

# بررسی ساختار سیمان ژئوپلیمری با پراش اشعه ایکس و FTIR

محمد اسدی<sup>۱</sup>، رحیم نقی زاده<sup>۲</sup>، علی نعمتی<sup>۱</sup>، کاوه ارزانی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> گروه مهندسی مواد- سرامیک، واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشگاه آزاد اسلامی تهران

<sup>۲</sup> دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

m\_asadi\_material@yahoo.com

**چکیده:** سیمان ژئوپلیمری از مخلوط کردن مواد طبیعی آلومینوسیلیکاتی یا پسماندهای صنعتی با فعال سازهای قلیایی تهیه می‌گردد. اهمیت این سیمان در کاهش مسائل محیط زیست حاصل از خروج دی اکسید کربن در هنگام تولید سیمان پرتلند و خواص برجسته شیمیایی و مکانیکی آن می‌باشد. در این مقاله برای تولید سیمان ژئوپلیمری از باطله کائولن زنوز بصورت کلسینه شده و فعال کننده شامل هیدروکسید سدیم و سیلیکات سدیم استفاده شده است. از جمله خواص این سیمان‌ها استحکام و مقاومت حرارتی بالا، مقاومت زیاد در برابر حملات اسیدی نسبت به پلیمر آلی و سیمان‌های پرتلند می‌باشد. به کمک آنالیز XRD مشخص شد که محصول ژئوپلیمر از مواد آمورف تشکیل شده است. اطلاعات بیشتر با استفاده از FTIR بدست آمد. طیف IR پیک جذب قوی در  $1008\text{ cm}^{-1}$  نشان داد که به نوعی به ارتعاشات غیرمتقارن Al-O-Si یا Si-O-Si نسبت داده می‌شود.

**کلمات کلیدی:** سیمان ژئوپلیمری، کائولن، XRD، FTIR.

## ۱- مقدمه

ژئوپلیمرها یک دسته از چسب‌های غیر آلی بوده که شامل آلومینوسیلیکات‌های فعال شده قلیایی می‌باشد و از واحدهای سیالات تشکیل می‌شوند [۱-۲]. فرمول کلی ژئوپلیمرها به صورت زیر می‌باشد:

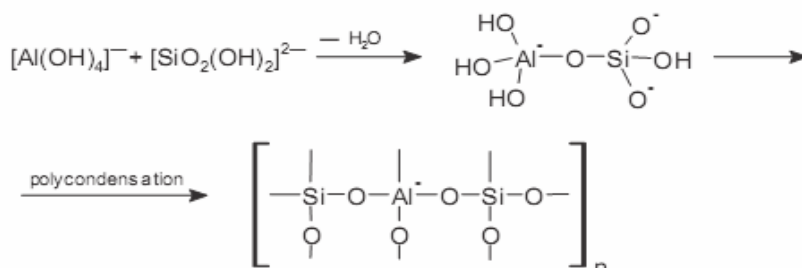


در این رابطه M کاتیون قلیایی است، n درجه بسپارش تراکمی، Z مول  $\text{SiO}_2$  در مقادیر ۱ و ۲ و ۳ و W تعداد ملکول آب ساختاری می‌باشد. به بخش داخل کروشه در رابطه بالا به اصطلاح پلی سیالات (سیلیکون-اکسو-آلومینات) می‌گویند. زنجیره‌های پلی سیالات متشکل از پلیمرهای زنجیری و حلقوی می‌باشند که در آنها کاتیون‌های  $\text{Si}^{4+}$  و  $\text{Al}^{3+}$  در کوئوردیناسیون IV می‌باشند [3]. به عبارت دیگر پلی سیالات متشکل از چهاروجهی‌های  $\text{SiO}_4$  و  $\text{AlO}_4$  می‌باشند که با به اشتراک گذاشتن تمام اکسیژن‌ها به هم متصل شده‌اند. در این پیکربندی، چهاروجهی  $\text{AlO}_4$  با یک بار منفی ظاهر می‌شود که فلز قلیایی نقش تعادل سازی بار الکتریکی را برعهده دارد. یون‌های  $(\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{Ca}^{++}, \text{Ba}^{++}, \text{NH}_4^+)$  بیشترین نقش را در خنثی کردن بار حاصل از وجود  $\text{Al}^{3+}$  در شبکه چهاروجهی ایفا می‌کنند [4].

