک میسر شد. لذا اثر استفاده توام انرژی پخش مکانیکی سرعت بالا (۳۰۰۰ دور بر دقیقه) و pH بالا مشابه اثر استفاده از انرژی پخش التراسونیک بدون تنظیم pH است.

در صورت استفاده هم زمان از انرژی پخش التراسونیک به مدت ۴ دقیقه و تنظیم pH، امکان شکستن بخشی از کلوخه‌های کوچک به کلوخه‌های اولیه با ابعاد حداکثر حدود ۰/۰۹ میکرومتر و اندازه میانه حدود ۰/۰۴۵ میکرومتر فراهم می شود. با افزایش زمان التراسونیک به ۶۰ دقیقه و تنظیم pH امکان شکستن تمام کلوخه‌ها به کلوخه‌های اولیه وجود دارد. کلوخه‌های اولیه، کلوخه‌هایی هستند که از جوش شدن ذرات نانوسیلیس در حین تشکیل در دمای بالا شکل گرفته‌اند و بنظر نمیرسد امکان شکستن کلوخه‌های اولیه به تک ذرات با روش‌های تنظیم pH و استفاده از مقادیر انرژی زیاد پخش میسر باشد.

طبق بررسی انجام شده سل‌های سیلیس تهیه شده به روش پلیمریزاسیون اسیدسیلیسیک و بدون اعمال انرژی پخش به شکل ذرات اولیه و بدون کلوخه‌شدگی موجود هستند.

۵- مراجع

[۱] رمضانیانپور.ع، مروج جهرمی.م، مودی.ف، ''تاثیر نانوسیلیس بر دوام بتن و مقایسه آن با دوده سیلیسی''، هشتمین کنگره بین المللی مهندسی عمران، شیراز، ۱۳۸۸.

[۲] خانزادی.م، حبیبیان.م، تدین.م و مغربی.م، ''بررسی خواص مکانیکی و شیمیایی ملات سیمان حاوی نانوسیلیس در مقایسه با ملات سیمان حاوی میکروسیلیس''، دومین کنفرانس دانشجویی فناوری نانو، کاشان، ۱۳۸۶.

[۳] سامانی.م، ''بررسی اثر نانوسیلیس بر خواص بتن و مقایسه آن با دوده سیلیسی''، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، ۱۳۸۸.

[۴] شعرباف.م، ابطحی.م، حجازی.م، ''بررسی تاثیرات نانوسیلیس بر مقاوت فشاری و نفوذپذیری بتن به کمک روش مقاومت الکتریکی''، ششمین کنگره ملی مهندسی عمران، ۱۳۹۰.

[۵] خالو.ع و حسینی.پ، ''بررسی رابطه بین مقاومت فشاری و ریزساختار ملات سیمان حاوی پوزولان و نانوذرات''، فصلنامه انجمن بتن ایران، شماره ۳۰، ۱۷-۲۲، تابستان ۱۳۸۷.

[۶] ACI Committee 234, "Guide for the use of silica fume in concrete", American Concrete Institute, 2006.

[۷] Brinkmann.U, Ettlinger.M, Kerner.D, Schmoll.R, "Synthetic Amorphous Silica", Chapter 43 in Colloidal Silica, Fundamentals and applications, Edited by Schick.M.J, Taylor and Francis group, 2006.

[۸] Rahaman.M.N, "Ceramic Processing and sintering", 2nd ed, Marcell Dekker,Inc, 2003.

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

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

[۱۱] Wolsiefer.J, "The measurement and analysis of silica-fume particle size distribution and de-agglomeration of different silica fume product forms", proceeding of 5th international CANMET-ACI conference on durability of concrete, Barcelona, ACI SP242, pp. 111- 130, 2002.

[۱۲] Porro.A, Dolado. J.S,Campillo. I, Erkizia. E, Miguel. Y.de,Ibara.Y.Saez.de, Ayuela.A, "Effect of nanosilica additions on cement pastes", Applications of Nanotechnology in Concrete Design, Dundee, pp. 87- 96, 2005.

[۱۳] Qing.Y, Zenan.Z, Deyn.K, Rongshen.C, "Influence of nano-SiO_2 addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume", Construction and Building Materials, 21, pp. 539- 545, 2007.

[۱۴] Li.H, Xiao.H.G, Ou.J, "A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials", Cement and Concrete Research 34, pp. 435- 438, 2004.

[۱۵] Li.H, Xiao.H.G, Yuan.J, OU.J, "Microstructure of cement mortar with nano-particles", Composites: Part B 35, pp. 185- 189, 2004.

[۱۶] Li.H , Xiao.H.G, Ou.J, "Flexural fatique performance of concrete containing nano-particles for pavement", International Journal of fatigue 29, pp. 1292- 1301, 2007.

[۱۷] Ji.H, "Preliminary study on water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO_2", Cement and Concrete Reaearch 35, pp. 1943- 1947, 2005.

[۱۸] Jo.B.W,Kim.C.H,Lim.J.H, "Characteristics of cement mortar with nano SiO2 particles", ACI materials Journal, Vol 104, No4, pp. 404- 407, 2007.

[۱۹] Jo.B.W,Kim.C.H, Tao.G.H Park.J.B, "Characteristics of cement mortar with nano-SiO2 particles", Construction and Building Materials 21, pp. 1351- 1355, 2007.

[۲۰] Naji Givi.A, Abdul Rashid.S, Aziz.F.N.A, Mohd Salleh.M.A, "Experimental investigation of the size effects of SiO2 nano-particles on the mechanical properties of binary blended concrete", Composites: Part B 41, pp. 673- 677, 2010.

[۲۱] Korpa.A, Kowald.T, Trettin.R, "Hydration behaviour, structure and morphology of hydration phases in advanced cement-based systems containing micro and nanoscale pozzolanic additives", Cement and Concrete Reaearch,28, pp. 955- 962, 2008.

[۲۲] Korpa.A,Trettin.R,K.G.Bottger,J.Thieme,C .Schmidt, "Pozzolanic reactivity of nanoscale pyrogene oxides and their strength contribution in cement-based systems", Advances in Cement Research, 20, no1, pp. 35- 46, 2008.

[۲۳] Amiri.A, Øye.G, SjÖblem.J, "Influence of pH, high salinity and particle concentration on stability and rheological properties of aqueous suspensions of fumed silica", Colloid and Interfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 349, pp. 43- 54, 2009.

[۲۴] Sauter .C, Emin. M.A, Schuchmann.H.P, Tavman.S, "Influence of hydrostatic pressure and sound amplitude on the ultrasound induced dispersion and de-agglomeration of nanoparticles", Ultrasonics Sonochemistry 15, pp. 517–523, 2008.

[۲۵] Jenkins.S, Kirk.S.R, Persson.M, Carlen.J, Abbas.Z, "The role of hydrogen bonding in nanocolloidal amorphous silica particles in electrolyte solutions", Journal of Colloid and Interface Science 339, pp. 351– 361, 2009.

[۲۶] Roberts.W.O, "Silica Manufacturing and applications of water-borne colloidal silica", Chapter 12 in Colloidal Silica, Fundamentals and applications, Edited by Schick.M.J , Taylor and Francis group, 2006.