

بررسی آزمایشگاهی قابلیت پراکندگی نانولوله‌های هالوسیت در محیط سیمانی

مهرداد رزاقیان قادیکلانی^۱، اصغر حبیب‌نژاد کورایم^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران

* ahkorayem@iust.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۲۵

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۱/۱۸

چکیده

اگرچه آثار مثبت نانومواد بر ویژگی‌های کامپوزیت‌های سیمانی اثبات شده است، اما مبحث بسیار مهم پراکندگی صحیح نانومواد در محیط سیمانی، به شکل قابل قبول مورد تحقیق و پژوهش قرار نگرفته است. بر همین اساس، در این مقاله به طور جامع به عوامل موثر بر کلوخه‌شدگی نانولوله‌های هالوسیت در محیط قلیایی سیمان پرداخته شده است و در نهایت راهکاری مبنی بر رفع مشکل کلوخه‌شدن این نانومواد در محیط سیمانی ارائه شده است. نتایج حاکی از آن است که وجود یون‌های Ca^{2+} ، K^+ و Na^+ به عنوان قلیایی‌های محیط سیمان عامل اصلی در تمایل نانوهالوسیت‌ها به کلوخه‌شدگی هستند، این درحالی‌است که یون‌های کلسیم به سبب ایجاد خاصیت پل‌زدگی با شدت بیشتری موجب کلوخه‌شدن نانومواد می‌شوند. مطابق نتایج، با افزایش میزان قلیاییت محیط سیمان تا $pH=11$ پراکندگی نانومواد بهبود می‌یابد. پس از $pH=11$ کلوخه‌شدگی هالوسیت آغاز شده و با افزایش قلیاییت این میزان کلوخه‌شدگی نیز شدت بیشتری پیدا می‌کند و در $pH=13.5$ به بیشترین مقدار می‌رسد. همچنین با استفاده از عامل‌های فعال سطحی مختلف، که یکی از انواع روش‌های بهبود پراکندگی نانومواد می‌باشد، سعی شد بر مشکل کلوخه‌شدگی نانوهالوسیت غلبه شود. نتایج نشان داد عامل‌های فعال سطحی پایه پلی‌کربوکسیلات به مراتب عملکرد بهتری را از خود نشان می‌دهند. همچنین مشاهده شد ۳ درصد وزنی هالوسیت اصلاح‌شده با عامل فعال سطحی نه تنها می‌تواند بیش از ۲۶ و ۲۲ درصد به ترتیب مقاومت فشاری و مقاومت خمشی ملات را نسبت به نمونه کنترل افزایش دهد، بلکه موجب کاهش حدود ۲۸ درصدی نرخ جذب آب ملات سیمانی نیز می‌شود.

واژگان کلیدی: نانولوله هالوسیت، محیط سیمانی، کلوخه‌شدگی، پراکندگی، عامل فعال سطحی.

۱- مقدمه

همواره وجود ضعف‌هایی از قبیل مقاومت کششی پایین، عملکرد ضعیف در برابر بازشدگی و گسترش ترک و دوام نه چندان مناسب، پژوهشگران را به مسیر دستیابی به راهکاری برای بهبود این ویژگی‌ها سوق داده است [2]. این معضلات

کامپوزیت‌های سیمانی به دلیل ویژگی‌هایی مانند قیمت ارزان، مقاومت فشاری مطلوب و دسترسی آسان به‌طور گسترده در صنعت ساخت و ساز مورد استفاده قرار می‌گیرند [1]. با این حال

اصلی کامپوزیت‌های سیمانی اگر اصلاح نشوند، سازه‌ها عملکرد مطلوبی نداشته و در مدت زمان کوتاهی دچار خرابی خواهند شد [3]. بهره‌گیری از الیاف‌های مرسوم یکی از راهکارهای بهبود ویژگیهای کششی و کنترل ترک‌خوردگی است، اما باید توجه کرد که الیاف‌ها تنها در سطح ماکرو می‌توانند ترک‌ها را کنترل کنند و ایده خوبی برای ایجاد پل‌زدگی ریزترک‌های در حد میکرو و نانومتر موجود در خمیر سیمان که از اهمیت بالایی برخوردار است، نخواهند بود

[1, 2]. در چند دهه اخیر، استفاده از نانومواد برای بهبود ویژگی‌های کامپوزیت‌های سیمانی به سبب ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منحصربه‌فردی که نانوذرات دارند رشد چشمگیری داشته است [4]. تحقیقات بسیاری در زمینه تأثیر نانو مواد بر عملکرد کامپوزیت‌های سیمانی صورت گرفته است که اکثر این مطالعات نشان‌دهنده بهبود ویژگی‌های از جمله مقاومت‌های مکانیکی [5-7]، ریزساختار [8]، نفوذپذیری [9]، شکل‌پذیری [10] و دوام [11] بوده است.

در تحقیقات گذشته آثار نانومواد بسیاری مانند نانوسیلیس [12]، گرافن اکساید [13]، نانولوله‌های کربنی [14] و انواع نانورس‌ها مانند مونتموریلونیت و کائولینیت مورد بررسی قرار گرفته است [4]. یکی از نانورس‌هایی که کاربرد آن در کامپوزیت‌های سیمانی به تازگی مورد توجه قرار گرفته است نانولوله‌های هالوسیت است. هالوسیت‌ها نوعی نانومواد معدنی سرشار از سیلیس و آلومینا هستند که در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند [15]. منشأ اصلی پیدایش این مواد بیشتر فرسایش ناشی از هوا یا دگرگونی گرمایی سنگ‌های آلترامافیک، پومیس و شیشه‌های آتشفشانی است [16]. نانوهالوسیت بیشتر در طبیعت به شکل لوله‌ای یافت می‌شود و به سبب نسبت طول به قطر بالایی که دارد در گروه نانومواد یک بعدی دسته‌بندی می‌شود [9]. از منظر شیمیایی، فرمول ساختاری نانولوله هالوسیت معادل $Al_2Si_2O_5(OH)_4.nH_2O$ است که سطوح خارجی آنها سرشار از چهاروجهی‌های سیلیس بوده و هسته داخلی آنها مملو از آلومینیوم اکسید است [17]. از نگاه ابعادی، قطر خارجی و طول نانولوله هالوسیت

به ترتیب در حدود ۳۰-۱۹۰ نانومتر، ۱۰-۱۰۰ نانومتر و ۳-۳۰ میکرومتر می‌باشد [9]. از لحاظ ظاهری، با توجه لوله‌ای بودن، بسیار به نانولوله‌کربنی مشابه هستند و به همین دلیل می‌توانند با عملکرد مسلح‌کنندگی، مقاومت و سختی ماتریس سیمانی را به خوبی افزایش دهند [18]، با این تفاوت که قیمتی به مراتب ارزانتر از نانولوله‌های کربنی دارند [18, 19]. رزاقیان و همکاران تأثیر نانولوله هالوسیت بر ویژگی‌های مقاومتی، ریزساختار و نفوذپذیری ملات سیمانی را بررسی کردند. نتایج حاکی از بهبود مناسب مقاومت‌های فشاری و خمشی، کاهش نفوذپذیری و جذب آب و افزایش مقاومت الکتریکی ملات حاوی ۳ درصد نانوهالوسیت بود [9].

اما یکی از مسائل مهم در بحث عملکرد نانولوله هالوسیت، پراکندگی یا توزیع یکنواخت آن در محیط سیمانی است. در محیط قلیایی حاصل از هیدراتاسیون سیمان به دلیل وجود اندرکنش‌های واندروالسی و الکترواستاتیک میان ذرات هالوسیت و سطح انرژی بسیار بالا، این نانومواد به شدت تمایل به کلوخه‌شدگی از خود نشان می‌دهند که منجر به پراکندگی نه چندان خوب نانوذرات می‌شود [20, 21]. کلوخه‌های نانومواد نه تنها موجب کاهش ظرفیت استفاده از آنها خواهد شد، بلکه موجب افزایش تخلخل در خمیر سیمان شده و به عنوان هسته‌های ضعیفی عمل می‌کنند که باعث ایجاد تمرکز تنش‌ها می‌شود و نتیجه آن کاهش ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت سیمانی خواهد بود [22-24]. به همین منظور، روش‌های فیزیکی (مانند التراسونیک، همزن برشی و آسیاب گلوله‌ای) و روش‌های شیمیایی (مانند پراکنده‌سازها و عامل‌دارکردن شیمیایی سطح) مختلفی برای بهبود پراکندگی نانومواد ارائه شده است. برای محیط سیمانی، یک ترکیبی از التراسونیک (فیزیکی) به منظور ایجاد یک پراکندگی اولیه مناسب و عامل فعال سطحی^۱ (روش شیمیایی-پراکنده‌سازها) برای پایدار کردن پراکندگی نانومواد پیشنهاد شده است [20, 22, 25]. به طور کلی برای پراکندگی نانوذرات در تحقیقات گذشته مبحث بسیار مهم فاکتورهای موثر بر کلوخه‌شدگی نانولوله هالوسیت در محیط قلیایی سیمان مورد توجه قرار نگرفته است، در

حالیکه این موضوع از مهم‌ترین شاخص‌های موثر بر عملکرد صحیح نانومواد در کامپوزیت سیمانی هستند.