فرآیند ژئوپلیمریزاسیون شامل یک واکنش شیمیایی بین منبع آلومینوسیلیکاتی جامد و سیلیکات قلیایی و محلول فعال شده هیدروکسیدی است که منجر به پیوندهای Al-O-Si پلیمری می‌شود [5]. مکانیزم ژئوپلیمریزاسیون شامل مراحل حل شدن، نفوذ و جوانه زنی فاز ژل، پلیمریزاسیون<sup>۱</sup> و سخت شدن می‌باشد. مکانیزم دقیق چگونگی گیرش و سخت شدن ژئوپلیمرها به طور کامل شناخته شده نیست [6]. وقتی منبع آلومینوسیلیکاتی در تماس با محلول قلیایی قرار می‌گیرد، حل شدن و ایجاد گونه‌ها<sup>۲</sup> و

<sup>۱</sup> polycodensation  
<sup>۲</sup> species

کمپلکس‌های Al و Si شروع می‌شود. بعد از حل شدن ذرات آلومینوسیلیکاتی از سطح، جوانه‌زنی ژل آغاز می‌شود و کمپلکس‌های Al و Si به داخل فاز ژل نفوذ می‌کند. بدین ترتیب غلظت کمپلکس‌های Al و Si در سطح ذرات آلومینوسیلیکاتی کاهش یافته و بنابراین حل شدن بعدی Al و Si بیشتر می‌گردد [6].



پس ابتدا مونومرهای سیلیسی و آلومینایی که در واقع  $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$  و  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  می‌باشند حاصل می‌شوند و سپس با الیگومر شدن که در واقع واکنش میان مونومرها با یکدیگر است و در آن‌ها اتصالات پلیمری از نوع Si-O-Al وجود دارند. الیگومرهای آلومینوسیلیکاتی حاصل می‌گردد. ژئوپلیمر از راه پلیمر شدن مونومرها و الیگومرهای آلومیناتی و سیلیکاتی و رسوب ژل در محلول‌های قلیایی فوق اشباع تولید می‌شوند [7].

## ۲- مواد و روش تحقیق

در این مقاله از باطله کائولن شوئی شرکت خاک چینی ایران (کد ZS) به عنوان ماده آلومینوسیلیکاتی اولیه جهت ساخت سیمان ژئوپلیمری استفاده شده است. آنالیز شیمیایی این باطله در جدول (۱) و آنالیز مینرالی آن در جدول (۲) آمده است.

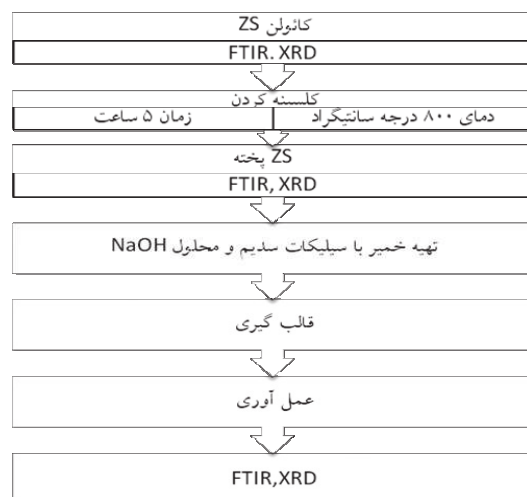
جدول ۱- آنالیز شیمیایی ZS خام

| L.O.I | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | MgO | CaO | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | درصد وزنی |
|-------|-------------------|------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-----------|
| 4-5   | 0.25              | 0.2              | 0.3 | 2-3 | 0.04             | 0.3-0.5                        | 9-12                           | 79-81            | ZS        |

جدول ۲- آنالیز مینرالی ZS

| میزان     | درصد وزنی |
|-----------|-----------|
| کائولینیت | 25        |
| کلسیت     | 5.4       |
| کوارتز    | 67        |
| سایر      | 2-4       |

در این مطالعه هیدروکسید سدیم بصورت جامد با خلوص ۹۰٪ به علت قیمت مناسب تر و در دسترس بودن، به عنوان ترکیب فعال کننده انتخاب شد. ترکیب شیمیایی محلول سیلیکات سدیم که از نمایندگی شرکت Merck آلمان در ایران (شرکت کیمیا اکسیر) تهیه گردید. در شکل ۱ روند کلی فعالیت‌های تجربی این تحقیق بصورت شماتیک نشان داده شده است.

