

ارزیابی تاثیر روش تولید نانوأهک هیدراته بر خواص فیزیکی قیر

احمد سندس محمد^۱، امیر کاوسی^{۲*}، مهرداد منطقیان^۳

۱. دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس.

۲. استاد، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس.

۳. استاد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس.

* رایانامه نویسنده مسئول: kavussia@modares.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۱/۲۷ - تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۵/۰۱

چکیده

نانومواد علاوه بر انواع کاربردها، برای بهبود خواص رئولوژیکی قیر و افزایش مشخصات مکانیکی مخلوط‌های آسفالتی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند. بالا بودن هزینه‌های تولید این مواد، از جمله موانعی است که استفاده از آن‌ها را محدود کرده است. در این تحقیق دو روش تولید نانومواد برای تولید نانوأهک هیدراته مورد استفاده قرار گرفت. یکی فرآیند مکانیکی با استفاده از دستگاه آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای، و دیگری فرآیند شیمیایی است که در آن از حل نمودن منتخی از مواد شیمیایی در آب مقطر، شامل نیترات کلسیم، هیدروکسید سدیم و سدیم دودسیل سولفات، نانوأهک هیدراته تولید می‌شود. در بخش آزمایشگاهی، پس از تولید نانوأهک هیدراته به روش‌های فوق و در شرایط مختلف، اندازه نانوذرات تولید شده با استفاده از دو روش آزمایش، به نام‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی و آزمایش دینامیکی پراکندگی نور تعیین شد. در روش فیزیکی، اندازه ذرات پس از طی زمان‌های مختلف آسیاب و در روش شیمیایی با تهیه غلظت‌های مختلف محلول نیترات کلسیم و سدیم دودسیل سولفات تعیین شد. میانگین اندازه نانو ذرات پودری تولید شده به روش فیزیکی (پس از ۶ ساعت آسیاب)، ۲۱۱ نانومتر در آزمایش دینامیکی پراکندگی نور، و ۱۱۴ نانومتر در آزمایش میکروسکوپ الکترونی روبشی بود. میانگین اندازه نانوپلیت‌های محلول تولید شده به روش شیمیایی، در غلظت ۳ میلی لیتر محلول نیترات کلسیم و در ضخامت پلیت‌ها به میزان میانگین ۶۸/۵ نانومتر، در آزمایش دینامیکی پراکندگی نور ۳۷۹ نانومتر، و در آزمایش میکروسکوپ الکترونی روبشی، ۱۲۴/۶۱۵ نانومتر بود. نانوأهک‌های تولید شده در اندازه‌های ذکر شده در فوق، در مقادیر ۲، ۴ و ۶ درصد، به دو نوع قیر خالص (۶۰/۷۰ و ۸۵/۱۰۰) اضافه و به صورت مناسب با آن‌ها مخلوط و قیرهای اصلاح شده تهیه شدند. خواص فیزیکی قیرهای اصلاح شده با انجام آزمایش‌های رئومتر برشی دینامیکی و ویسکومتر چرخشی علاوه بر آزمایش‌های استاندارد قیر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داده است که افزودن ۴ درصد نانوأهک هیدراته (تولید شده به روش فیزیکی) خواص قیر را به بهترین حالت بهبود بخشید. در این درصد، ویسکوزیته قیرهای اصلاح شده با نانوأهک هیدراته تولید به روش فیزیکی و شیمیایی به ترتیب حدود ۳۳، ۱۸ درصد برای قیر ۶۰/۷۰ و برای قیر ۸۵/۱۰۰ به حدود ۲۰، ۱۶ درصد بهبود یافت. مقاومت شیارشیدگی قیرهای اصلاح شده به ترتیب در روش فیزیکی و شیمیایی حدود ۷۰ و ۵۴ درصد برای قیر ۶۰/۷۰ و برای قیر ۸۵/۱۰۰ به حدود ۳۰ و ۱۷ درصد افزایش یافت. به این ترتیب که درجه نفوذ قیر کاهش و نقطه نرمی آن افزایش یافت. علاوه بر این، حساسیت حرارتی قیرهای اصلاح شده نیز در مقایسه با قیرهای خالص کاهش یافته است.

کلمات کلیدی: نانوأهک هیدراته، فرآیند تولید فیزیکی، فرآیند تولید شیمیایی، اندازه نانوذرات، خواص قیر اصلاح شده با نانوأهک.

۱- مقدمه

موارد افزایش قیمت این مواد، همانا گرانی روش تولید آن‌ها است. البته آثار مثبت نانومواد که توسط پژوهشگران متعددی مورد مطالعه قرار گرفته است، می‌تواند هزینه بالای این مواد را توجیه کند. یکی از متداول‌ترین و موفق‌ترین روش‌ها در سال‌های اخیر برای دستیابی به این هدف، اصلاح قیر با استفاده از نانومواد بوده است.

تمرکز برخی از پژوهش‌های پیشین بر کاهش مقیاس مواد ماکرو و ریز به ابعاد نانو بوده است که موجب افزایش کاربرد آن‌ها در صنایع مختلف می‌شود، هر چند که به دلیل گرانی بیش از حد در برخی از صنایع مانند راهسازی کاربرد پیدا نکرده‌اند [1]. از جمله

دسته عبارتند از لیتوگرافی، آنودایز و اچ پلاسما [5]. در پژوهشی، با بکارگیری دستگاه سایش لس آنجلس، نانوآهک هیدراته در ۹۰ دقیقه با اندازه متوسط ذرات ۶۰۰ نانومتر تولید شد [6]. ادامه عملیات آسیاب برای بیش از ۹۰ دقیقه تأثیر چندانی بر کاهش اندازه ذرات نانوآهک هیدراته نداشت.

آثار اندازه ذرات نانوآهک هیدراته تولید شده بر عملکرد خستگی قیر و مخلوط آسفالتی در تحقیقی بررسی شد [7]. در این پژوهش میانگین اندازه ذرات نانوآهک هیدراته پس از ۶ ساعت آسیاب، بدون استفاده از عامل کنترل فرآیند، به میزان ۵۰۳ نانومتر اندازه‌گیری شد. با استفاده از عامل کنترل فرآیند، میانگین اندازه ذرات پس از ۶ ساعت آسیاب به ۲۸۱ نانومتر رسید. در هر دو مورد، با افزایش زمان آسیاب (بیش از ۶ ساعت) به دلیل چسبیدن ذرات به یکدیگر، میانگین اندازه ذرات افزایش می‌یافت. در این تحقیق، مدت زمان ۶ ساعت به عنوان زمان بهینه عملیات آسیاب تعیین شد [7]. در مطالعه دیگری آثار اندازه نانوآهک هیدراته بر خواص مخلوط آسفالت داغ مورد بررسی قرار گرفت. در آن تحقیق از آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای برای تولید نانوآهک هیدراته در اندازه‌های بسیار ریز استفاده شد. اندازه متوسط ذرات آهک هیدراته تولید شده در این تحقیق ۲۰۸ نانومتر پس از ۵ ساعت آسیاب بود [8].

روش‌های دسته دوم (سنتز همگن) بر اساس اصول فیزیکی و شیمیایی مولکول‌ها یا تشکیلات اتمی استوار است. در این روش‌ها، نانومواد توسط واکنش‌های شیمیایی یا فرآیندهای فیزیکی از طریق دستکاری در مقیاس اتمی مولکول‌ها تولید می‌شوند [9]. این رویکرد منجر به ساختارهای انتخاب شده پیچیده‌تری از اتم‌ها یا مولکول‌ها و کنترل بهتر اندازه، شکل و محدوده ذرات شد. این روش‌ها که شامل فرآیندهای آتروسول، ته نشینی، سل-ژل، و سنتز هیدروترمال می‌باشند، زمانبر، پیچیده و پرهزینه هستند [4]. چندین گزینه برای روش سنتز پیشنهاد شده است. در یک تحقیق اثر تغییر منبع کلسیم مورد بررسی قرار گرفت [10]. آن‌ها از محلول $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ استفاده کردند که به آن در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد، NaOH به صورت قطره‌ای اضافه شد. نانوذرات به دست آمده بسیار شبیه به آن‌هایی بودند که پیشتر بدست آمده بود [11]. در پژوهشی دیگر از ماده‌ای تجاری به نام Triton X-100 که یک ماده فعال کننده سطحی غیر یونی است برای جلوگیری از

در این راستا نانوآهک هیدراته به دلیل خواص فیزیکی خوب و سطح مخصوص زیاد، مشخصات قیر و مخلوط‌های آسفالتی را به صورت ویژه‌ای بهبود بخشیده است. نانومواد به دلیل اندازه کوچک ذرات آن‌ها (در مقایسه با فیلرها و بسیاری از افزودنی‌های رایج) ویژگی‌های خاص و منحصر به فردی را به مخلوط‌های آسفالتی داغ (HMA)^۱ می‌دهند [2]. در این تحقیق روش‌های تولید نانوآهک هیدراته و نقش این ماده در اصلاح خواص قیر مورد بررسی قرار گرفته است. هدف اصلی تحقیق بررسی و مقایسه بین دو روش فیزیکی و شیمیایی برای تولید نانوآهک هیدراته است. در روش فیزیکی در آزمایشگاه، فیلر آهک هیدراته (HL)^۲ با استفاده از آسیاب گلوله‌ای دوار به نانوآهک هیدراته (NHL)^۳ تبدیل شد. در مقابل، در روش شیمیایی، با فرآیند انحلال و رسوب مواد شیمیایی در آب حاوی نیترات کلسیم $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$ ، هیدروکسید سدیم (NaOH) و سدیم دودسیل سولفات (SDS) نانو ذرات تولید شدند. در پژوهش با هدف بررسی تاثیر این دو روش تولید در ویژگی‌های قیر، خواص فیزیکی قیرهای اصلاح شده حاوی درصد‌های مختلف نانوآهک هیدراته تولید شده به دو روش مورد بررسی قرار گرفت.