بنابراین به دلیل وجود شکاف تحقیقاتی در این بخش، هدف اصلی این پژوهش بررسی عوامل موثر بر پراکندگی نانولوله هالوسیت در محیط قلیایی سیمان و ارائه راهکار برای بهبود پراکندگی آن نانوماده است. در ابتدا رفتار پراکندگی هالوسیت در آب و محیط سیمان مورد مقایسه قرار گرفت. در مرحله بعد، تأثیر یون‌های Ca^{2+} , Na^{+} , K^{+} به عنوان مهم‌ترین یون‌های قلیایی موجود در محیط سیمان بر روند کلوخه‌شدگی نانوهالوسیت بررسی شد. سپس، اثر میزان قلیایت (pH) بر روند کلوخه‌شدگی نانوهالوسیت مورد ارزیابی قرار گرفت. در این تحقیق در گام آخر، به منظور بهبود پراکندگی نانولوله هالوسیت در محیط سیمانی از عامل فعال سطحی استفاده شد. بر همین اساس، آثار عامل‌های فعال سطحی مختلف بر بهبود پراکندگی هالوسیت مورد ارزیابی قرار گرفت. در پایان نیز آزمایش مقاومت فشاری روی نمونه‌های شاهد و نمونه ملات حاوی هالوسیت اصلاح شده با عامل فعال سطحی انجام شد. نتایج این پژوهش نگرش ارزشمندی را برای پرداختن به مبحث مهم پراکندگی نانومواد در کامپوزیت‌های سیمانی ارائه می‌کند و اطلاعات کاربردی فراوانی در رابطه با بهره‌گیری هرچه بهتر از پتانسیل‌های نانولوله هالوسیت فراهم می‌آورد.

آلمان است. نمودار دانه‌بندی ماسه مورد استفاده در این تحقیق در شکل (۱) قابل مشاهده است.

نانولوله هالوسیت مورد استفاده در این تحقیق از استان هونان^۱ کشور چین تهیه شده است و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن در جدول (۲) قابل مشاهده است. همچنین تصویری از پودر نانولوله هالوسیت و تصویر میکروسکوپی حاصل از آزمایش میکروسکوب الکترونی روبشی^۲ این نانوماده در شکل (۲) نشان داده شده است که کاملاً شکل لوله‌ای و یک بعدی این نانومواد را آشکار می‌کند.

برای تهیه محلول‌های قلیایی مورد نیاز از پودرهای NaOH، KOH و $Ca(OH)_2$ که مشخصات آن در جدول (۳) مشخص شده است، استفاده شد.

به منظور بهبود پراکندگی نانولوله هالوسیت در محیط قلیایی سیمان از عامل‌های فعال سطحی مختلفی در این تحقیق استفاده شد که عبارت‌اند از: پلی‌کربوکسیلات^۳، نفتالن سولفونات^۴، لیگنو سولفونات^۵ و هواز^۶. عامل‌های فعال سطحی نام برده شده با استناد بر تحقیق فرانک کولینز و همکاران^۷ و با توجه به این موضوع که آنها در میان تمام عامل‌های فعال سطحی موجود سازگاری بالاتری با سیمان و محیط سیمانی دارند انتخاب شده است [26].

۲-۲- وسایل و ابزار

در این پژوهش از دستگاه التراسونیک پروپی شرکت توسعه فناوری مافوق صوت با توان ۴۰۰ وات، برای پراکندگی هالوسیت و ساخت محلول‌های موردنیاز با غلظت موردنظر استفاده شد. همچنین برای اندازه‌گیری pH نمونه‌ها از pH متر (PL-700PV. Gondo.Taiwan) با دقت ± 0.01 استفاده شد. تصویر این دو دستگاه در شکل (۳) قابل مشاهده است.

۲- برنامه آزمایشگاهی

۲-۱- مصالح مصرفی

مشخصات شیمیایی سیمان پرتلند معمولی تیپ II تهران مطابق با استاندارد ASTM C150 حاصل از آنالیز شیمیایی XRF در جدول (۱) قابل مشاهده است.

ماسه مورد استفاده در این تحقیق، ماسه استاندارد برای آزمایش مقاومت فشاری و خمشی ملات ماسه سیمان، مدل CE 255 است. این ماسه بر اساس استاندارد EN 196-1 کشور

5. LSF
6. AE
7. Frank Collins, et al

1. Hunan
2. Transmission electron microscope
3. PC
4. NSF

شکل ۲. الف) پودر نانولوله هالوسیت ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانولوله هالوسیت

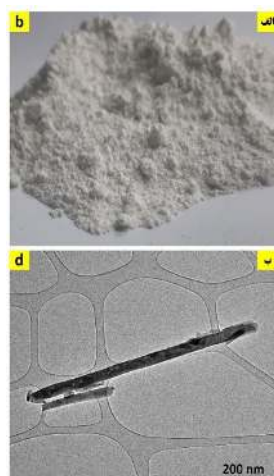


Fig. 2. a) Halloysite nanotube powder b) TEM image of halloysite nanotube

جدول ۳. مشخصات پودرهای مواد قلیایی

Property	Ca(OH) ₂	KOH	NaOH
Compound Formula	H ₂ CaO ₂	HKO	HNaO
Color	White	White	White
Melting Point	580° C	393° C	318° C
Density (gr/cm ³)	2.24	2.04	2.13
Molecular Weight (Da)	74.09	56.11	40

Table 3. Powder properties of alkaline materials

شکل ۳. دستگاه: الف) اندازه‌گیری pH ب) التراسونیک



Fig. 3. a) pH meter b) Ultrasonic device

۴-۲- شرح آزمایش

۴-۲-۱- پراکندگی نانولوله هالوسیت

۴-۲-۱-۱- پراکندگی هالوسیت در محیط سیمانی و آب

دیونیزه

در این آزمایش ابتدا یک محلول هالوسیت با غلظت ۰/۴ gr/lit از طریق حل کردن ۰/۴ گرم پودر هالوسیت در ۱ لیتر آب به صورت دستی و سپس استفاده از دستگاه التراسونیک به مدت ۱۰ دقیقه و با توان ۲۵ وات برای پراکندگی یکنواخت آن تهیه شد. همچنین یک محلول آب-سیمان با نسبت ۱-۳ آماده شد،

جدول ۱. ترکیبات شیمیایی سیمان پرتلند

Component	%
CaO	63
SiO ₂	19.42
SO ₃	6.8
Al ₂ O ₃	3.62
Fe ₂ O ₃	3.23
MgO	2.69
K ₂ O	0.71
TiO ₂	0.29
MnO	0.19
P ₂ O ₅	0.1
Na ₂ O	0.09
Cl	0.06

Table 1. Chemical properties of Portland cement

شکل ۱. منحنی دانه‌بندی ماسه مصرفی

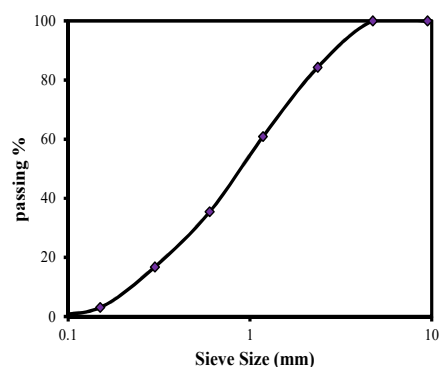


Fig. 1. Gradation curves of aggregate

جدول ۲. مشخصات نانولوله هالوسیت

Property	Value
Purity (%)	98.9
Specific surface area (m ² /gr)	26.29
Pore volume (gr/cm ³)	0.122
Young's modulus (GPa)	250
SiO ₂ (%)	61.8
Al ₂ O ₃ (%)	37.8
Fe ₂ O ₃ (%)	0.312
TiO ₂ (%)	0.078

Table 2. Properties of halloysite nanotube (HNT)

جدول ۴- غلظت محلول‌های شیمیایی استفاده شده برای تولید کاتیون‌های موجود در محیط سیمانی

Added compounds	Concentration (gr/lit)
NaOH	8
KOH	22.4
Ca(OH) ₂	Sat.