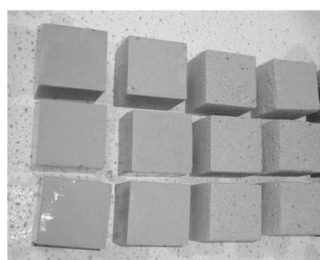


شکل ۱- شمای روند ساخت و بررسی تحولات ساختاری سیمان ژئوپلیمری حاصل این تحقیق

جدول ۳- ترکیب شیمیایی مخلوط‌ها

| نام مخلوط      | مقدار کائولن کلسینه (گرم) | مقدار سیلیکات سدیم (گرم) | مقدار هیدروکسید سدیم (گرم) |
|----------------|---------------------------|--------------------------|----------------------------|
| G <sub>1</sub> | 612                       | 182                      | 81.5                       |
| G <sub>2</sub> | 598                       | 200                      | 67.5                       |

با کلسینه کردن کائولن ZS، در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۵ ساعت مقدار متاکائولن در ZS پخته بدست آمد حاصل شد. محلول فعال کننده جهت ایجاد شبکه ژئوپلیمر شامل ترکیبی از محلول هیدروکسید سدیم و سیلیکات سدیم تهیه شد. برای تهیه محلول فعالسازی با ترکیب و غلظت متفاوت، مایع سیلیکات سدیم، دانه‌های هیدروکسید سدیم و آب مقطر با یکدیگر مخلوط سپس با همزن مغناطیسی تا انحلال کامل همزده شدند. محلول فعال کننده قلیایی پس از آماده شدن و خنک شده به دمای محیط به آرامی و پیوسته بر روی پیش ماده ZS پخته تهیه شده ریخته شد تا ژل مورد نظر تشکیل شود. این ژل جهت تشکیل مونومرهای آلومینات و سیلیکات حداقل ۳ دقیقه به شدت همزده می‌شود. عملیات همزدن آنقدر ادامه پیدا می‌کند تا یک ماده خمیری کاملاً همگن بدست آید. مخلوط همگن بدست آمده قبل از اینکه کاملاً سفت شود در قالب‌های چوبی و در ابعاد ۵۰×۵۰×۵۰ میلی‌متر ریخته و پس از کیورینگ نمونه‌ها از قالب در آورده شدند که در شکل ۲ نمایش داده شده است.



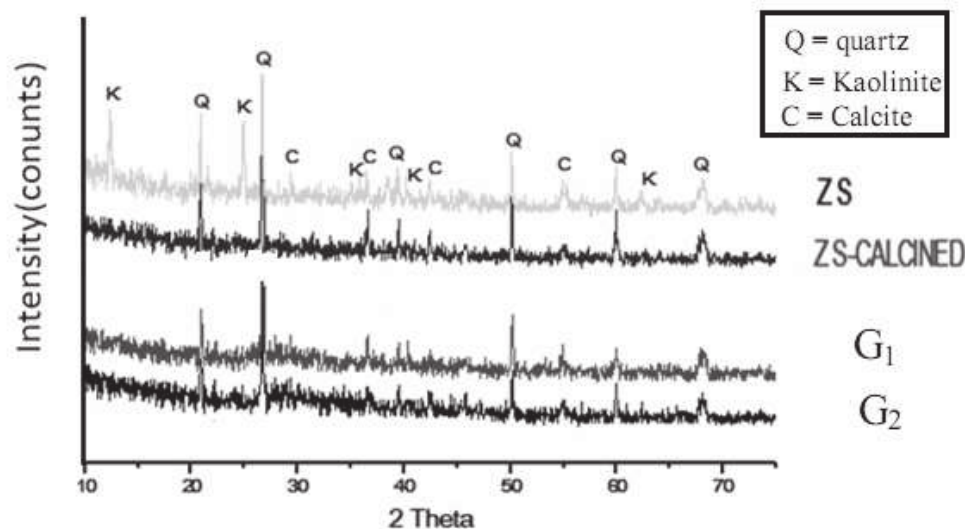
شکل ۲- سیمان‌های ژئوپلیمری ساخته شده

### ۳- نتایج و بحث

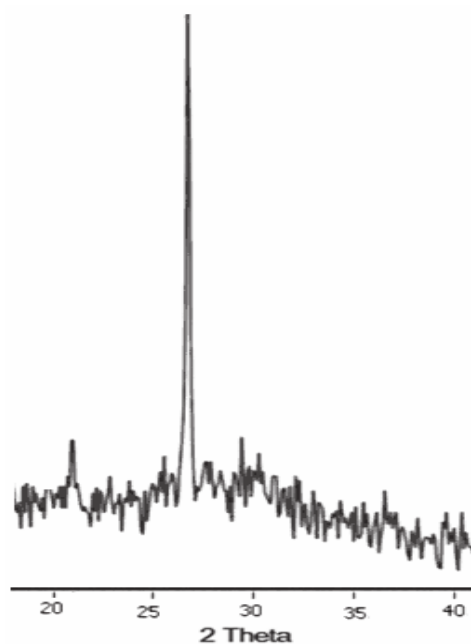
#### ۳-۱- طیف سنجی پراش اشعه ایکس (XRD)