۲- ادبیات فنی

۲-۱- روش‌های تولید نانوآهک هیدراته

آهک هیدراته ترکیبی معدنی با فرمول شیمیایی $\text{Ca}(\text{OH})_2$ است. این ماده پودری سفید رنگ است که از ترکیب اکسید کلسیم با آب به وجود می‌آید. دو مسیر اساسی برای سنتز نانوآهک بررسی شده است: سنتز ناهمگن و سنتز همگن [3]. اولی شامل روش سنتی تهیه $\text{Ca}(\text{OH})_2$ به معنای آهک زدایی، و همچنین مسیرهای جدید بر اساس آلکواکسیدهای پیش ساز و کلسیم فلزی است. روش دوم شامل رسوب نانوآهک در محلول آبی از طریق واکنش شیمیایی گونه‌های محلول است. روش اول به فرآیندهای تولید نانوذرات به روش فیزیکی-مکانیکی که مبتنی بر اصول فناوری میکروسیستم است، گفته می‌شود [4]. به کمک چند آسیاب با ابعاد مختلف، مواد به ابعاد نانو تبدیل می‌شوند. روش‌های دیگر این

¹ Hot Mix Asphalt

² Hydrated Lime Filler

³ Nano Hydrated Lime

به دست آمده نشان دهنده افزایش سختی قیر و شاخص نفوذ (PI) آن بود که به نوبه خود منجر به افزایش چسبندگی و انسجام قیر و مخلوط آسفالتی و همچنین امکان استفاده از قیر اصلاح شده با مواد نانو در مناطق با دما و بارهای ترافیکی بالا می شود. در این مطالعه بهینه ترین درصد نانوآهک هیدراته، ۵ درصد گزارش شد. در پژوهش دیگری تأثیر نانوآهک هیدراته تهیه شده از فیلر آهک هیدراته بر رفتار رئولوژیکی قیر بررسی شد [16]. در این پژوهش از نانوآهک هیدراته با درصدهای بالا (۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی قیر) استفاده شد. نتایج نشان داد که خواص رئولوژیکی قیر با افزایش درصد نانوآهک هیدراته بهبود می یابد. استفاده از نانوآهک هیدراته برای اصلاح قیر، به ویژه به میزان ۱۰ درصد وزن قیر، مقاومت در برابر شیارشدگی را در حالت های پیرنشده و پیرشده افزایش داد. همچنین مقاومت در برابر ترک های ناشی از خستگی و حرارتی نیز بهبود یافت.

۳- روش تحقیق

روش تحقیق شامل چهار مرحله مجزا بود. ابتدا مرحله آماده سازی مواد و افزودنی ها بود که شامل استفاده از دو نوع قیر (قیرهای ۶۰/۷۰ و ۸۵/۱۰۰)، فیلر آهک هیدراته و مواد شیمیایی (نیترات کلسیم، هیدروکسید سدیم و سدیم دودسیل سولفات) برای تولید نانوآهک هیدراته بود. در مرحله دوم، ارزیابی اندازه ذرات نانوآهک هیدراته تولید شده با استفاده از آزمایش های میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی، و روش دینامیکی پراکندگی نور صورت گرفت. سپس در مرحله بعدی، قیر و نانوآهک هیدراته با استفاده از مخلوط کن برشی با دور بالا ترکیب شدند. مرحله نهایی شامل انجام آزمایش های تعیین خواص فیزیکی قیرهای اصلاح شده حاوی درصدهای مختلف نانوآهک هیدراته تولید شده بود. شکل (۱) فلوجارت تحقیق را نشان می دهد.

۴- مواد و افزودنی ها

مشخصات فیزیکی دو نوع قیر مورد استفاده در جدول (۱) آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود، نتایج مربوطه در محدوده مقادیر استاندارد این قیرها قرار داشتند.

فیلر آهک هیدراته برای تبدیل به نانو ذرات آهک هیدراته از معادن آهکی شمال شرق تهران تهیه شد. لازم به ذکر است که این

تشکیل بلورهای Ca(OH)_2 استفاده کردند. آن ها با هدف تولید مواد در اندازه نانو، محلول های غلیظ کلرید کلسیم (CaCl_2) و هیدروکسید سدیم (NaOH) را بکار بردند [12]. پژوهشگران گزارش کرده اند که مواد فعال کننده سطحی از تجمع نانو ذرات اولیه هیدروکسید کلسیم (Ca(OH)_2) جلوگیری می کنند که نهایتاً منجر به تولید نانوآهک های واکنش پذیرتر شده و با سرعت بسیار بالایی کربناته می شوند. علاوه بر این، حضور این مواد فرآیند سنتز را تسریع می کند. در این راستا در پژوهشی دیگر با استفاده از مواد فعال کننده سطحی به نانو ذرات صفحه مانند با ابعاد شش ضلعی ۵۰ تا ۴۰۰ نانومتر دست یافتند. در این تحقیق نیازی به افزودن هیدروکسید سدیم (NaCl) به صورت قطره ای هم نبود [12]. با این وجود، شستشوی مکرر با آب برای از بین بردن محصولات جانبی تولید شده و شستن خود مواد فعال کننده سطحی مورد نیاز بود. البته با پذیرش آثار سوء زیست محیطی مواد فعال کننده سطحی به عنوان یک ماده جایگزین زیست محیطی، در برخی از تحقیقات از محلول ژلاتین حاوی مقداری کلرید کلسیم استفاده و محلول هیدروکسید سدیم به صورت قطره ای در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد به محلول اضافه شد [13]. در این مطالعه یک رسوب شیری رنگ پس از سانتریفیوژ ایجاد شد که با چندین بار شست و شو با آب مقطر تا از بین رفتن باقیمانده کلرید سدیم و مواد آلی مشکل حل شد. این پژوهش نشان داد که نهایتاً نانوآهک هیدراته تولید شده، دارای اندازه ذرات ۶۵۰-۶۰۰ نانومتر می باشد.

۲-۲- نقش نانوآهک هیدراته در اصلاح قیر و آسفالت

از نانو مواد برای بهبود خواص رئولوژیکی قیر و افزایش ویژگی های مکانیکی مخلوط های آسفالتی استفاده می شود. استفاده از نانو مواد در بهبود خواص چسبندگی مخلوط های آسفالتی نیز مؤثر است [14]. استفاده از نانو مواد باعث افزایش کندروانی قیر و تغییر رفتار رئولوژیکی آن در دماهای مختلف می شود [2].

در پژوهشی، امکان بهبود خواص رئولوژیکی و ویژگی های فیزیکی قیر و عملکرد مخلوط آسفالتی با استفاده از نانوآهک هیدراته در درصدهای ۱، ۳، ۵ و ۷ نسبت به وزن قیر بررسی شد [15]. نتایج حاکی از بهبود خواص قیر با کاهش درجه نفوذ و افزایش کندروانی و نقطه نرمی آن بود. در نتیجه سخت شدن قیر، حساسیت حرارتی آن نیز کاهش نشان داد. همچنین نتایج

فیلر قبل از استفاده از الک ۰/۰۷۵ میلی متر عبور داده شد. مشخصات آن در جدول (۲) و تصویر میکروسکوپ الکترونی آن در شکل (۲) آورده شده است. همانطور از این تصویر مشاهده می شود، شکل ذرات شش ضلعی یا کروی هستند. مواد شیمیایی مورد استفاده برای تولید نانواهک هیدراته به روش شیمیایی، شامل ترکیب نیترات کلسیم، هیدروکسید سدیم، دودسیل سولفات سدیم و آب مقطر بودند. مشخصات این مواد در جدول (۲) آورده شده است. همه مواد ذکر شده بالا مواد صنعتی هستند که به وفور قابل دسترس می باشند.

جدول ۱. مشخصات قیرهای مورد استفاده

| Properties | A 60/70 | A 85/100 | Test Method |
|---|---------|----------|-------------|
| Penetration (100 g, 5s, 25°C), 0.1 mm | 66.4 | 96.5 | ASTM D5 |
| Softening point, °C | 49.2 | 45.9 | ASTM D36 |
| Flash point, °C | 327 | 320 | ASTM D92 |
| Specific gravity at 25°C, g/cm ³ | 1.016 | 1.013 | ASTM D70 |
| Ductility (25°C, 5cm/min), cm | 109 | 108 | ASTM D113 |
| Viscosity at 135°C, cSt | 293 | 265.8 | ASTM D2170 |

Table 1. Characteristics of the asphalt binders

جدول ۲. مشخصات فیلر آهک هیدراته و افزودنی های شیمیایی

| Specification | Hydrated lime filler (HL) | Calcium nitrate | Sodium hydroxide | Sodium dodecyl sulfate, SDS |
|------------------------------|--|---|--|---|
| pH level | 12.4 | 6-7 | 14-13 | 6-9 |
| Source | Industrial | Industrial | Industrial | Industrial |
| Melting point (°C) | - | 561 | 318 | 204-207 |
| Boiling point (°C) | - | 132 | 1388 | >150 |
| Appearance | Powder | Powder | Soda perk granule | Powder |
| Color | White | Colorless | White | Light yellowish white |
| Particle shape | Hexagonal or spherical | Cubic | Crystal sugar particle size | Spherical |
| Chemical formula | Ca(OH) ₂ | Ca(NO ₃) ₂ | NaOH | CH ₃ (CH ₂) ₁₁ SO ₄ Na |
| Molecular weight (g/mol) | 74.093 | 164.088 | 40 | 288.38 |
| Density (g/cm ³) | 2.211 | 2.504 | 2.13 | 1.1 |
| Dissolvability | Low soluble in water in the form of suspension | Water, alcohol, Solubility in water at 20°C (121.2 g/100ml) | Solubility in water at 20°C (1110 g/l) | Solubility in water at 20°C (150 gm/l) and in ethanol (9.96 g/l) |

Table 2. Specifications of the HL filler and the chemical additives

دارند، عبارتند از: سرعت چرخش دستگاه، مدت زمان آسیاب، نسبت گلوله به پودر (BPR)^۱ و استفاده از ماده کنترل کننده ی فرآیند (PCA)^۲.

کنترل و بهینه سازی پارامترها موجب برقراری تعادل برای شکستن پیوند مواد و اتصال دوباره آن ها در فرآیند آسیاب و نهایتاً

¹ Ball to Powder Ratio

² Process Control Agent

شکل ۱. فلوجارت تحقیق

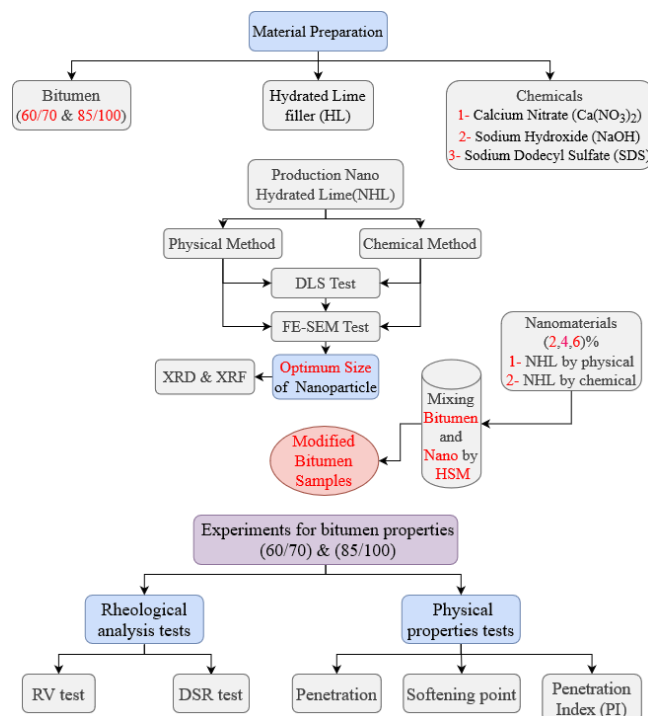


Fig. 1. Flow chart of the research

۵- تولید نانواهک هیدراته

۱-۵- روش فیزیکی

فرآیند فیزیکی تولید نانومواد عموماً استفاده از آسیاب است [17]. در این پژوهش از آسیاب گلوله ای سیاره ای مدل "Feritsch, Pulverisette 5 Classic Line" ساخت آلمان استفاده شد. پارامترهای اصلی که در این روش بر کاهش اندازه ذرات تأثیر

شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی فیلر آهک هیدراته

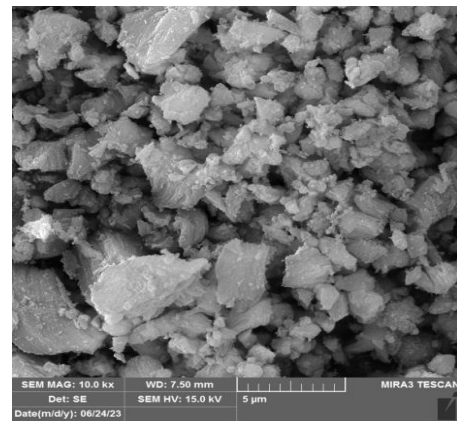
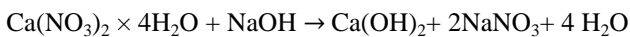


Fig. 2. FE-SEM image of the HL filler

لیتر از محلول نیترات کلسیم در بورت شیشه‌ای (دارای ۵۰ میلی لیتر حجم) وارد شد. در این مرحله محلول نیترات کلسیم به صورت قطره‌ای به محلول هیدروکسید سدیم اضافه می‌شد. ۳- با استفاده از استوانه مدرج، ۲۰ میلی لیتر از محلول هیدروکسید سدیم در بشر با حجم ۱۵۰ میلی لیتر وارد شد. سپس سدیم دودسیل سولفات با وزن ۰/۲ گرم، به عنوان ماده فعال کننده سطحی (سرفکتانت)، و یک ماده پایدار کننده به وزن مولکولی ۲۸۸/۳۸ g/mol به محلول اضافه می‌شد. با آرام تکان دادن بشر، محلول به صورت همگن و بی رنگ تهیه شد.

۴- محلول نیترات کلسیم در بورت مدرج دارای حجم ۵۰ میلی لیتر، روی محلول هیدروکسید سدیم و سدیم دو دسیل سولفات به صورت قطره قطره و به آرامی ریخته شد. با این کار نانوذرات تشکیل شدند که با به هم زدن آرام بشر، رنگ محلول از شفاف و بی رنگ به حالت معلق و کدر تغییر کرد. در پایان با حل شدن نیترات کلسیم $(Ca(NO_3)_2)$ در آب و اضافه شدن هیدروکسید سدیم، نانوپلیت‌های آهک هیدراته تولید شد. فرمول شیمیایی روش فوق به صورت معادله زیر گزارش شده است [21].

(۱)



۶- آزمایشات تعیین اندازه نانو ذرات

چندین روش برای تعیین میانگین اندازه ذرات نانومواد وجود دارد که از آن جمله می‌توان به روش‌های آزمایش پرتو اشعه ایکس (XRD)^۱، و آزمایش پراکندگی دینامیکی نور (DLS)^۲ اشاره نمود. برای تعیین اندازه نانوذرات، ترکیبی از حداقل دو روش، که یکی از آن‌ها روش میکروسکوپی می‌باشد، توصیه شده است [22]. پس در این تحقیق علاوه بر روش پراکندگی دینامیکی نور، اندازه ذرات با روش میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی (FE-SEM)^۳ نیز تعیین شد. برای اندازه‌گیری ذرات با آزمایش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی و طیف سنج فلورئوسانس اشعه ایکس (XRF)^۴، باید نمونه به صورت پودر یا جامد تهیه شود. پس

سبب ایجاد ساختاری پایدار در تولید نانوماده تحت آزمایش می‌شود [18]. براساس مطالعات پیشین، استفاده از ایزوپروپانول نیز به نسبت ۵ درصد وزنی آهک هیدراته، به عنوان ماده کنترل کننده موجب بهبود فرآیند می‌شود [19 و 20]. این ماده که از خانواده الکل‌ها می‌باشد، با ایجاد دافعه بین ذرات نانوآهک هیدراته، از به هم چسبیدن مجدد آن‌ها به یکدیگر جلوگیری می‌کند. پس از آزمایش شرایط مختلف، نهایتاً استفاده از گلوله‌های فولادی به نسبت گلوله به پودر ۵:۱، سرعت چرخش ۲۵۰ دور در دقیقه و مدت زمان آسیاب تا ۱۰ ساعت به عنوان شرایط بهینه تعیین شد. در هنگام فرآیند عملیات آسیاب، برای تعیین اندازه ذرات، هر ۲ ساعت نمونه برداری صورت گرفت. انتخاب سرعت چرخش بیش از ۳۰۰ دور در دقیقه باعث به هم چسبیدن ذرات نانوآهک هیدراته به یکدیگر شد.

۲-۵- روش شیمیایی

کلیات روش شیمیایی تولید نانوآهک هیدراته همانا به رسوب رسانیدن مواد شیمیایی یا مواد نمکی تشکیل دهنده نانوذرات محلول در آب است. به عبارت دیگر، سنتز شیمیایی نانوذرات، ایجاد رسوب با روش‌های مختلف از محلول حاوی ماده مورد نظر است. در این تحقیق تولید نانوآهک هیدراته به روش شیمیایی پس از بهینه سازی به صورت مراحل زیر بود:

- ۱- نیترات کلسیم با وزن ۱/۴۸ g/mol و هیدروکسید سدیم با وزن ۰/۳۶ g/mol در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر در دمای محیط $25^\circ C$ در بالن ژوژه‌های به حجم ۱۵۰ میلی لیتر حل شدند.
- ۲- با استفاده از استوانه مدرج (با حجم ۱۰۰ میلی لیتر)، ۵۰ میلی

¹ X-Ray Diffraction (XRD)

² Dynamic Light Scattering (DLS)

³ Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)

⁴ X-Ray Fluorescence (XRF)

عمل، در FE-SEM به دلیل آثار بار کمتر در مقایسه با SEM، در برخی از نمونه‌های عایق، نیاز به استفاده از پوشش نمونه با رسانا نیست [25].

۶-۳- آزمایشات XRD و XRF

از آزمایشات طیف سنجی پراش اشعه ایکس (XRD) و فلورسانس اشعه ایکس (XRF) نیز برای تعیین ترکیب و درصد عناصر نانوآهک هیدراته تولید شده استفاده شد. آزمایش پراش اشعه ایکس یک روش غیرمخرب است و نیاز به نمونه سازی خاصی ندارد [26]. این روش اطلاعات جامعی درباره ترکیبات شیمیایی و ساختار کریستالی مواد معدنی و صنعتی ارائه می‌دهد. هر ساختار کریستالی، الگوی اشعه X منحصر به فرد خود را دارد که مانند اثر انگشت می‌باشد و می‌توان با مراجعه به جدول‌های مربوطه، ماده مجهول را شناسایی کرد. روش XRF روشی غیرمخرب است که با آن می‌توان ترکیب عناصر موجود در ماده را از نظر کیفی و کمی شناسایی نمود. اصول کار با دستگاه XRF، مانند دستگاه XRD، بر پایه تابش اشعه ایکس است. در این روش اشعه ایکس به نمونه برخورد کرده و حاصل آن جدا شدن الکترون لایه داخلی و ایجاد چاله الکترونی است [27]. لازم به ذکر است که هر کدام از عناصر دارای یک تابش فلورسانس خاص می‌باشند که به عنوان اثر انگشت آن عنصر شناخته شده و منحصر به فرد است. در آزمایش XRF برای به دست آوردن مواد باقیمانده پس از سوختن (L.O.I)^۳، نمونه‌های مورد آزمایش به مدت یک ساعت در کوره با دمای ۹۵۰°C قرار گرفتند.

۷- آزمایشات تعیین خواص قیر

شرایط اختلاط قیرهای منتخب با نانومواد (شامل دما و مدت زمان اختلاط) بر اساس بررسی‌های انجام شده در تحقیقات قبلی انتخاب شدند [7، 8 و 16]. نانوآهک هیدراته و قیر با استفاده از مخلوط کن با دور برشی زیاد (HSM)^۴ با سرعت چرخش ۵۲۰۰ دور در دقیقه، و در دمای ۱۶۰°C به مدت ۴۰ دقیقه مخلوط شدند.

۷-۱- آزمایشات فیزیکی قیر

پس از اختلاط قیر و نانوآهک هیدراته آزمایش‌های استاندارد

نمونه‌ها به مدت حدود ۷۲ ساعت روی صفحه‌ای تخت نگهداری شدند تا خشک شوند. جزئیات اندازه‌گیری‌های انجام شده به شرح زیر است.

۶-۱- پراکنندگی دینامیکی نور

این آزمایش یک روش فیزیکی است که برای تعیین توزیع اندازه ذرات در محلول‌ها و مواد معلق (سوسپانسیون) بکار می‌رود. آزمایش پراکنندگی دینامیکی نور یک روش غیر مخرب و سریع برای تعیین اندازه ذرات در محدوده از چند نانومتر تا چند میکرون است. از مزایای استفاده از این روش می‌توان به زمان کوتاه آزمون، هزینه نسبتاً کم انجام آن، و عدم نیاز به انجام مراحل پیچیده و دشوار آماده سازی نمونه‌ها اشاره نمود [23]. برای تهیه نمونه آزمایش، پودر نانوآهک هیدراته که به روش فیزیکی تولید شده است، ابتدا در محلول اتانول (در حد یک درصد وزنی) ریخته می‌شود و پس از همگن سازی به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه اولتراسونیک در معرض امواج فراصوت قرار گرفته و اندازه ذرات توسط میکروسکوپ دستگاه اندازه‌گیری می‌شود.

۶-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی

با استفاده از روش‌های میکروسکوپی، تصاویری با بزرگ‌نمایی بسیار بالا از ماده بدست می‌آید. یکی از این روش‌ها، اسکن میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۱ است. در این نوع میکروسکوپ، الکترون به سطح نمونه تابیده شده و منعکس می‌شود. سپس توسط سنسور دستگاه شناسایی^۲ شده و به فوتون نوری تبدیل شده، تا تصویر مرئی ایجاد شود. این نوع میکروسکوپ فقط از ساختار سطحی تصویر می‌دهد [24]. مهمترین تفاوت دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبش میدانی (FE-SEM) با دستگاه SEM مربوط به تفنگ الکترونیکی آن می‌باشد. در SEM از لامپ تنگستنی و در FE-SEM از تفنگ الکترونی گسیل میدانی استفاده می‌شود که به تبع آن سایر بخش‌ها از جمله لنزها برای عملکرد بهتر با تفنگ الکترونیکی سازگار شده‌اند. در نتیجه، در وضوح تصویر ایجاد شده با این دو روش تا اندازه‌ای متفاوت است. در FE-SEM وضوح تصویر بالاتر بوده و امکان بزرگنمایی بیشتر نیز فراهم می‌شود. در

³ Loss On Ignition

⁴ High Shear Mixer (HSM).