Table 4. Concentration of chemical solutions used to produce the cations in the cementitious environment

۲-۴-۱-۳- تأثیر میزان قلیابیت بر روند کلوخه‌شدگی نانوهالوسیت

با توجه به اینکه pH محلول بسیار در بحث دوام بتن مؤثر است و مقدار فلزات قلیایی آزاد در بتن از اهمیت بالایی برخوردار است و همچنین با توجه به اینکه pH بتن بین ۱۲/۵ تا ۱۳/۸ است [30]، بنابراین برای بررسی میزان تأثیر تغییر pH محلول‌های NaOH با غلظت‌های مختلف که منجر به تولید محلول‌هایی با pH‌های تقریبی ۸، ۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۳ و ۱۳/۵ شد، ساخته شدند. در این پژوهش مانند اکثر پژوهش‌ها [27، 30-32] برای ایجاد محیط قلیایی از محلول NaOH استفاده شد. در این آزمایش ابتدا با استفاده از دستگاه pH متر محلول‌هایی حاوی NaOH و با درجه‌های قلیابیت متفاوت تهیه شد. سپس به منظور بررسی اثر درجه قلیابیت بر روند کلوخه شدن نانو هالوسیت مانند آزمایش‌های ۱ و ۲ در زمان‌های مختلف از نمونه‌ها عکس‌برداری شد و با استفاده از عکس‌های تهیه شده روند کلوخه‌شدگی نانو هالوسیت در pH‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. در ساخت محلول‌ها غلظت محلول هالوسیت مورد استفاده ۰/۴ gr/lit بوده و به مدت ۱۰ دقیقه و با توان ۲۵ وات دیسپرس شد، سپس برای ساخت نمونه‌ها ۳ میلی‌لیتر از محلول هالوسیت و ۳ میلی‌لیتر از محلول pH با یکدیگر مخلوط شدند.

۲-۴-۱-۴- اثر عامل‌های فعال سطحی مختلف بر پراکندگی هالوسیت در محیط سیمانی

در این آزمایش برای بررسی اثر عامل‌های فعال سطحی مختلف بر پراکندگی هالوسیت، ابتدا ۰/۵ تا ۱۲/۵ میلی‌لیتر از محلول غلیظ عامل‌های فعال سطحی مختلف تهیه شده جدول (۶)، با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه و ۰/۱ گرم پودر هالوسیت

به این صورت که برای ساخت محلول مورد نظر به ازای هر ۳ گرم آب به میزان ۱ گرم سیمان در یک ظرف ریخته و هم زده شد تا پس از ته‌نشینی سیمان محلول آب-سیمان حاصل شود. این محلول به منظور شبیه‌سازی شرایط محیط سیمانی در کامپوزیت‌های سیمانی ساخته و مورد استفاده شد. سپس نمونه‌های آزمایش ساخته شد، که نمونه‌ها عبارتند از: (۱) نمونه شاهد حاوی ۳ میلی‌لیتر آب مقطر و ۳ میلی‌لیتر از محلول هالوسیت اشاره شده در بالا (محلول با غلظت ۰/۴ gr/lit) (۲) نمونه محیط سیمانی حاوی ۳ میلی‌لیتر از محلول آب-سیمان (توضیح داده شده در بالا) و ۳ میلی‌لیتر از محلول هالوسیت. پس از تهیه نمونه‌ها از این محلول‌های جدید، در زمان‌های مختلف از نمونه‌ها عکس‌برداری شد و با مقایسه تصاویر تهیه شده روند کلوخه‌شدگی و ته‌نشینی نانوهالوسیت تحلیل شد.

۲-۴-۱-۲- تأثیر یون‌های Ca^{2+} ، Na^{+} ، K^{+} بر روند کلوخه‌شدگی نانوهالوسیت

به دلیل اینکه بتن تازه شامل یون‌های فراوانی است و اغلب این یون‌ها به دلیل غلظت پایینی که دارند اثر بسیار کمی در پدیده کلوخه‌شدن خواهند داشت، بنابراین در این پژوهش به بررسی تأثیر کاتیون‌های Ca^{2+} ، Na^{+} ، K^{+} که بیشترین غلظت را در بتن تازه (هشت ساعت اولیه) دارند، پرداخته شده است [28]. بدین ترتیب برای تولید این یون‌ها، از محلول‌های قلیایی حاوی NaOH، KOH و $Ca(OH)_2$ با غلظت‌های پیشنهادی چن و همکاران^۱ استفاده شد جدول (۴) [29]، به این صورت که مقدار وزنی مشخصی از پودر هیدروکسید کاتیون‌های مذکور جدول (۴) در یک لیتر آب حل شده و محلول‌های قلیایی مورد نظر تهیه شد. ۳ میلی‌لیتر از محلول هالوسیت (محلول حاصل از بخش ۲-۴-۱-۱ با غلظت ۰/۴ gr/lit) و ۳ میلی‌لیتر از هر یک از محلول‌های قلیایی ساخته شده به صورت جداگانه با یکدیگر مخلوط شد و بدین ترتیب نمونه‌های آزمایش ساخته شد. با عکس‌برداری از این نمونه‌های ساخته شده در زمان‌های مختلف تأثیر هر یک از این یون‌ها بر روند کلوخه‌شدگی نانوهالوسیت مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۶- میزان مصرف عامل‌های فعال سطحی مختلف

Surfactant	Dosage (ml)
PC	7
LSF	5.5
NSF	12.5
AE	0.5

Table. 6. The dosage of different surfactants

۲-۴-۲- ویژگی‌های ملات حاوی نانولوله هالوسیت

۲-۴-۲-۱- طرح اختلاط

روند اختلاط مصالح برای ساخت ملات ماسه سیمان با توجه به استاندارد ASTM-C305 انجام شده است. برای تمام مخلوط‌های ساخته شده در این تحقیق نسبت آب به سیمان معادل ۰٫۳۷، مقدار فوق‌روان‌کننده پلی‌کربوکسیلات^۱ برابر ۰٫۵ درصد وزنی سیمان، نسبت وزنی ماسه به سیمان ۲/۸ در نظر گرفته شد و تنها متغیر در نمونه‌ها درصد و نوع استفاده از نانولوله هالوسیت بود تا بتوان به خوبی تاثیر این نانوماده را مورد ارزیابی قرار داد. با توجه به اینکه هدف اصلی از ساخت ملات نشان دادن تاثیر نانولوله هالوسیت اصلاح شده با عامل فعال سطحی (سورفکتانت) بر ویژگی‌های کامپوزیت سیمانی است، بنابراین مخلوط‌های ساخته شده به دو گروه کلی تقسیم شدند:

۱- مخلوط‌های حاوی نانولوله هالوسیت اصلاح شده با عامل فعال سطحی: نمونه‌های ۷ و ۲۸ روزه حاوی ۱ درصد (HNT1) و ۳ درصد (HNT3) نانولوله هالوسیت اصلاح شده با عامل فعال سطحی (به صورت محلول در آب) به صورت جایگزین سیمان مصرفی

۲- مخلوط‌های حاوی نانولوله هالوسیت اصلاح نشده با عامل فعال سطحی: نمونه‌های ۷ و ۲۸ روزه حاوی ۳ درصد (HNTP3) نانولوله هالوسیت اصلاح نشده با عامل فعال سطحی (به صورت پودری استفاده شد) به صورت جایگزین سیمان مصرفی

نمونه حاوی ۱ درصد و ۳ درصد نانولوله هالوسیت اصلاح شده (HNT1 & HNT3) به منظور بررسی تاثیر پراکندگی

مخلوط شده و سپس به مدت ۱۲ دقیقه و با توان ۲۵ وات در دستگاه التراسونیک عملیات پراکندگی انجام شد. در پایان از محلول حاصل از اختلاط عامل فعال سطحی، آب دیونیزه و پودر هالوسیت که در بالا ذکر شد ۴ میلی‌لیتر برداشته و در ۲ میلی‌لیتر از آب محیط سیمانی مخلوط شد و در زمان‌های مختلف از فرایند کلوخه‌شدگی هالوسیت عکس‌برداری شد. لازم به ذکر است همان‌گونه که در جدول (۵) نشان داده شده است، با توجه به اینکه کمینه و بیشینه درصد مجاز مصرف عامل‌های فعال سطحی مختلف در کامپوزیت سیمانی (مطابق پیشنهاد شرکت تولیدکننده که در کاتالوگ محصول اشاره شده است) متفاوت است، در این آزمایش نیز با در نظر گرفتن این موضوع، مطابق روند ارائه شده در شکل (۴) نسبت میان عامل‌های فعال سطحی با عامل فعال سطحی پلی‌کربوکسیلات تعیین شد، سپس برای این آزمایش خاص میزان عامل‌های فعال سطحی را با معیار در نظر گرفتن پلی‌کربوکسیلات (PC) به میزان ۷ میلی‌لیتر، بین ۰٫۵ تا ۱۲٫۵ میلی‌لیتر محاسبه و استفاده شد. میزان مصرف هر یک از عامل‌های فعال سطحی در جدول (۶) قابل مشاهده است.