¹ Scanning Electron Microscope (SEM)

² Detector

روش اندازه‌گیری FE-SEM (۶ نمونه) و DL (۲۴ نمونه) است. بر اساس تصاویر میکروسکوپی و تحلیل آن‌ها با نرم‌افزار Digimizer، توزیع میانگین اندازه نانوذرات نیز تعیین که نتایج آن در شکل (۳) مشاهده می‌شود. اندازه هیدرودینامیکی نانوذرات با آزمایش DLS در مقایسه با اندازه‌های بدست آمده از تصاویر FE-SEM در تمامی نمونه‌ها بزرگتر بود. با استفاده از روش‌های میکروسکوپی اندازه دقیق‌تری از قطر نانوذرات بدست می‌آید. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در هر دو روش، کوچکترین میانگین اندازه ذرات در نمونه‌هایی که به مدت ۶ ساعت آسیاب شدند، در روش‌های DLS و FE-SEM به ترتیب ۲۱۱ و ۱۱۴ نانومتر بود. پس از ۶ ساعت آسیاب، میانگین اندازه ذرات به علت افزایش انرژی سطحی و جذب ذرات توسط یکدیگر، افزایش یافته و پس از ۱۰ ساعت به ترتیب در روش‌های فوق اندازه‌ها به ترتیب ۲۸۷ و ۱۴۴ نانومتر بودند.

جدول ۳. میانگین اندازه‌ی ذرات نانواهک هیدراته پس از زمان‌های مختلف آسیاب

| Average particle size of nano hydrated lime (nanometers) | | | | | | |
|--|----------------|---|-----|-----|-----|-----|
| Test type | Before Milling | Milling Time (hour) | | | | |
| | | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| DLS* | 794 | 433 | 307 | 211 | 274 | 287 |
| FE-SEM** | 206 | 185 | 166 | 114 | 138 | 144 |
| The total number of samples | | 30 samples (24* DLS samples and 6** FE-SEM samples) | | | | |

Table 3. Average NHL particle size after different milling times

شکل ۳. توزیع میانگین اندازه‌ی ذرات نانواهک هیدراته پس از زمان‌های مختلف آسیاب

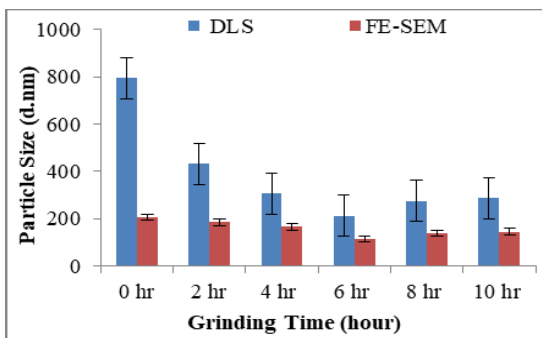


Fig. 3. Average NHL particle size distribution at different milling times in the physical method

میانگین اندازه ذرات تغییر قابل توجهی بعد از ۱۰ ساعت آسیاب (در مقایسه با ۸ ساعت) از خود نشان ندادند. دلیل این امر می‌تواند به این موضوع نسبت داده شود که ذرات ریز نانواهک

قیر روی ترکیب قیر و نانواهک هیدراته، شامل درجه نفوذ (ASTM D5) و نقطه نرمی (ASTM D36) انجام و پارامتر شاخص نفوذ (PI)^۱ تعیین شد.

۲-۷- آزمایش ویسکومتر چرخشی

آزمایش ویسکومتر چرخشی (RV)^۲ طبق استاندارد ASTM D4402، در حال حاضر به عنوان کاربردی‌ترین ابزار برای تعیین ویسکوزیته قیر در دمای اختلاط کارخانه در نظر گرفته می‌شود. عملکرد ویسکومتر چرخشی شامل دوران تیغه‌های عمودی است که با سرعت ۲۰ دور در دقیقه در داخل یک استوانه ثابت نمونه قیر را می‌چرخاند. نیروی لازم برای این چرخش به عنوان ویسکوزیته چرخشی یا ویسکوزیته دورانی تعیین می‌شود.

۳-۷- آزمایش رئومتر برشی دینامیکی

آزمایش رئومتر برشی دینامیکی (DSR)^۳ بر اساس استانداردهای ASTM D7175 و AASHTO-TP5 برای تعیین خواص رئولوژیکی قیرهای خالص و قیرهای اصلاح‌شده با نانواهک هیدراته (NHL) انجام شده است. مدول برشی پیچیده (G^*)^۴، زاویه فاز (δ)^۵ و پارامتر شیارشدگی ($G^*/\sin\delta$)^۶ در بالا مورد بررسی قرار گرفتند.

۸- نتایج و تحلیل

نتایج بدست آمده از آزمایشات بر حسب روش تولید و نوع آزمایش انجام شده، به شرح موارد زیر است.

۸-۱- اندازه‌گیری ذرات نانواهک هیدراته

اندازه‌گیری ذرات نانواهک هیدراته بر حسب روش تولید آن تا اندازه‌ای متفاوت بود که بر حسب نوع روش تولید در زیر شرح داده شده است.

الف) روش فیزیکی

در جدول (۳) میانگین اندازه ذرات نانواهک هیدراته بر حسب زمان‌های مختلف آسیاب آورده شده است. این نتایج مربوط به دو

¹ Penetration Index (PI)

² Rotational Viscometer (RV)

³ Dynamic Shear Rheometer (DSR)

⁴ Complex Modulus (G^*)

⁵ Phase Angle (δ)

⁶ Rutting parameter ($G^*/\sin\delta$)

بررسی قرار گرفت که جزئیات کامل آن‌ها در جدول (۴) آورده شده است. نمودار تغییرات ذرات نانو بر حسب غلظت‌های مختلف محلول نیترات کلسیم در شکل (۵) آورده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود با افزایش غلظت محلول نیترات کلسیم اضافه شده به محلول‌های هیدروکسید سدیم و SDS تا ۳ میلی لیتر، میانگین اندازه ذرات کاهش و پس از آن افزایش نشان می‌دهد. کوچکترین اندازه ذرات محلول $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ، ۳۷۹ نانومتر به دست آمد. با کاهش غلظت یا وزن دودسیل سولفات سدیم SDS (ماده پایدار کننده) تا حد ۰/۲ گرم، میانگین اندازه ذرات کاهش یافته و پس از آن افزایش می‌یافت.

شکل ۵. نتایج DLS توزیع اندازه‌ی ذرات نانوأهک هیدراته تولید شده به روش

شیمیایی

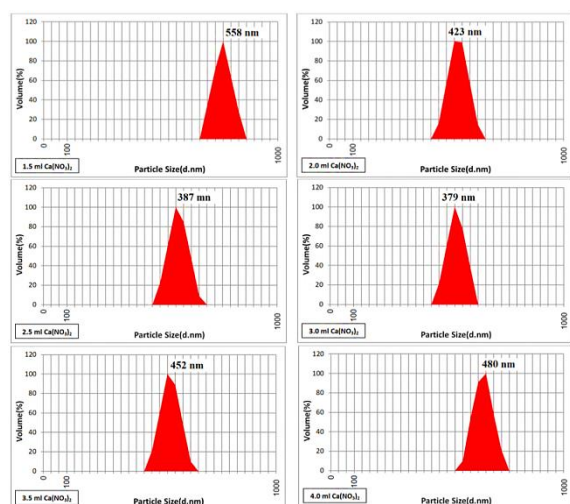


Fig. 5. DLS results of particle size distribution of chemically produced NHL

در نمونه‌های دیگر برای تولید نانوذرات از روش کم شدن غلظت تمامی مواد شیمیایی اصلی تا ۰/۱ وزن مواد اصلی و ۰/۰۱ وزن مواد افزودنی بررسی شد. نمونه نانومواد محلول با حل شدن نیترات کلسیم در ۲۰ میلی لیتر محلول هیدروکسید سدیم و ۰/۲ گرم SDS تهیه شد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود با افزایش غلظت محلول نیترات کلسیم $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ اضافه شده به محلول هیدروکسید سدیم (NaOH) در مقادیر به ترتیب ۲۲/۵ و ۵۰ میلی لیتر از محلول هیدروکسید سدیم و SDS، میانگین اندازه ذرات تا مقادیر بین ۴۱۷ و ۴۸۰ نانومتر کاهش و پس از آن افزایش می‌یافت.

هیدراته در حین آسیاب، پدیده جوش سرد یا بهم چسبندگی ذرات را تجربه می‌کنند. با ادامه آسیاب نمونه، انرژی سطحی و جذب ذرات توسط یکدیگر افزایش یافته و پس از ۱۰ ساعت در روش‌های اندازه‌گیری فوق به ترتیب ۲۸۷ و ۱۴۴ نانومتر اندازه‌گیری شد. در شکل (۴) تصاویر FE-SEM نانوأهک هیدراته پس از زمان‌های مختلف آسیاب نیز آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود گرچه در اثر افزایش زمان آسیاب اندازه ذرات ریزتر می‌شود، اما میزان بهم چسبندگی ذرات ریز نیز بیشتر می‌شود. در مقایسه با کارهای قبلی [6]، اندازه نانوذرات آهک هیدراته تولید شده به روش فیزیکی حدود ۸۳ درصد کاهش یافت.

شکل ۴. تصاویر FE-SEM اندازه‌ی ذرات نانوأهک هیدراته پس از زمان‌های

مختلف آسیاب

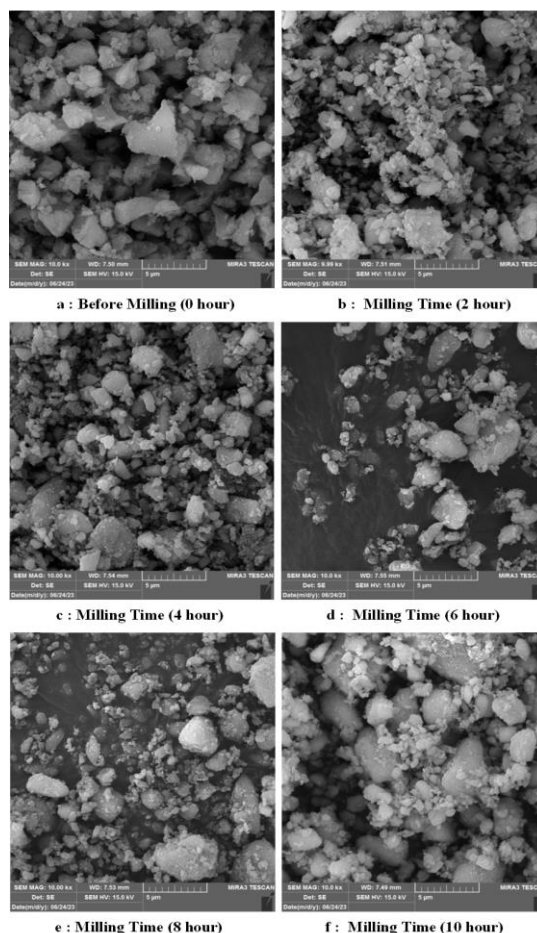


Fig. 4. FE-SEM images of the NHL particle sizes at different milling times

(ب) روش شیمیایی

نانوذرات آهک هیدراته در اندازه‌ها و وزن‌های مختلف (۰/۱ و ۰/۰۱) از وزن مواد اصلی تمامی ترکیبات (مواد شیمیایی) مورد

قطر و ضخامت ذرات نانوأهک هیدراته نیز آورده شده است. این نتایج با استفاده از نرم‌افزار Digimizer تعیین شده است. در خصوص اندازه نانوذرات بهینه (در غلظت ۳ میلی متر محلول نیترات کلسیم) در روش شیمیایی تولید شده، میانگین قطر اندازه ذرات ۱۲۴/۶۱ نانومتر و با ضخامت ۶۸/۵ نانومتر تعیین شد. نتایج آزمایش DLS در مقایسه با نتایج تصاویر FE-SEM در تمامی نمونه‌ها بزرگتر بود. همان‌طور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود ذرات سنتز شده در شرایط بهینه به شکل صفحه‌ای می‌باشند. بیشتر این ذرات دارای مورفولوژی هگزاگونال و دارای ضخامت بسیار کم هستند. همان‌گونه که این شکل نشان می‌دهد، ضخامت ذرات در حدود ۵۰ تا ۱۴۰ نانومتر است. اندازه‌گیری تعداد زیادی از آن‌ها نشان داد که اندازه ضخامت متوسط این ذرات در حدود ۶۸/۵ نانومتر است. در مقایسه به کارهای گذشته [21]، اندازه نانوذرات آهک هیدراته تولید شده به روش شیمیایی حدود ۷۲ درصد کاهش یافت.

جدول ۴. میانگین اندازه ذرات نانوأهک هیدراته در غلظت‌های مختلف محلول نیترات کلسیم

| Sample | NHL particle sizes (nm) produced from $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and NaOH applying chemical method | Calcium Nitrate $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ used (ml) | | | | | | | | |
|-----------------------------|--|---|-------|------|------|------|-----|------|------|-----|
| | | 0.40 | 0.60 | 1.0 | 2.0 | 2.5 | 3.0 | 4.0 | 4.20 | 5.0 |
| First attempt | Sodium Dodecyl Sulfate SDS (g) | | | | | | | | | |
| 1 | 0.10 | 630 | 577 | 490 | 411 | 493 | 984 | 1607 | | |
| 2 | 0.20 SDS+H ₂ O | 6002 | 11065 | 983 | 6058 | 6134 | | | | |
| Second attempt | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (ml) SDS (g) | | | | | | | | | |
| 3 | 0.4 | 12834 | 6023 | 3478 | 1674 | 1837 | 943 | 965 | 1322 | |
| 4 | 0.3 | | 630 | 598 | 489 | 452 | 546 | | | |
| 5* | 0.2 | | 558 | 423 | 387 | 379 | 452 | 480 | | |
| 6 | 0.15 | | 605 | 552 | 540 | 397 | 517 | | | |
| Third attempt | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (ml) SDS (g) | attempt (0.1) from the weight of $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$ and (NaOH) | | | | | | | | |
| 7 | 0.2 | 2224 | 494 | 417 | 432 | 593 | | | | |
| Fourth attempt | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (ml) SDS (g) | attempt (0.01) from the weight of $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$ and (NaOH) | | | | | | | | |
| 8 | 0.2 | 1261 | 715 | 480 | 551 | 947 | | | | |
| The total number of samples | | 45 | | | | | | | | |

Table 4. Average NHL particle size in different concentrations of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

تا ۱۰۰ درصد می‌رسند که هر دو قلیایی بوده و ترکیب خوبی با مواد اسیدی دارند. بر اساس نتایج شکل (۸) نمونه تولید شده به روش فیزیکی، حاوی هیچگونه اکسید سیلیکات کلسیم Ca_3SiO_5 نبود. اما همان‌طور که در شکل (۹) ملاحظه می‌شود، گوگرد، فسفات یا تری اکسید گوگرد و مواد نامطلوب دیگری با مقادیر کم در ترکیب نانوأهک هیدراته تولید شده به روش شیمیایی وجود دارند.

شکل ۶. نمونه‌ای از تصویر FE-SEM ذرات نانوأهک هیدراته تولید شده به روش شیمیایی

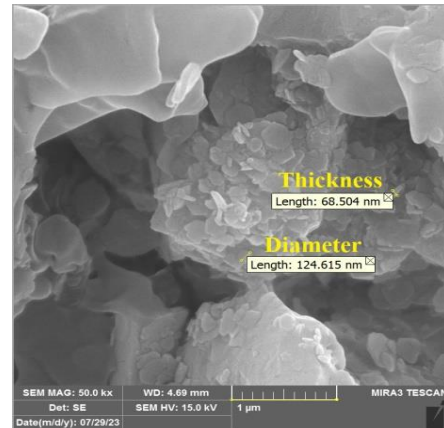


Fig. 6. FE-SEM image of chemically produced NHL particles

اما مقدار و غلظت محلول $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ در مقایسه با روش اصلی خیلی بیشتر بود. نتیجه آن که کاهش وزن مولکولی نانوذرات با کاهش $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ارتباط مستقیم دارد. نمونه‌ای از تصویر میکروسکوپی FE-SEM در شکل (۶) آورده است. در این شکل

۲-۸- نتایج آزمایش XRD

نتایج آزمون XRD در شکل‌های (۷ تا ۹) ارائه شده است. نتایج شکل (۷) حاکی از آن است که مواد معدنی اصلی فیلر آهک هیدراته مورد استفاده در تحقیق برای تولید نانوأهک هیدراته در روش فیزیکی عبارتند از مقادیر زیادی هیدروکسید سدیم $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ ، کربنات کلسیم (CaCO_3) و مقدار کمی اکسید سیلیکات کلسیم $(\text{Ca}_3\text{SiO}_5)$. این دو ماده اصلی در برخی زوایا

شکل ۷. نتایج تحلیل XRD فیلر آهک هیدراته

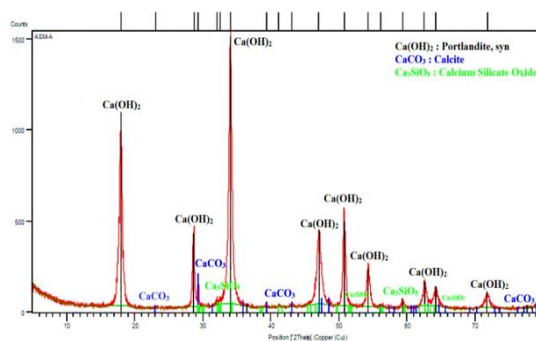


Fig. 7. XRD analysis of the HL filler

شکل ۸. نتایج تحلیل XRD نانوآهک هیدراته (فرایند فیزیکی)

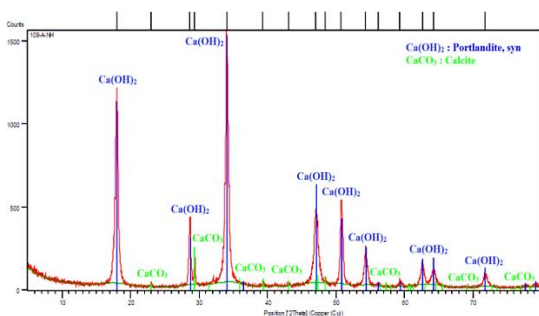


Fig. 8. XRD analysis of the composition of physically produced NHL

شکل ۹. نتایج تحلیل XRD نانوآهک هیدراته (فرایند شیمیایی)

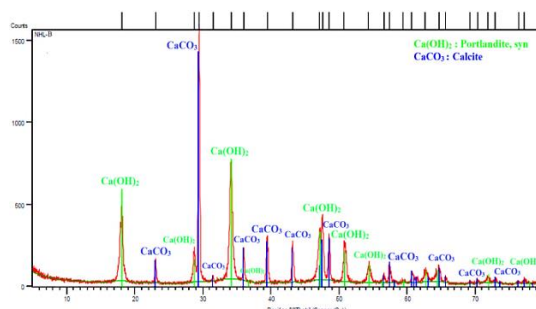


Fig. 9. XRD analysis of the composition of chemically produced NHL

این نتایج حاکی از وجود مقادیر زیاد آهک (CaO) در فیلر آهک هیدراته (به میزان ۷۵٪) بود. مقادیر این ماده در نانوآهک هیدراته (CaOH₂) تولید شده به روش فیزیکی حدود ۷۴٪ بود. اما نسبت به نانوآهک هیدراته تولید شده به روش شیمیایی، حدود ۶۳٪ بود. بیشتر بودن آهک در ترکیب نانوآهک هیدراته سبب بهبود خواص عملکردی قیر اصلاح شده با این نانومواد می شود. همچنین نتایج جدول (۵) نشان می دهد که درصد گوگرد (S) و مواد نامرغوب در ترکیب نانوآهک هیدراته تولید شده به روش شیمیایی بیشتر از مواد متناظر در نانوآهک هیدراته تولید شده به روش فیزیکی است. افت وزنی مواد و عناصر در روش شیمیایی نیز بیشتر از روش فیزیکی است.

۳-۸ نتایج آزمایش XRF

نتایج تحلیل آزمایش XRF در جدول (۵) آورده شده است.

جدول ۵. نتایج تحلیل XRF فیلر آهکی و نانوآهک هیدراته

| Composition | HL | NHL produced by physical method | NHL produced by chemical method |
|--|--------|---------------------------------|---------------------------------|
| Calcium Oxide (CaO) | 74.896 | 73.716 | 63.120 |
| Silicon Dioxide (SiO ₂) | 0.537 | 0.640 | 0.342 |
| Aluminum Oxide (Al ₂ O ₃) | 0.175 | 0.216 | - |
| Hematite (Fe ₂ O ₃) | 0.205 | 0.217 | 0.328 |
| Magnesium Oxide (MgO) | 0.431 | 0.424 | 0.309 |
| Sodium Oxide (Na ₂ O) | 0.017 | 0.022 | 2.765 |
| Manganese Oxide (MnO) | 0.036 | - | 0.023 |
| Zr (zirconium) | 0.003 | - | - |
| Phosphate (P ₂ O ₅) | 0.101 | 0.118 | 0.024 |
| Potassium Oxide (K ₂ O) | - | 0.088 | - |
| Titanium Dioxide (TiO ₂) | - | - | 0.018 |
| Sulfur Trioxide (SO ₃) | 0.046 | 0.052 | 0.061 |
| Sulfur (S) | - | - | 0.732 |
| Chlorine (Cl) | 0.017 | 0.018 | - |
| Strontium (Sr) | 0.016 | 0.017 | 0.006 |
| Pb (Plumbum) | - | - | 0.015 |
| Cerium (Ce) | - | - | 0.004 |
| Vanadium (V) | - | - | 0.003 |
| Zinc (Zn) | - | 0.005 | - |
| Nickel (Ni) | - | 0.007 | - |
| Weight percentage of heat loss (L.O.I) | 23.52 | 24.46 | 32.25 |

Table 5. Results of XRF analysis of the HL filler and NHL

افزایش ویسکوزیته در روش شیمیایی به ترتیب حدود ۱۸ و ۱۶ درصد بود. در نتیجه روش فیزیکی نسبت به روش شیمیایی نتایج بهتری را به دست داده است.