جدول ۵- درصد مجاز عامل‌های فعال سطحی در کامپوزیت سیمانی

Surfactant	Minimum	Maximum	Average
PC	0.1	1.6	0.85
NSF	0.5	2.5	1.5
LSF	0.3	1	0.65
AE	0.04	0.08	0.06

Table. 5. The permitted dosage (%) of different surfactants in cementitious composites

شکل ۴- چگونگی محاسبه و انتخاب میزان مصرف عامل‌های فعال سطحی مختلف در این تحقیق

The average permitted percentage of surfactants for use in cementitious composites	→	PC = 0.85 % , NSF = 1.5 % AE = 0.06 % , LSF = 0.65 %
The ratio of other surfactants to Polycarboxylate-based surfactant	→	$\frac{NSF}{PC} = \frac{1.5}{0.85} \approx 1.77$ $\frac{AE}{PC} = \frac{0.06}{0.85} \approx 0.071$ $\frac{LSF}{PC} = \frac{0.65}{0.85} \approx 0.77$
The content of surfactants used in this research with respect to PC = 7 ml	→	NSF = $1.77 \times 7 \approx 12.5$ ml AE = $0.071 \times 7 \approx 0.5$ ml LSF = $0.77 \times 7 \approx 5.5$ ml

Fig. 4. The evaluation process of dosage of different surfactants for use in current research

شود. در ادامه نمونه‌ها در یک ظرف حاوی آب دیونیزه که فقط 5 ± 1 میلی‌متر آن بالاتر از کف نمونه بود، قرار گرفتند. سپس وزن نمونه‌ها در فواصل زمانی ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۶۰ دقیقه و ۲، ۳، ۴، ۵، ۶ ساعت و ۱، ۲، ۳ و ۴ روز از زمان شروع آزمایش محاسبه شد. به این ترتیب با توجه به اینکه وزن خشک نمونه در مرحله خروج از آون یادداشت شد و با داشتن وزن نمونه در هر یک از فواصل زمانی، میزان نرخ جذب آب در واحد سطح از رابطه ۲ محاسبه شد.

$$A = \frac{m_t}{a \times d \times \sqrt{t}} \quad (2)$$

که در آن A میزان جذب آب در واحد سطح، m_t تغییر وزن نمونه برحسب گرم در زمان t ، a سطح مقطع در تماس آب نمونه برحسب میلی‌متر مربع، d چگالی آب برحسب گرم بر میلی‌متر مکعب و t زمان آزمایش است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- پراکندگی هالوسیت در محیط سیمانی و آب دیونیزه

شکل (۵) رفتار نانولوله هالوسیت را با گذشت زمان در محیط سیمانی و آب دیونیزه شده نشان می‌دهد. شکل (۵ الف) لحظه ابتدایی ساخت محلول‌های مورد نظر را نشان می‌دهد که ته نشینی در زمان اولیه رخ نداده است. بعد از گذشت ۲ ساعت از ساخت محلول‌ها همانطور که در شکل (۵ ب) مشخص است نانولوله‌های هالوسیت در محلول محیط سیمانی شروع به کلوخه شدن و ته‌نشینی می‌کند. دلیل کلوخه‌شدن نانولوله‌های هالوسیت این است که در محیط سیمانی غلظت کاتیون‌های Ca^{2+} ، K^+ و Na^+ بیشتر از سایر یون‌های موجود در هشت ساعت اولیه است [34]، از طرفی هالوسیت در سطح دارای بار منفی است و سطح انرژی بالایی دارد [15] و این عامل سبب جذب ذرات هالوسیت با بار منفی و کاتیون‌های موجود در محیط سیمانی می‌شود و به مرور زمان کلوخه‌های هالوسیت تشکیل شده و ته‌نشینی می‌شوند. شکل (۵ د) روند ته‌نشینی در محیط سیمانی را بعد از ۲۴ ساعت و ۳۵ دقیقه از ساختن محلول‌ها نشان می‌دهد که کاملاً

درصدهای مختلف نانولوله هالوسیت اصلاح‌شده با عامل فعال سطحی (به صورت محلول در آب استفاده شد) بر ویژگی‌های ملات ساخته شد و نمونه حاوی ۳ درصد نانولوله هالوسیت اصلاح نشده با عامل فعال سطحی (HNTF3) (به صورت پودر به سیمان اضافه شد) در راستای مقایسه عملکرد پراکندگی نانولوله هالوسیت اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده با عامل فعال سطحی بر ویژگی‌های ملات ساخته شد.

۲-۲-۴-۲- آزمایش مقاومت‌های مکانیکی

آزمایش مقاومت فشاری ملات مطابق استاندارد ASTM-C109 و روی نمونه‌های ۷ و ۲۸ روزه با ابعاد $5 \times 5 \times 5$ سانتی‌متر انجام شد. در این آزمایش مطابق استاندارد هرکدام از نمونه‌های مکعبی پس از قرارگیری در مرکز دستگاه، تحت نیروی فشاری با نرخ بارگذاری ۱۰۰۰ نیوتن بر ثانیه قرار گرفتند، سپس با تقسیم بار حداکثر بدست آمده از دستگاه فشاری بر مساحت سطح نمونه مکعبی مقاومت فشاری گزارش شد.

مقاومت خمشی نمونه‌های ۷ و ۲۸ روزه با ابعاد $16 \times 4 \times 4$ سانتی‌متر مطابق استاندارد ASTM-C348 ارزیابی شد. در این آزمایش بار خمشی با نرخ معادل ۲۶۰۰ نیوتن بر دقیقه وارد شد، با محاسبه حداکثر بار خمشی توسط دستگاه، مقاومت خمشی هر نمونه با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد.

$$M = \frac{3 \times P \times L}{2 \times B \times D^2} \quad (1)$$

که در آن M مقاومت خمشی، P بار خمشی حداکثر ثبت شده توسط دستگاه، L فاصله میان دو تکیه‌گاه خمشی، B عرض نمونه و D ارتفاع نمونه خمشی آزمایش است.

۲-۲-۴-۲- نرخ جذب آب

نرخ جذب آب کامپوزیت سیمانی ۲۸ روز عمل‌آوری شده مطابق استاندارد ASTM-C1585 و روی سه نمونه دیسکی با قطر ۱۰۰ میلی‌متر و ارتفاع ۵۰ میلی‌متر انجام شد. نمونه‌های آزمایش ابتدا به مدت ۲۴ ساعت در آون با درجه حرارت حدود ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد کاملاً خشک شدند. سپس، سطوح بالایی و جانبی نمونه‌ها با استفاده از پوشش ضد آب کاملاً پوشانده شد تا حرکت رطوبت در این جهات متوقف

هالوسیت تقریباً در ۲ محلول دیگر به ته‌نشینی کامل رسیده است شکل (۶ خ). این تفاوت زمانی می‌تواند به دلیل نیروی جاذبه الکترواستاتیکی بیشتر یون K^+ ناشی از غلظت بیشتر این یون در بتن تازه باشد [34]. از آنجایی که سطح نانو سیلیس دارای بار منفی است و با توجه به اینکه از لحاظ شیمیایی، سطح خارجی نانولوله‌های هالوسیت ویژگی‌هایی مشابه چهاروجهی سیلیس دارند، بنابراین می‌توان انتظار داشت که سطح نانولوله‌های هالوسیت نیز دارای بار منفی باشند [15] و با توجه به مشاهدات انجام گرفته می‌توان ادعا کرد که عمده رفتار کلوخه‌شدگی که به جهت یون‌های آزاد موجود در بتن تازه رخ می‌دهد، در واقع می‌تواند به دلیل نیروی جاذبه الکترواستاتیکی میان نانو ذرات هالوسیت با بار منفی و کاتیون‌های مذکور باشد. شکل ۶. رفتار کلوخه‌شدن نانوهالوسیت در محلول‌های $Ca(OH)_2$ ، $NaOH$ ، KOH (الف) پس از گذشت ۳ دقیقه (ب) ۷ دقیقه (ج) ۱۰ دقیقه (د) ۱۵ دقیقه (ه) ۲۰ دقیقه (خ) ۱ ساعت

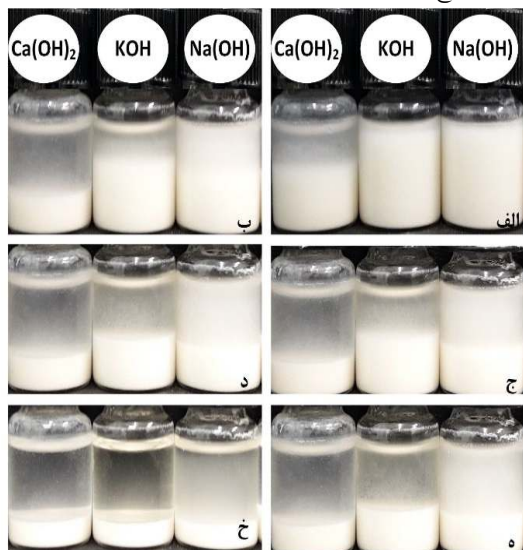


Fig. 6. The agglomeration behaviour of halloysite nanotube in the solution of $Ca(OH)_2$, $NaOH$ and KOH ; after a) 3 minutes b) 7 minutes c) 10 minutes d) 15 minutes e) 20 minutes f) 1 hours

۳-۳- تأثیر درجه قلیائیت بر روند کلوخه‌شدگی نانوهالوسیت

شکل (۷) اثر تغییر pH را در محلول سود با غلظت‌های متفاوت بر روند کلوخه‌شدگی نانوهالوسیت موجود در محلول‌ها نشان می‌دهد. همان‌گونه که در اشکال (۷ الف تا ز) مشخص است

هالوسیت ته‌نشین شده است، این در حالی است که محلول کنترل همچنان تغییری زیادی نداشته و همگن می‌باشد. در بخش‌های بعدی با جزئیات بیشتر دلایل کلوخه‌شدگی هالوسیت در محیط سیمانی بررسی شده است.