شکل ۱۰. نتایج درجه نفوذ قیرهای خالص و اصلاح شده با نانواهک هیدراته

تولید شده به روش‌های فیزیکی و شیمیایی

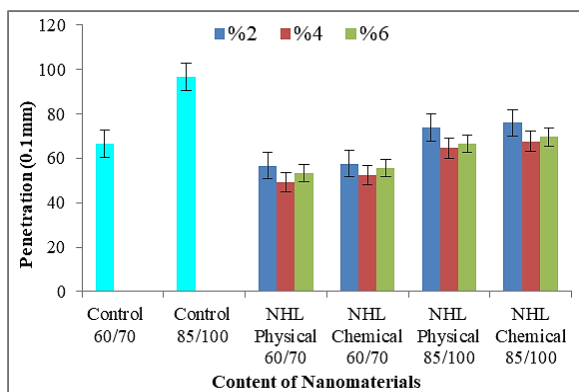


Fig. 10. Penetration of the virgin and the NHL-modified bitumen in physical and chemical methods

شکل ۱۱. نتایج نقطه نرمی قیرهای خالص و اصلاح شده با نانواهک هیدراته

تولید شده به روش‌های فیزیکی و شیمیایی

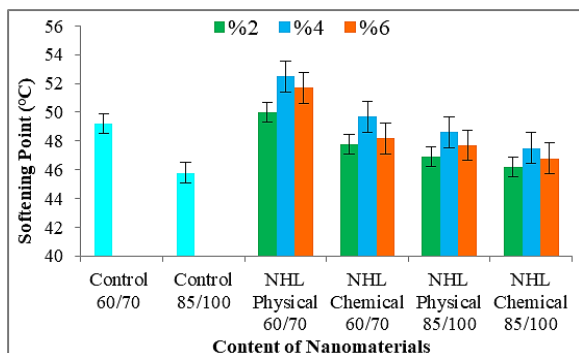


Fig 11. Softening point of the virgin and the NHL-modified bitumen in physical and chemical methods

شکل ۱۲. نتایج شاخص نفوذ (PI) قیرهای خالص و اصلاح شده با

نانواهک هیدراته تولید شده به روش‌های فیزیکی و شیمیایی

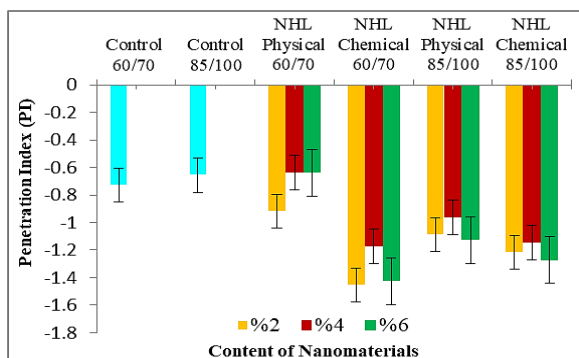


Fig. 12. Penetration index (PI) of the virgin and the NHL-modified bitumen in physical and chemical methods

۴-۸- خواص فیزیکی قیر اصلاح شده با نانواهک هیدراته

نمونه‌های حاوی قیرهای خالص ۶۰/۷۰ و ۸۵/۱۰۰ و قیرهای اصلاح شده با مقادیر ۲، ۴ و ۶ درصد نانواهک هیدراته که به دو روش فیزیکی و شیمیایی تهیه شده بودند، تحت آزمایشات استاندارد قیرهای خالص قرار گرفتند. نتایج آزمایشات درجه نفوذ، نقطه نرمی و شاخص نفوذ (PI) در شکل‌های (۱۰ تا ۱۲) آورده شده است. نتایج حاکی از آن است که با افزایش درصد نانومواد، نقطه نرمی قیر افزایش یافته و موجب بهبود شاخص نفوذ قیر می‌شود. اما درجه نفوذ قیر کاهش می‌یابد. در نتیجه، قیر اصلاح شده با نانومواد سخت تر شده و نسبت به قیر خالص حساسیت حرارتی کمتری به دما نشان می‌دهد. بهترین نتیجه با افزودن ۴ درصد نانواهک هیدراته در روش فیزیکی حاصل شد که درجه نفوذ قیر در مقایسه با روش شیمیایی کمتر و از نظر نقطه نرمی بیشتر بود. همچنین نتایج نشان داد که قیر ۶۰/۷۰ با افزایش نانومواد نسبت به قیر ۸۵/۱۰۰ عملکرد بهتری دارد.

۵-۸- رفتار رئولوژیکی قیرهای اصلاح شده با نانواهک هیدراته

الف) نتایج آزمایش ویسکوزیته دورانی

نمونه‌های حاوی قیرهای خالص ۶۰/۷۰ و ۸۵/۱۰۰ و قیرهای اصلاح شده با مقادیر ۲، ۴ و ۶ درصد نانواهک هیدراته (NHL) که به دو روش فیزیکی و شیمیایی تهیه شده بودند، در آزمایش ویسکوزیته دورانی در سه دمای مختلف ۱۲۰، ۱۳۵ و ۱۶۰ درجه سانتیگراد مورد آزمایش قرار گرفتند. نتایج در شکل‌های (۱۳ و ۱۴) گزارش شده است. این نتایج حاکی از آن است که ویسکوزیته قیرها با افزایش درصد NHL افزایش می‌یافت. در نتیجه، قیرهای اصلاح شده با NHL سفت تر شدند. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دما، ویسکوزیته قیرهای خالص و قیرهای اصلاح شده کاهش می‌یابد. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که افزودن NHL به عنوان یک اصلاح کننده در بهبود خواص قیر مفید است. علاوه بر این، دماهای اختلاط و تراکم مخلوط‌های آسفالتی اصلاح شده با NHL افزایش می‌یافت (شکل ۱۴). با افزودن ۴ درصد NHL نتیجه بهینه به دست آمد. با این درصد در دمای ۱۳۵°C، ویسکوزیته برای قیر ۶۰/۷۰ حدود ۳۳ درصد و برای قیر ۸۵/۱۰۰ حدود ۲۰ درصد افزایش یافت.

قیرهای اصلاح شده با NHL به دو روش فیزیکی و شیمیایی تولید شده، در دمای 64°C ، برای قیر $60/70$ به ترتیب فیزیکی و شیمیایی $2/371$ و $1/59$ کیلو پاسکال و برای قیر $85/100$ مقادیر $1/481$ و $1/393$ کیلو پاسکال بود.

نتایج شکل (۱۶) حاکی از آن است که زاویه فاز (δ) با افزایش دما افزایش می‌یافت. این پارامتر با افزایش درصد NHL کاهش می‌یافت. زاویه فاز قیر ویژگی‌های آن را با توجه به خواص کشسانی و ویسکوزیته قیر نشان می‌دهد. رفتار ویسکوالاستیک قیرهای اصلاح شده با NHL با افزایش مقدار NHL افزوده می‌شد. با افزایش مقدار از این حد بهینه، رفتار با دما به شدت تغییر کرده و خواص کشسانی قیر کاهش می‌یافت. بهترین نتیجه در سطح ۴ درصد NHL تولید شده به روش فیزیکی به دست آمد. با این درصد در دمای 64°C ، زاویه فاز $77/8$ درجه برای قیر $60/70$ و $80/6$ درجه برای قیر $85/100$ به دست آمد. برای قیر $60/70$ زاویه فاز $82/9$ درجه و برای قیر $85/100$ این زاویه $83/1$ درجه بود. بیشترین کاهش در مقدار δ با افزودن ۴ درصد NHL بود.

پارامتر شیارشدگی ($G^*/\sin\delta$) در دماهای بالا شکل (۱۷)، با افزایش دما کاهش می‌یافت. مقادیر پارامتر $G^*/\sin\delta$ برای قیرهای اصلاح شده در درصد بهینه NHL (یعنی ۴ درصد) به دو روش فیزیکی و شیمیایی تولید تعیین شدند. در دمای 64°C پارامتر شیارشدگی، برای قیر $60/70$ به ترتیب برای روش‌های فیزیکی و شیمیایی $2/426$ و $1/61$ کیلو پاسکال و برای قیر $85/100$ به ترتیب $1/501$ و $1/408$ کیلو پاسکال بود. با این درصد در دمای 64°C ، پارامتر شیارشدگی برای قیر $60/70$ حدود ۹۰ درصد و برای قیر $85/100$ حدود ۵۴ درصد افزایش یافت. افزایش این پارامتر در روش شیمیایی به ترتیب حدود ۲۶ و ۱۷ درصد بود. استفاده از قیر $60/70$ اصلاح شده با NHL به روش تولید فیزیکی مقاومت بیشتری در برابر شیارشدگی نشان داد. مقادیر $G^*/\sin\delta$ در حالت پیرنشده بیش از $1/1$ کیلو پاسکال بود که مطابق با مشخصات ASTM D7175 بود.

۹- نتیجه‌گیری

بر اساس بکارگیری دو روش فیزیکی و شیمیایی برای تولید نانوآهک هیدراته و تحلیل نتایج آزمایشات انجام شده، نتیجه‌گیری‌های زیر حاصل شد:

شکل ۱۳. نتایج ویسکوزیته چرخشی (RV) قیرهای خالص و اصلاح شده با NHL تولید شده به روش‌های فیزیکی و شیمیایی

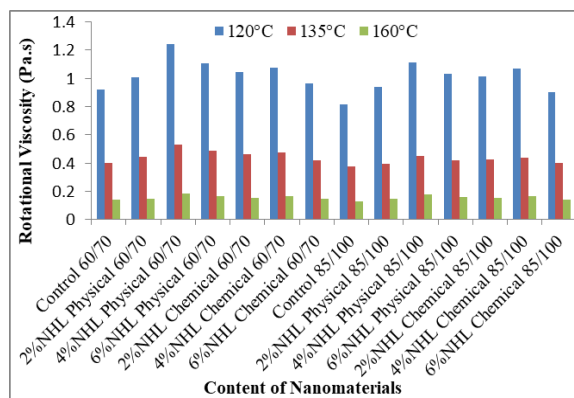


Fig. 13. Rotational viscosity (RV) results of the virgin and the NHL-modified bitumen in physical and chemical methods

شکل ۱۴. آثار نانوآهک هیدراته NHL تولید شده به روش‌های فیزیکی و شیمیایی بر دمای اختلاط و تراکم

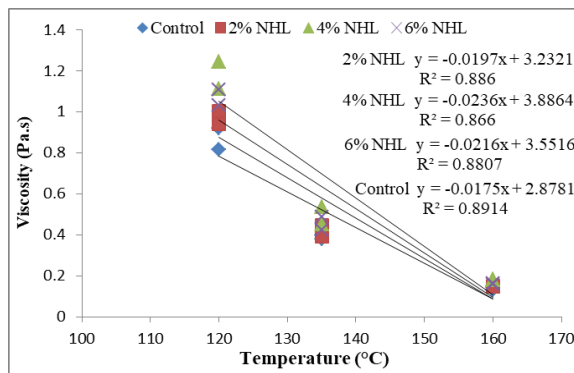


Fig. 14. The effects of NHL on mixing and compaction temperatures

ب) نتایج آزمایش رئومتر برشی دینامیکی

روی نمونه‌های حاوی قیرهای خالص $60/70$ و $85/100$ و قیرهای اصلاح شده با مقادیر ۲، ۴، و ۶ درصد NHL که به دو روش فیزیکی و شیمیایی تهیه شده بودند، آزمایش DSR در دماهای ۵۸، ۶۴ و ۷۰ درجه سانتیگراد روی قیر $60/70$ و در دماهای ۵۲، ۵۸ و ۶۴ درجه سانتیگراد روی قیر $85/100$ انجام شد. نتایج در شکل‌های (۱۵ تا ۱۷) آورده شده است. در شکل (۱۵) نتایج آزمایش مدول برشی پیچیده نشان داد که با افزایش دما، G^* کاهش و با افزایش NHL این پارامتر افزایش یافت. نانومواد دارای سطح ویژه زیاد و اندازه ذرات کوچک، در مقایسه با فیلرها، ویسکوزیته قیرها را افزایش داده و پس از اختلاط، قیر را سفت می‌کنند. در نتیجه این امر منجر به تغییرات منفی در رفتار رئولوژیکی قیرها می‌شود. همان‌طور که مشاهده شد درصد بهینه NHL، ۴ درصد بود. مقادیر مدول G^*

فیزیکی تولید نانوذرات به صورت پودری و با شکل‌های کروی یا شش ضلعی و با قطر اندازه ذرات کوچکتر از ذرات نانوپلیت‌های روش شیمیایی بودند.

۲- روش فیزیکی تولید با استفاده از فرآیند آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای که به صورت پودری بود، به دلیل مزایایی مانند زمان تولید کمتر، سهولت و کنترل اندازه ذرات، مناسب‌تر از روش شیمیایی تشخیص داده شد. با استفاده از این روش در شرایط فرآوری بهینه (زمان آسیاب ۶ ساعت و افزودن PCA ایزوپروپانول با وزن ۵ درصد فیلر آهک هیدراته، سرعت چرخش ۲۵۰ دور در دقیقه و نسبت گلوله به پودر ۵:۱)، ذرات به اندازه‌های میانگین ۲۱۱ نانومتر با آزمون DLS و ۱۱۴ نانومتر با آزمون FE-SEM حاصل شد. در مقایسه با کارهای قبلی، اندازه نانوذرات آهک هیدراته تولید شده به روش فیزیکی حدود ۸۳ درصد کاهش یافت.

۳- از طریق فرآیند شیمیایی، نانوآهک هیدراته با افزودن ۳ میلی لیتر محلول $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ به محلول حاوی ۲۰ میلی لیتر $\text{NaOH} + 0.2\% \text{SDS}$ به صورت ذرات صفحه‌ای یا نانو پلیتی (با میانگین ضخامت ۶۸/۵ نانومتر در پلیت‌ها) تولید شد. میانگین اندازه ذرات در آزمون DLS، ۳۷۹ نانومتر؛ و در آزمون FE-SEM، ۱۲۴/۶۱۵ نانومتر گزارش شد. افزودن SDS به عنوان ماده فعال کننده سطحی (سورفکتانت) برای جلوگیری از تجمع نانوذرات مفید بود. در مقایسه به کارهای گذشته، اندازه نانوذرات آهک هیدراته تولید شده به روش شیمیایی حدود ۷۲ درصد کاهش یافت.

۴- نتایج آزمون‌های XRD و XRF حاکی از آن بود که ذرات تولید شده در فرآیند فیزیکی، حاوی مقادیر آهک بیشتری در مقایسه با فرآیند شیمیایی بود.

۵- از بررسی خواص فیزیکی قیر اصلاح شده با نانوآهک‌های تولید شده مشخص شد که با افزودن ۴ درصد ماده تولید شده به روش فیزیکی بهترین نتیجه حاصل شد. با افزایش نسبت نانوآهک هیدراته، درجه نفوذ قیر کاهش و نقطه نرمی آن افزایش می‌یافت.

۶- نتایج آزمایش ویسکوزیته دورانی (RV) نشان داد که ویسکوزیته در دمای ۱۳۵ درجه سانتیگراد با بکارگیری ۴ درصد NHL، برای قیر ۶۰/۷۰ حدود ۳۳ درصد و برای قیر

شکل ۱۵. نتایج مدول برشی پیچیده (G^*) قیرهای خالص و اصلاح شده با NHL تولید شده به روش‌های فیزیکی و شیمیایی

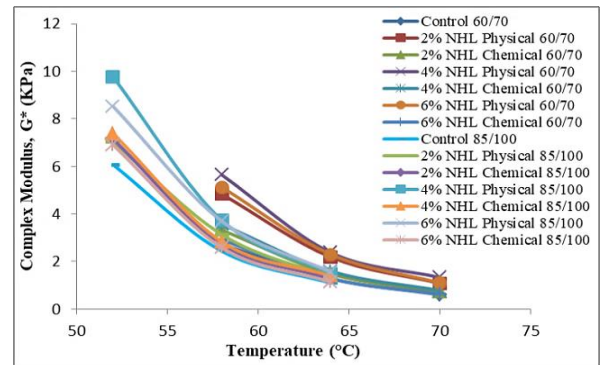


Fig. 15. Results of complex shear modulus (G^*) of the virgin and the NHL-modified bitumen in physical and chemical methods

شکل ۱۶. نتایج زاویه فاز (δ) قیرهای خالص و اصلاح شده با NHL تولید شده به روش‌های فیزیکی و شیمیایی

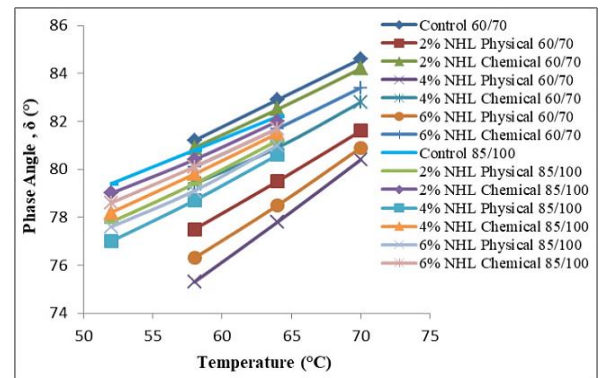


Fig. 16. Results of phase angle (δ) of the virgin and the NHL-modified bitumen in physical and chemical methods

شکل ۱۷. نتایج پارامتر شیارشدگی ($G^*/\sin\delta$) قیرهای خالص و اصلاح شده با NHL تولید شده به روش‌های فیزیکی و شیمیایی

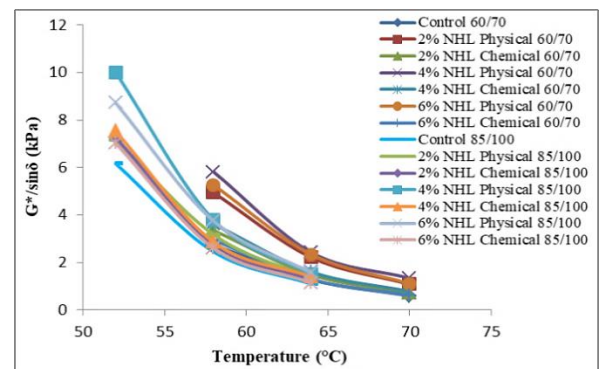


Fig. 17. The results of the rutting parameter ($G^*/\sin\delta$) of the virgin and the NHL-modified bitumen in physical and chemical methods

۱- نانو ذرات تولید شده به روش شیمیایی به صورت نانو محلول و از نوع نانوپلیت بودند. این محصول دارای سطح مخصوص زیاد و ضخامت ذرات خیلی کوچک بود. در مقایسه، روش

- modified bitumen using LAS test. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 28(3), pp. 1–7. doi: 10.1061/(asce)mt.1943-5533.0001376.
- [8] Razavi, S.H. and Kavussi, A., 2020. The role of nanomaterials in reducing moisture damage of asphalt mixes. *Construction and Building Materials*, 239, p.117827. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117827.
- [9] Dornfeld, D.A. ed., 2012. *Green manufacturing: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media. doi: 10.1007/978-1-4419-6016-0.
- [10] Samanta, A., Chanda, D.K., Das, P.S., Ghosh, J., Mukhopadhyay, A.K. and Dey, A., 2016. Synthesis of nano calcium hydroxide in aqueous medium. *Journal of the American Ceramic Society*, 99(3), pp.787-795. doi: 10.1111/jace.14023.
- [11] Chelazzi, D., Poggi, G., Jaidar, Y., Toccafondi, N., Giorgi, R. and Baglioni, P., 2013. Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: Consolidation and protection of wall paintings and carbonate materials. *Journal of colloid and interface science*, 392, pp.42-49. doi: 10.1016/j.jcis.2012.09.069.
- [12] Daniele, V. and Taglieri, G., 2012. Synthesis of Ca (OH) 2 nanoparticles with the addition of Triton X-100. Protective treatments on natural stones: Preliminary results. *Journal of Cultural Heritage*, 13(1), pp.40-46. doi: 10.1016/j.culher.2011.05.007.
- [13] Darroudi, M., Bagherpour, M., Hosseini, H.A. and Ebrahimi, M., 2016. Biopolymer-assisted green synthesis and characterization of calcium hydroxide nanoparticles. *Ceramics International*, 42(3), pp.3816-3819. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.11.045.
- [14] Fang, C., Yu, R., Liu, S. and Li, Y., 2013. Nanomaterials applied in asphalt modification: a review. *Journal of Materials Science & Technology*, 29(7), pp.589-594. doi: 10.1016/j.jmst.2013.04.008.
- [15] Mahan, H.M., 2021, August. Investigation of Possible Improving of Bitumen Properties Using Nano-Materials. In *Journal of Physics: Conference Series*, 1973(1).
- [16] Azarhoosh, A. and Hamedi, G.H., 2019. Investigation of the rheological behavior and properties of modified asphalt binder with nano hydrated lime. *AUT Journal of Civil Engineering*, 3(2), pp.187-192.
- [17] Tashan, E., Karakucuk, A. and Celebi, N., 2019. Optimization and in vitro evaluation of ziprasidone nanosuspensions produced by a top-down approach. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 52, pp.37-45. doi: 10.1016/j.jddst.2019.04.024.
- [18] Pilar, M., Sunol, J.J., Bonastre, J. and Escoda, L., 2007. Influence of process control agents in the development of a metastable Fe–Zr based alloy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(8-10), pp.848-850. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.12.054.
- [19] Shao, H.P., Wang, Z., Lin, T., Ye, Q. and Guo, Z.M., 2018. Preparation of TiAl alloy powder by high-temperature powder metallurgy. *Journal of Materials Processing Technology*, 260, pp.1-10. doi: 10.1016/j.jmpt.2018.05.001.
- ۸۵/۱۰۰ حدود ۲۰ درصد به روش تولید فیزیکی بهبود یافت که نسبت به روش شیمیایی بهتر بود، و به ترتیب حدود ۱۸ و ۱۶ درصد بود. دماهای اختلاط و تراکم مخلوط‌های آسفالتی اصلاح شده با NHL افزایش پیدا کرد.
- ۷- بررسی خواص رئولوژیکی قیرهای اصلاح شده با NHL تولید شده به دو روش با آزمایش DSR نشان داد که رفتار ویسکوالاستیک قیر با افزایش مدول برشی پیچیده، موجب افزایش پارامتر شیارشدگی $G^*/\sin\delta$ و کاهش زاویه فاز δ شد. قیرها به ویژه با استفاده از ۴ درصد NHL تولید شده به روش فیزیکی در برابر شیارشدگی مقاوم‌تر شدند. با این درصد در دمای 64°C ، پارامتر شیارشدگی برای قیر ۶۰/۷۰ حدود ۷۰ درصد و برای قیر ۸۵/۱۰۰ حدود ۵۴ درصد افزایش یافت. افزایش این پارامتر در روش شیمیایی به ترتیب حدود ۳۰ و ۱۷ درصد بود.
- ۸- با استفاده از قیر ۶۰/۷۰ در مقایسه با قیر ۸۵/۱۰۰، نتایج بهتری از ترکیب قیر و نانواهک هیدراته حاصل می‌شد. این نتایج هنگام استفاده از نانواهک تولید شده به روش فیزیکی بیشتر بود.