شکل ۵- پراکندگی نانولوله هالوسیت در محیط سیمانی (CE) و آب دیونیزه (DW) (الف) حالت اولیه (ب) پس از ۲ ساعت (ج) ۲ ساعت و ۴۵ دقیقه (د) ۲۴ ساعت و ۳۵ دقیقه

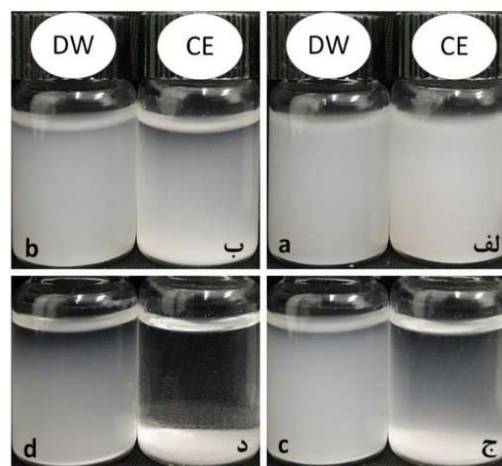


Fig. 5. The dispersion of halloysite nanotube (HNT) in the cementitious environment (CE) and deionized water (DW), a) initial state b) after 2 hours c) after 2 hours and 45 minutes d) after 24 hours and 35 minutes

۲-۳- تأثیر یون‌های Ca^{2+} ، Na^+ ، K^+ بر روند کلوخه‌شدگی نانوهالوسیت

شکل (۶) رفتار نانوهالوسیت را با گذشت زمان در محلول‌های $Ca(OH)_2$ ، $NaOH$ ، KOH نشان می‌دهد. نانوهالوسیت پس از گذشت ۳ دقیقه از زمان اضافه‌شدن به محلول هیدروکسید کلسیم شکل (۶ الف) شروع به کلوخه‌شدن می‌کند که این پدیده می‌تواند به دلیل وقوع خاصیت پل‌زدگی توسط یون دو ظرفیتی Ca^{2+} بین نانوذرات هالوسیت با بار منفی باشد. همانطور که در شکل (۶ ب) مشخص است پس از گذشت حدود ۷ دقیقه نانوذرات هالوسیت در ادامه روند کلوخه‌شدگی در محلول هیدروکسید کلسیم، در محلول پتاسیم هیدروکسید نیز شروع به کلوخه‌شدن می‌کنند و این در حالی است که هالوسیت در محلول سدیم هیدروکسید همچنان پایدار مانده است. با گذشت زمان مطابق اشکال (۶ ج تا ه) این روند ادامه پیدا می‌کند تا اینکه بعد از گذشت ۱ ساعت هالوسیت در محلول سدیم هیدروکسید کمی کلوخه می‌شود و در همین حال

شکل ۷. ته‌نشینی نانوهالوسیت با افزایش pH پس از گذشت الف) ۴ دقیقه (ب) ۱۰ دقیقه ج) ۴۰ دقیقه د) ۶۰ دقیقه ه) ۱۱۰ دقیقه خ) ۲۴۰ دقیقه ص) ۱ روز ض) ۲ روز ز) ۵ روز ذ) ۷ روز

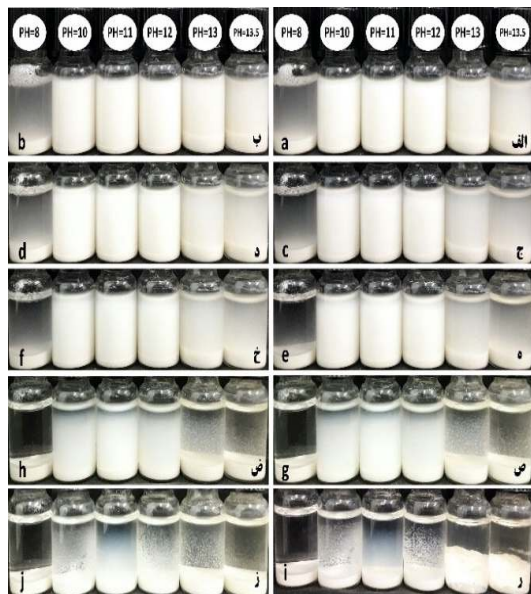


Fig. 7. The deposition of halloysite nanotube with increasing of pH; after a) 4 min b) 10 min c) 40 min d) 60 min e) 110 min f) 240 min g) 1 day h) 2 days i) 5 days j) 7 days

۳-۴- اثر عامل‌های فعال سطحی مختلف بر پراکندگی هالوسیت در محیط سیمانی

در شکل (۸) رفتار نانولوله هالوسیت با گذشت زمان در محیط سیمانی و با عامل‌های فعال سطحی مختلف نشان داده شده است. شکل (۸ الف) لحظه ابتدایی ساخت محلول‌های مورد نظر را نشان می‌دهد، همان‌گونه که در شکل مشخص است در لحظه اولیه هالوسیت در هیچ کدام از محلول‌ها شروع به ته‌نشینی نکرده است و کاملاً محلول همگن و یکدستی را نشان می‌دهد. نانولوله هالوسیت پس از گذشت ۱۵ دقیقه در نمونه کنترل، نفتالن سولفونات، لیگنو سولفونات و هوازا شروع به کلوخه شدن می‌کند (شکل ۸ ب). دلیل این موضوع را می‌توان به این صورت تفسیر کرد که گروه‌های سولفونات از پلیمرهای نفتالن سولفونات و لیگنو سولفونات‌ها با توجه به جذب سطحی بالایی که دارند اگر به مقدار کم مورد استفاده قرار گیرند، به طور کامل جذب ذرات سیمان شده و تأثیر مناسبی بر

پراکندگی نانولوله هالوسیت از pH=8 تا pH=11 بهتر و پس از pH=11 تا pH=13.5 بدتر شده است و این نتایج کاملاً در تصاویر واضح است. در تحقیقات گذشته [27] با بررسی رفتار هالوسیت در pH های پایین و تا pH=11 مشاهده شد بهترین پراکندگی هالوسیت در pH=11 رخ داده است. در این تحقیق نیز نتیجه‌ای مشابه حاصل شده است و بهترین پراکندگی نانولوله هالوسیت در pH=11 اتفاق افتاده است. دلیل این پدیده را می‌توان اینگونه توصیف کرد، زمانی که درجه قلیائیت افزایش می‌یابد به دنبال آن میزان هیدروکسید (OH^-) نیز افزایش می‌یابد و بار منفی در محلول به مقدار قابل توجهی رشد می‌کند، از طرفی با توجه به اینکه سطح هالوسیت دارای بار منفی (SiOH^-) است، با افزایش میزان pH و واکنش شکل گرفته، در سطح هالوسیت SiO^- ایجاد می‌شود که نیروی دافعه میان ذرات هالوسیت را افزایش داده و کلوخه‌شدگی را کاهش می‌دهد. اما این روند تنها تا pH=11 مناسب بوده و در درجه قلیائیت‌های بالاتر از ۱۱ تا درجه قلیائیت ۱۳.۵ پراکندگی هالوسیت نامطلوب می‌شود. وانگ و همکاران^۱ در تحقیق خود به این نتیجه رسیدند که با افزایش pH، ته‌نشینی داخلی یون‌های Ca^{2+} و CO_3^{2-} در داخل لوله هالوسیت افزایش یافته و سپس کلسیم کربنات (CaCO_3) سنتز شده درون لوله هالوسیت رشد می‌کند [35]. این پدیده بدین معناست که کاتیون دو ظرفیتی کلسیم در هالوسیت افزایش می‌یابد و موجب افزایش کلوخه‌شدگی نانوهالوسیت در محیط قلیایی سیمان می‌شود. در بخش قبل به صورت جامع آثار مخرب این کاتیون‌های دوظرفیتی کلسیم در افزایش کلوخه‌شدگی نانولوله هالوسیت توضیح داده شد.