۱۰- مراجع

- [1] Kreyling, W.G., Semmler-Behnke, M. and Chaudhry, Q., 2010. A complementary definition of nanomaterial. *Nano today*, 5(3), pp.165-168. doi: 10.1016/j.nantod.2010.03.004.
- [2] Li, R., Xiao, F., Amirkhanian, S., You, Z. and Huang, J., 2017. Developments of nano materials and technologies on asphalt materials—A review. *Construction and Building Materials*, 143, pp.633-648. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.03.158.
- [3] Baglioni, P., Chelazzi, D. and Giorgi, R., 2014. *Nanotechnologies in the conservation of cultural heritage: a compendium of materials and techniques*. Springer.
- [4] Nentwich, A., 2011. Production of nanoparticles and nanomaterials. *Planet-Austria. At*, 6, pp.1-4. http://planet-austria.at/0xc1aa500d_0x002544e3.pdf.
- [5] Trotta, F. and Mele, A. eds., 2019. *Nanosponges: synthesis and applications*. John Wiley & Sons.
- [6] Shen, J., Huang, B., Shu, X. and Tang, B., 2011. Size effect of sub nano-scaled hydrated lime on selected properties of HMA. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 4(4), p.252-257.
- [7] Kavussi, A. and Barghabany, P., 2016. Investigating fatigue behavior of nanoclay and nano hydrated lime

- scattering (DLS) principles, perspectives, applications to biological samples. *Radiation in bioanalysis: Spectroscopic techniques and theoretical methods*, pp.173-193.
- [24] Inkson, B.J., 2016. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods* (pp. 17-43). Woodhead publishing
- [25] Brodusch, N., Demers, H. and Gauvin, R., 2017. *Field emission scanning electron microscopy: New perspectives for materials characterization*. Springer.
- [26] Ali, A., Chiang, Y.W. and Santos, R.M., 2022. X-ray diffraction techniques for mineral characterization: A review for engineers of the fundamentals, applications, and research directions. *Minerals*, 12(2), p.205. doi: 10.3390/min12020205.
- [27] Ribeiro, B.T., Silva, S.H.G., Silva, E.A. and Guilherme, L.R.G., 2017. Portable X-ray fluorescence (pXRF) applications in tropical Soil Science. *Ciência e Agrotecnologia*, 41, pp.245-254. www.editora.ufla.br%7Cwww.scielo.br/cagrohttp://dx.doi.org/10.1590/1413-70542017413000117.
- energy ball milling and diffusion reaction at low temperature. *Rare Metals*, 37, pp.21-25. doi: 10.1007/s12598-015-0466-9.
- [20] Attar, H., Prashanth, K.G., Zhang, L.C., Calin, M., Okulov, I.V., Scudino, S., Yang, C. and Eckert, J., 2015. Effect of powder particle shape on the properties of in situ Ti-TiB composite materials produced by selective laser melting. *Journal of Materials Science & Technology*, 31(10), pp.1001-1005. doi: 10.1016/j.jmst.2015.08.007.
- [21] Mousavi, G. and Sarraf-Mamoory, R., 2016. Determination of Optimized Conditions for Precipitation Synthesis of Calcium Hydroxide Nanoparticles Using Central Composite Design Method (CCD). *Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering*, 4(4), pp.1-10.
- [22] Gaumet, M., Vargas, A., Gurny, R. and Delie, F., 2008. Nanoparticles for drug delivery: the need for precision in reporting particle size parameters. *European journal of pharmaceuticals and biopharmaceutics*, 69(1), pp.1-9. doi: 10.1016/j.ejpb.2007.08.001.
- [23] Falke, S. and Betzel, C., 2019. Dynamic light

Evaluation of the effects of nano hydrated lime production method on physical properties of asphalt binders

Ahmed Sundus Mohammed¹, Amir Kavussi^{2*}, and Mehrdad Manteghian³

1. Ph.D. Student, Faculty of Civil and Environmental Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.
2. Professor, Faculty of Civil and Environmental Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.
3. Professor, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

* Corresponding Author Email: kavussia@modares.ac.ir

Received: 2024/04/15- Accepted: 2024/07/22

Abstract

Nanomaterials have been used in the recent years to improve rheological properties of the asphalt binders and increase mechanical properties of the asphalt mixtures. The high cost of producing nanomaterials is one of the major obstacles that has limited their application in road pavements. In this research, two methods of producing nanomaterials have been applied to produce nano hydrated lime (NHL). The first method was a mechanical process of milling hydrated lime with the application of a planetary ball mill, nano hydrated lime particles in powder form were produced. The second method was chemical processing of dissolving certain chemical materials (namely, calcium nitrate $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, sodium hydroxide NaOH and sodium dodecyl sulfate SDS) into distilled water. The process resulted in the production of NHL solution that after drying in an oven resulted in NHL particles. The sizes of the NHL products were measured using two methods of Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) and Dynamic Light Scattering (DLS). The size analysis was performed on NHL samples that were produced after different milling periods in the physical method; and at variation of the concentration of the solution, mainly calcium nitrate ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) and sodium dodecyl sulfate SDS, in the chemical method. The average particle sizes in the physical method, after 6 hours of milling, were 211 nm, as measured in DLS and 114 nm as measured in FE-SEM. These in the chemical method, at concentration of 3 ml of calcium nitrate solution ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), were 379 and 124.615 nm respectively. With the chemical method, the nano particles were formed in the plate form with average thickness of 68.5 nm. In addition, X-Ray Diffraction (Nanomaterials have been used in the recent years to improve rheological properties of the asphalt binders and increase mechanical properties of the asphalt mixtures. The high cost of producing nanomaterials is one of the major obstacles that has limited their application in road pavements. In this research, two methods of producing nanomaterials have been applied to produce nano hydrated lime (NHL). The first method was a mechanical process of milling hydrated lime with the application of a planetary ball mill, nano hydrated lime particles in powder form were produced. The second method was chemical processing of dissolving certain chemical materials (namely, calcium nitrate $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, sodium hydroxide NaOH and sodium dodecyl sulfate SDS) into distilled water. The process resulted in the production of NHL solution that after drying in an oven resulted in NHL particles. The sizes of the NHL products were measured using two methods of Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) and Dynamic Light Scattering (DLS). The size analysis was performed on NHL samples that were produced after different milling periods in the physical method; and at variation of the concentration of the solution, mainly calcium nitrate ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) and sodium dodecyl sulfate SDS, in the chemical method. The average particle sizes in the physical method, after 6 hours of milling, were 211 nm, as measured in DLS and 114 nm as measured in FE-SEM. These in the chemical method, at concentration of 3 ml of calcium nitrate solution ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), were 379 and 124.615 nm respectively. With the chemical method, the nano particles were formed in the plate form with average thickness of 68.5 nm. In addition, X-Ray Diffraction (XRD) and X-Ray Fluorescence (XRF) analysis were performed in order to determine the composition of the produced nano materials. These indicated that with the physical method, a higher lime content material was produced. Physical properties of two bitumen types (60/70 and 85/100 penetration grade) that were modified with 2, 4, and 6% of NHL were determined using Dynamic Shear Rheometer (DSR) and Rotational Viscometer (RV) tests. The results showed that adding 4% of nano hydrated lime (produced by physical method) improved the properties of bitumen to the best. At this percentage, the viscosity of bitumens modified with nano hydrated lime produced by physical and chemical methods improved by about 33% and 18% for the bitumen 60/70 pen and by about 20% and 16% for the bitumen 85/100 pen, respectively. The rutting resistance of modified bitumens increased by about 70% and 54% for the bitumen 60/70 pen and by about 30% and 17% for the bitumen 85/100 pen, respectively. The results also indicated that the addition of NHL (in physical production method) improved the best the bitumen physical properties, penetration was reduced and softening point was increased. In addition, the temperature susceptibility of the modified binders were reduced too. Assessing the change of the viscosity of the NHL modified binders, it resulted that 4% NHL would provide the optimum conditions. Finally, properties of the 60/70 pen bitumen, modified with NHL were better than those of the 85/100 pen bitumen. XRD) and X-Ray Fluorescence (XRF) analysis were performed in order to determine the composition of the produced nano materials. These indicated that with the physical method, a higher lime content material was produced. Physical properties of two bitumen types (60/70 and 85/100 penetration grade) that were modified with 2, 4, and 6% of NHL were determined using Dynamic Shear Rheometer (DSR) and Rotational

Viscometer (RV) tests. The results showed that adding 4% of nano hydrated lime (produced by physical method) improved the properties of bitumen to the best. At this percentage, the viscosity of bitumens modified with nano hydrated lime produced by physical and chemical methods improved by about 33% and 18% for the bitumen 60/70 pen and by about 20% and 16% for the bitumen 85/100 pen, respectively. The rutting resistance of modified bitumens increased by about 70% and 54% for the bitumen 60/70 pen and by about 30% and 17% for the bitumen 85/100 pen, respectively. The results also indicated that the addition of NHL (in physical production method) improved the best the bitumen physical properties, penetration was reduced and softening point was increased. In addition, the temperature susceptibility of the modified binders were reduced too. Assessing the change of the viscosity of the NHL modified binders, it resulted that 4% NHL would provide the optimum conditions. Finally, properties of the 60/70 pen bitumen, modified with NHL were better than those of the 85/100 pen bitumen.

Keywords: Nano-Hydrated Lime (NHL), Milling process (physical), Dissolution process (chemical), Nanoparticles size, Bitumen rheological properties.