۳-۵- مقاومت‌های مکانیکی

پس از آگاهی نسبت به عوامل موثر بر پراکندگی نانولوله هالوسیت و بهبود مشکل کلوخه‌شدگی هالوسیت در محیط سیمانی با استفاده از عامل فعال سطحی مناسب پایه پلی‌کربوکسیلات، در این بخش بررسی آثار اصلاح هالوسیت با عامل فعال سطحی از طریق بکارگیری آزمایش مقاومت فشاری و مقاومت خمشی انجام شد که نتایج آن به ترتیب در اشکال (۹ و ۱۰) قابل مشاهده است. همان‌گونه که از نتایج واضح است جایگزینی ۳ درصد وزنی هالوسیت اصلاح‌شده (HNT3) با سیمان موجب افزایش بیش از ۲۶ درصدی مقاومت فشاری و ۲۲ درصدی مقاومت خمشی نمونه ۲۸ روزه نسبت به نمونه شاهد شده است. در مقابل، افزودن ۱ درصد هالوسیت اصلاح‌شده با عامل فعال سطحی (HNT1) تنها موجب افزایش حدود ۱۰ درصدی مقاومت فشاری و ۸ درصدی مقاومت خمشی نمونه‌های ۲۸ روز عمل‌آوری شده است. این بهبود را در وهله اول می‌توان به پراکندگی مناسب هالوسیت اصلاح‌شده با عامل فعال سطحی نسبت داد که موجب شد نانولوله هالوسیت بتواند به درستی نقش خود را به عنوان نانوماده تک بعدی ایفا کند، چراکه نتایج حاصل از نمونه‌های حاوی هالوسیت اصلاح‌نشده (HNTP3) حاکی از کاهش مقاومت‌های مکانیکی نسبت به نمونه شاهد بوده است، به گونه‌ای که با افزودن ۳ درصد هالوسیت به صورت پودری و اصلاح‌نشده با عامل سطحی (HNTP3)، مقاومت فشاری و خمشی نمونه‌های ۲۸ روز عمل‌آوری به ترتیب حدود ۲٫۵ و ۱٫۸ درصد نسبت به نمونه کنترل کاهش یافته است. بنابراین کاملاً واضح است، عدم اصلاح نانولوله هالوسیت و افزودن آن به صورت پودری در مخلوط ملات نه تنها موجب بهبود ویژگی‌های نشده است بلکه به دلیل کلوخه‌شدگی و خارج شدن از سایز نانویی، به احتمال زیاد تخلخل‌های جدیدی در ملات ایجاد کرده است که در نهایت موجب کاهش ویژگی‌های کامپوزیت سیمانی شده است. به طور کلی، تاثیرگذاری نانو هالوسیت در صورتی که پراکندگی مناسبی در ماتریس سیمانی داشته باشد می‌تواند در ۵ سازوکار تشریح کرد. در سازوکار اول که در اصطلاح به

پراکندگی نانولوله‌های هالوسیت و حتی بهبود کارایی و روانی کامپوزیت سیمانی نخواهند داشت [36, 37]، در واقع با توجه به جذب سطحی بالا، لیگنو سولفونات، نفتالن سولفونات و هوازا، به سرعت جذب ذرات سیمان می‌شوند و نمی‌توانند بین ذرات هالوسیت قرار گیرند و مانع از جذب و در انتها کلوخه‌شدن ذرات هالوسیت شوند. این روند کلوخه‌شدگی در محلول‌های ذکر شده کاملاً در اشکال (۸ ب تا ض) مشخص است، این در حالی است که نانولوله هالوسیت موجود در محلول حاوی پلی کربوکسیلات پس از گذشت حدود ۲۱ ساعت از زمان ساخت محلول‌ها شکل (۸ خ) تازه اندکی شروع به کلوخه شدن کرده است. این نکته هم قابل ذکر است که با توجه به جذب سطحی بسیار کمتر پلی‌کربوکسیلات نسبت به سایر عامل‌های فعال سطحی، می‌تواند با مقدار بسیار کمتری عملکرد مناسب‌تری را برای دیسپرس نانولوله هالوسیت از خود نشان دهد و به همین دلیل است که در بیشتر تحقیقات پلی‌کربوکسیلات به عنوان افزودنی فوق روان‌کننده مورد استفاده قرار می‌گیرد.

شکل ۸ تاثیر عامل فعال سطحی بر پراکندگی نانولوله هالوسیت (الف) حالت اولیه، بعد از گذشت ب) ۱۵ دقیقه ج) ۵۰ دقیقه، د) ۲ ساعت ه) ۲ ساعت و ۴۵ دقیقه خ) ۲۰ ساعت و ۳۰ دقیقه ص) ۲۵ ساعت ض) ۳۱ ساعت و ۴۰ دقیقه



Fig. 8. The effect of surfactant on the HNT dispersion; a) initial state, after b) 15 min c) 50 min d) 2 hours e) 2 hours and 45 min f) 20 h and 30 min g) 25 h h) 31 h and 40 min

۳-۶- نرخ جذب آب

نتایج آزمایش نرخ جذب آب نمونه‌های کنترل و حاوی نانولوله هالوسیت در شکل (۱۱) قابل مشاهده است. همانطور که در نمودار روشن است، افزودن ۳ درصد وزنی نانولوله هالوسیت اصلاح شده با عامل فعال سطحی (HNT3) توانسته است به خوبی و حدود ۲۸ درصد نرخ جذب آب نمونه ملات سیمانی را نسبت به نمونه شاهد کاهش دهد. مطابق نتایج نمونه حاوی ۱ درصد هالوسیت اصلاح شده (HNT1) حدودا ۱۲٫۵ درصد نرخ جذب آب را بهبود داده است. اما همانطور که در نتایج مقاومتی ملاحظه شد، استفاده از ۳ درصد هالوسیت اصلاح نشده (HNT3) و به صورت پودر جایگزین سیمان نرخ جذب آب را تقریبا ۹٫۵ درصد نسبت به نمونه کنترل افزایش داده است که کاملا هماهنگ بر نتایج بخش ۳-۵ است. کلوخه‌شدگی نمونه‌های HNT3 در ماتریس سیمان سبب می‌شود که اندازه هالوسیت از ابعاد نانویی فراتر رود و به این ترتیب نقش نانویی خود را از دست می‌دهد، این عامل باعث می‌شود نه تنها پتانسیل این نانوماده کاهش می‌یابد بلکه با ایجاد کلوخه‌ها، میزان تخلخل ماتریس را نیز افزایش می‌دهد که در نهایت نفوذپذیری ملات نیز بیشتر می‌شود. از طرفی بهبود نرخ جذب آب نمونه‌های حاوی هالوسیت‌های اصلاح شده با عامل فعال سطحی را می‌توان به سازوکارهای عملکردی نانولوله هالوسیت در ماتریس سیمانی که در بخش ۳-۵ به طور کامل به آن اشاره شد، نسبت داد. علاوه بر آن سازوکارها، از طرفی نانوهالوسیت به واسطه اینکه نوعی رس است، پس از جذب آب قابلیت تورم دارد که این خاصیت می‌تواند عملکرد پرکنندگی این نانومواد در پوشش تخلخل‌های موئینه را افزایش دهد که از این خاصیت می‌توان به عنوان سازوکار پنجم اثرگذاری نانوهالوسیت در کامپوزیت سیمانی نام برد که به شکل مناسبی تخلخل‌های موئینه و در نهایت نرخ جذب آب نمونه ملات را کاهش می‌دهد [9].

بنابراین مطابق نتایج کاملا واضح است که اگر نانولوله‌هالوسیت با استفاده از عامل فعال سطحی اصلاح نشود،

آن خاصیت پرکنندگی^۱ گفته می‌شود، نانوذرات هالوسیت به واسطه اندازه بسیار ریزی که دارند می‌توانند به عنوان یک پرکننده مناسب برای پرکردن فضاهای خالی ماتریس سیمانی عمل کنند. سازوکار دوم مربوط به اثر هسته‌زایی^۲ این نانومواد است که می‌توانند سایت‌های زیادی برای شکل‌گیری هسته‌های اضافی ژل‌های کلسیم سیلیکات هیدراته (C-S-H) ایجاد کنند و بدین صورت ریزساختار ماتریس سیمانی را متراکم‌تر کنند. با توجه به اینکه بخش زیادی از هالوسیت توسط ذرات سیلیس تشکیل شده است بنابراین این نانومواد می‌توانند هنگام فرآیند پوزولانی موجب تشکیل هرچه بیشتر C-S-H در خمیر سیمانی شوند و ریزساختار را بهبود دهند که سازوکار سوم اثرگذاری آنها می‌باشد. سازوکار چهارم، نانوهالوسیت به واسطه ساختار لوله‌ای شکلی که دارد می‌تواند با ایجاد پل‌زدگی^۳ میان ریزترک‌های موجود در ماتریس سیمانی که مانند میلگرد در ابعاد ماکرو و الیاف در ابعاد میکرو عمل می‌کنند، عملکرد خمشی و ریزساختار را مستحکم‌تر کرده و تخلخل را کاهش دهد.

شکل ۹. نتایج آزمایش مقاومت فشاری

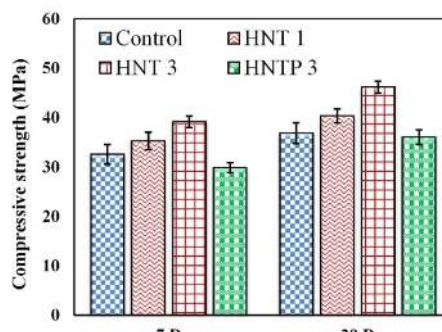


Fig. 9. The results of compressive strength test

شکل ۱۰. نتایج آزمایش مقاومت خمشی

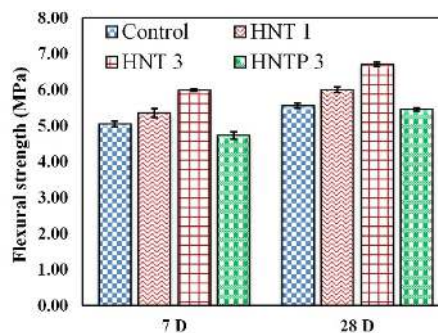


Fig. 10. The results of flexural strength test

و K^+ در محیط سیمانی روند کلوخه شدن نانولوله‌های هالوسیت تسریع می‌شود.

- قلیابیت محیط بر پراکندگی نانولوله‌های هالوسیت تأثیرگذار است. با توجه به اینکه محیط بتن تازه محیط قلیایی است و pH بالایی دارد، بنابراین می‌تواند بر پراکندگی نانولوله‌های هالوسیت تأثیر گذار باشد. در درجه‌های قلیایی بسیار بالا (pH=12 & pH=13 & pH=13.5) از نیروهای دافعه الکترواستاتیک بین نانوذرات هالوسیت کاسته شده و سبب کلوخه شدن نانولوله‌های هالوسیت می‌شود. بهترین پراکندگی برای نانولوله‌های هالوسیت در pH=11 رخ داد.

- نتایج مربوط به تأثیر عامل‌های فعال سطحی مختلف در پراکندگی نانولوله‌های هالوسیت حاکی از آن بود که عامل فعال سطحی پایه پلی‌کربوکسیلات بهترین عملکرد را از خود نشان داد. محلول‌های حاوی نفتالن سولفونات و لیگنو سولفونات و هوازا مشابه نمونه شاهد به سرعت شروع به کلوخه شدن کرده و عملکرد مناسبی را در بهبود پراکندگی نانولوله‌های هالوسیت از خود نشان ندادند.

- نتایج نشان داد که ویژگی‌های ملات ساخته شده با نانولوله‌های هالوسیت اصلاح شده با عامل فعال سطحی (HNT1 & HNT3) نسبت به نمونه شاهد بهبود مناسبی می‌یابد، درحالی‌که حضور نانولوله‌های هالوسیت اصلاح نشده (HNTP3) به دلیل کلوخه شدن در ماتریس، ویژگی‌های ملات را کاهش می‌دهد. در بهترین حالت، ۳ درصد وزنی از نانولوله‌های هالوسیت اصلاح شده با عامل فعال سطحی پایه پلی‌کربوکسیلات (HNT3) توانست تا بیش از ۲۶ درصد مقاومت فشاری، بیش از ۲۲ درصد مقاومت خمشی و حدود ۲۸ درصد نرخ جذب آب ملات سیمانی را نسبت به نمونه شاهد بهبود دهد.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله همکاری و مساعدت مرکز میکروسکوپ الکترونی دانشگاه موناخ استرالیا، آزمایشگاه نانو عمران و آزمایشگاه تکنولوژی بتن دانشگاه علم و صنعت ایران را در انجام این پژوهش ارج می‌نهند.

کلوخه‌های هالوسیت در ماتریس سیمانی شکل می‌گیرد و عملاً این ماده هیچکدام از پنج سازوکار نام برده شده را نمی‌تواند اجرا کند و نتیجه آن عدم بهبود ویژگی‌های مکانیکی و دوامی کامپوزیت سیمانی می‌شود.

شکل ۱۱. نتایج آزمایش نرخ جذب آب

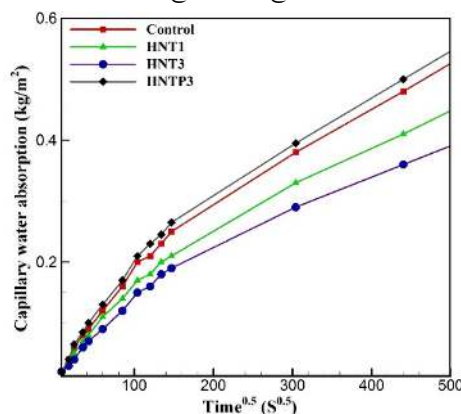


Fig. 11. The results of rate of water absorption test

۴- نتیجه گیری

هر چند نانو ذرات هالوسیت می‌توانند عملکرد مطلوبی در بهبود ویژگی‌های کامپوزیت‌های سیمانی داشته باشند، اما چالش پراکندگی این نانومواد در محیط سیمانی همواره وجود دارد. بر همین اساس در این تحقیق به طور جامع به عوامل موثر بر این چالش پرداخته شد که نتایج آن به شرح زیر است.

- در بررسی پراکندگی هالوسیت در محیط سیمانی و آب مشخص شد که نانولوله‌های هالوسیت در محلول محیط سیمانی با سرعت بالاتری شروع به کلوخه شدن و ته‌نشینی می‌کند. دلیل کلوخه شدن نانولوله‌های هالوسیت را می‌توان به این شکل تفسیر کرد که در محیط سیمانی غلظت کاتیون‌های Na^+ ، K^+ و Ca^{2+} بیشتر از سایر یون‌های موجود در هشت ساعت اولیه می‌باشد. به همین دلیل هالوسیت با بار منفی به این کاتیون‌ها جذب شده و کلوخه شدن در هالوسیت رخ می‌دهد.

- در بررسی تأثیر یون‌های آزاد بر پراکندگی نانولوله‌های هالوسیت مشاهده شد که یون دو ظرفیتی کلسیم بیشترین تأثیر و یون سدیم کمترین تأثیر را بر کلوخه شدن هالوسیت دارند. وجود کاتیون Ca^{2+} باعث ایجاد پل زدگی توسط این یون دو ظرفیتی می‌شود، همچنین به دلیل نیروی جاذبه الکترواستاتیکی کاتیون‌های Na^+

۶- مراجع

- using with coarse aggregate. In: Structures, 2021. Elsevier, pp 2893-2902.
- [11] Joshaghani, A., Balapour, M., et al. 2020 Effects of nano-TiO₂, nano-Al₂O₃, and nano-Fe₂O₃ on rheology, mechanical and durability properties of self-consolidating concrete (SCC): An experimental study. *Construction and Building Materials*, 245, 118444.
- [12] Abhilash, P., Nayak, D.K., et al. 2021 Effect of nano-silica in concrete; a review. *Construction and Building Materials*, 278, 122347.
- [13] Korayem, A.H., Ghoddousi, P., et al. 2020 Graphene oxide for surface treatment of concrete: A novel method to protect concrete. *Construction and Building Materials*, 243, 118229.
- [14] Imanian, S., Jalaly, M., et al. 2020 Performance improvement of cement paste loaded with MWCNT-magnetite nanocomposite. *Advances in cement research*, 1-10.
- [15] Farzadnia, N., Ali, A.A.A., et al. 2013 Effect of halloysite nanoclay on mechanical properties, thermal behavior and microstructure of cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 48, 97-104.
- [16] Yuan, P., Tan, D., et al. 2015 Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. *Applied Clay Science*, 112, 75-93.
- [17] Joussein, E., Petit, S., et al. 2005 Halloysite clay minerals—a review. *Clay minerals*, 40, 383-426.
- [18] Liu, H., Jin, J., et al. 2020 Influence of halloysite nanotube on hydration products and mechanical properties of oil well cement slurries with nano-silica. *Construction and Building Materials*, 247, 118545.
- [19] Eftekhari, M., Mohammadi, S., et al. 2018 A hierarchical nano to macro multiscale analysis of monotonic behavior of concrete columns made of CNT-reinforced cement composite. *Construction and Building Materials*, 175, 134-143.
- [20] Sargam, Y., Wang, K., et al. 2021 Effects of anionic and nonionic surfactants on the dispersion and stability of nanoSiO₂ in aqueous and cement pore solutions. *Cement and Concrete Research*, 144, 106417.
- [21] Korayem, A., Tourani, N., et al. 2017 A review of dispersion of nanoparticles in cementitious matrices: Nanoparticle geometry
- [1] Razzaghian Ghadikolaee, M., Mirzaei, M., et al. 2021 Experimental studies of workability, mechanical behavior and durability properties of basalt-polypropylene fibers-reinforced cementitious mortar. *Modares Civil Engineering journal*, 21, 87-102.
- [2] Razzaghian Ghadikolaee, M., Mirzaei, M., et al. 2020 Simultaneous effects of nano-silica and basalt fiber on mechanical properties and durability of cementitious mortar: An Experimental Study. *Canadian journal of civil engineering*,
- [3] Wang, D., Ju, Y., et al. 2019 Mechanical properties of high performance concrete reinforced with basalt fiber and polypropylene fiber. *Construction and Building Materials*, 197, 464-473.
- [4] Razzaghian Ghadikolaee, M., Habibnejad Korayem, A., et al. 2018 Effect of halloysite nanotubes on workability and permeability of cement mortar. *Modares Civil Engineering journal*, 18, 89-100.
- [5] Ng, D.S., Paul, S.C., et al. 2020 Influence of SiO₂, TiO₂ and Fe₂O₃ nanoparticles on the properties of fly ash blended cement mortars. *Construction and Building Materials*, 258, 119627.
- [6] Gu, Y., Xia, K., et al. 2020 Synthesis of nanoSiO₂@ graphene-oxide core-shell nanoparticles and its influence on mechanical properties of cementitious materials. *Construction and Building Materials*, 236, 117619.
- [7] Gao, C., Huang, L., et al. 2020 Mechanical properties of recycled aggregate concrete modified by nano-particles. *Construction and Building Materials*, 241, 118030.
- [8] Meddah, M., Praveenkumar, T., et al. 2020 Mechanical and microstructural characterization of rice husk ash and Al₂O₃ nanoparticles modified cement concrete. *Construction and Building Materials*, 255, 119358.
- [9] Ghadikolaee, M.R., Korayem, A.H., et al. 2021 The halloysite nanotube effects on workability, mechanical properties, permeability and microstructure of cementitious mortar. *Construction and Building Materials*, 267, 120873.
- [10] Öksüz, N., Anil, Ö., et al. Investigation of mechanical properties of high-performance hybrid fiber concretes adding nanomaterials

- 74, 47-57.
- [33] Wang, X. and Alvarado, V. 2011 Kaolinite and silica dispersions in low-salinity environments: Impact on a water-in-crude oil emulsion stability. *Energies*, 4, 1763-1778.
- [34] Zhao, L., Guo, X., et al. 2016 Investigation of the effectiveness of PC@ GO on the reinforcement for cement composites. *Construction and Building Materials*, 113, 470-478.
- [35] Lvov, Y., Wang, W., et al. 2016 Halloysite clay nanotubes for loading and sustained release of functional compounds. *Advanced Materials*, 28, 1227-1250.
- [36] Yoshioka, K., Tazawa, E.-i., et al. 2002 Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals. *Cement and Concrete Research*, 32, 1507-1513.
- [37] Vikan, H., Justnes, H., et al. 2005 Adsorption of plasticizers-Influence of plasticizer and cement type. *Ann. Trans. Nord. Rheol. Soc*, 13, 127-134.
- perspective. *Construction and Building Materials*, 153, 346-357.
- [22] Sargam, Y. and Wang, K. 2021 Influence of dispersants and dispersion on properties of nanosilica modified cement-based materials. *Cement and Concrete Composites*, 118, 103969.
- [23] Reches, Y., Thomson, K., et al. 2018 Agglomeration and reactivity of nanoparticles of SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, and clays in cement pastes and effects on compressive strength at ambient and elevated temperatures. *Construction and Building Materials*, 167, 860-873.
- [24] Kong, D., Su, Y., et al. 2013 Influence of nano-silica agglomeration on fresh properties of cement pastes. *Construction and Building Materials*, 43, 557-562.
- [25] Kawashima, S., Seo, J.-W.T., et al. 2014 Dispersion of CaCO₃ nanoparticles by sonication and surfactant treatment for application in fly ash-cement systems. *Materials and Structures*, 47, 1011-1023.
- [26] Collins, F., Lambert, J., et al. 2012 The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube-OPC paste mixtures. *Cement and Concrete Composites*, 34, 201-207.
- [27] Joo, Y., Sim, J.H., et al. 2013 Opening and blocking the inner-pores of halloysite. *Chemical Communications*, 49, 4519-4521.
- [28] Rajabipour, F., Sant, G., et al. 2008 Interactions between shrinkage reducing admixtures (SRA) and cement paste's pore solution. *Cement and Concrete Research*, 38, 606-615.
- [29] Chen, S.J., Wang, W., et al. 2016 Distribution of carbon nanotubes in fresh ordinary Portland cement pastes: understanding from a two-phase perspective. *RSC Advances*, 6, 5745-5753.
- [30] Plusquellec, G., Geiker, M.R., et al. 2017 Determination of the pH and the free alkali metal content in the pore solution of concrete: Review and experimental comparison. *Cement and Concrete Research*, 96, 13-26.
- [31] Gray, N., Lumsdon, D.G., et al. 2016 Effect of pH on the cation exchange capacity of some halloysite nanotubes. *Clay minerals*, 51, 373-383.
- [32] Pasbakhsh, P., Churchman, G.J., et al. 2013 Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers. *Applied Clay Science*,

Experimental investigation of dispersion capability of halloysite nanotube in the cementitious environment

Mehrdad Razzaghian Ghadikolaee¹, Asghar Habibnejad Korayem^{2*}

¹ PhD Student, Faculty of Civil Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

² Associate Professor, Faculty of Civil Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

*ahkorayem@iust.ac.ir

Abstract

Cementitious composites are mainly used in the construction industry due to their good characteristics such as low cost, acceptable compressive strength, and easy access. However, there are many weaknesses in these materials, including low tensile strength, brittle behavior, and unacceptable durability (service life), which need to be improved to achieve more sustainable constructions. Nowadays, the using of nanotechnology have been growing and nanomaterials have been widely used in compound with a multitude of conventional materials. The outstanding chemical and physical properties of nanomaterials enable them to play a key role in various applications, such as modifying the material structure, ameliorating the properties of the material, and manufacturing modern multifunctional products. Recent advances in nanotechnology have led to produce nano-sized particles that can improve the durability performance of construction materials. Nanoparticles such as nano-silica, nano-Fe₂O₃, nano-clay, carbon nanotube (CNT), nano-Al₂O₃, nano-TiO₂, and graphene oxide have been used to enhance the properties of cementitious composites. The performance of halloysite nanotube on the characteristics of cementitious composites has been studied less than other nanomaterials. Although the positive effects of nanomaterials such as halloysite nanotube (HNT) on the properties of cementitious composites have been proven, the very important issue of the correct and proper dispersion of nanomaterials in the cementitious environment has not been studied acceptably. The high surface energy and interparticle forces, including van der Waals, hydrogen bonding, and electrostatic interactions, make the nanomaterials highly susceptible to agglomeration. The aggregates of nanomaterials not only decrease their benefit but also act as potential weak spots in cementitious composites that can cause stress concentration, therewith diminishing the mechanical properties of cementitious composites. In this regard, the current paper investigated the effective factors on the agglomeration of halloysite nanotube (HNT) in the cementitious alkaline environment. Finally, this paper presented an approach for solving the problem of HNT agglomeration. Results showed that Ca²⁺, K⁺, and Na⁺ ions as alkaline agents of cement environment are the main factors to provide a state for HNT agglomeration. Among them, Ca²⁺ has more effect in agglomeration of halloysite nanotube due to the bridging effect between halloysite particles. From the results, the dispersion of HNT made better with increasing the alkalinity of cement environment until pH=11, while after this pH, the agglomeration of HNT started and the intense of agglomeration raised with the increase of pH, where it reached a maximum value at pH=13.5. Common approaches to nanoparticle dispersion are through physical methods (e.g., ultrasonic, high shear mixing, ball milling, etc.) and chemical methods (e.g., chemical modification of nanoparticle surfaces, use of dispersants such as surfactants, etc.). For the cementitious systems, a combination of ultrasonic and surfactant is mostly suggested. In this research, the effect of various surfactants on overcoming the agglomeration of halloysite nanotube in the cementitious environment was studied. The results indicated that the Polycarboxylate-based surfactant has better performance on improving the dispersion of HNT compared to that of other surfactants. Furthermore, incorporation of 3 wt% HNT enhanced the compressive, flexural and sorptivity of plain mortar up to 26, 22, and approximately 28%, respectively. The outcomes of the current paper display the fact that it is necessary to have special attention on the subject of the proper dispersion of nanomaterials in the cementitious environment for achieving the maximum efficiency of nanomaterials.

Keywords: Halloysite nanotube, agglomeration, dispersion, surfactant, alkaline environment.