آنالیز توسط دستگاه XRD مدل 3003PTS با اشعه  $\text{CuK}\alpha$  و سرعت اسکن ۰/۰۴ درجه بر دقیقه در محدوده زوایای ۲θ بین ۷۵- ۱۰ درجه ثبت شد. در شکل ۳- الف الگوی پراش اشعه X نمونه خام و نمونه پخته ZS

و نمونه‌های ژئوپلیمر ساخته شده از ZS پخته نشان داده شده است. برای مقایسه محدوده زاویه  $20^{\circ}$ – $40^{\circ}$  یک نمونه ژئوپلیمری در شکل ۳-ب آورده شده است.



الف



ب

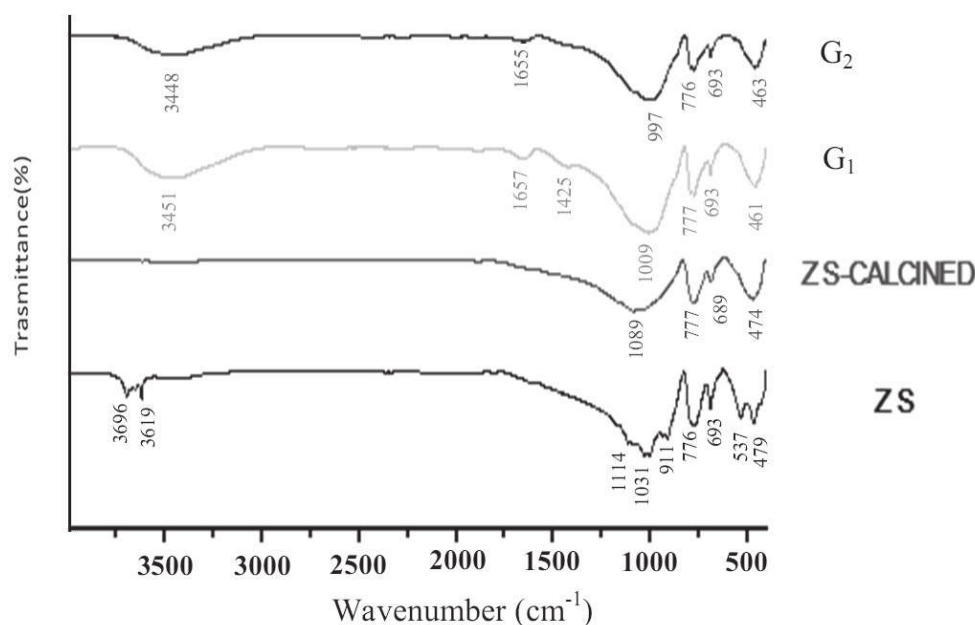
شکل ۳- (الف) الگوی XRD از کائولن، ZS پخته و نمونه‌های ژئوپلیمری ساخته شده از آن ZS (ب) الگوی پراش اشعه X در محدوده زاویه  $20^{\circ}$ – $40^{\circ}$

همانطور که ملاحظه می‌شود، نقطه مشترک میان الگوهای پراش ژئوپلیمرها وجود پیک برآمده پهن در  $2\theta$  حدود  $20^{\circ}$ – $40^{\circ}$  می‌باشد. این پیک پهن عموماً به ژل آلومینوسیلیکاتی آمورف نسبت داده می‌شود. ژئوپلیمر از مواد آمورف با نظم کوتاه برد تشکیل شده است پیک مشاهده شده مربوط به ناخالصی کوارتز می‌باشد که در فرآیند ژئوپلیمر بصورت ماده خنثی رفتار می‌کند. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها حاکی از آمورف بودن ژئوپلیمرها است. میزان آمورف بودن ساختار به طور عمده تحت تاثیر شرایط سنتز می‌باشد. عموماً ژئوپلیمرهایی که عمل آوری آنها در دمای محیط انجام شود کاملاً آمورف هستند. با افزایش دمای عمل آوری از میزان آمورف بودن ساختار کاسته شده و ماده نیمه بلورین می‌شود. معمولاً XRD متاکائولن دارای

پیک خیلی کم است و در اینجا چون مقدار کاتولن ZS کم است و ناخالصی زیاد در نتیجه پیک‌های اضافی که ناشی از حضور کوارتز و کلسیت می‌باشد هنوز در کاتولن پخته مشاهده می‌شود. در فرآیند ژئوپلیمریزاسیون اجزاء موجود در محلول فعالسازی، NaOH و سیلیکات سدیم، نقش‌های متفاوتی ایفا می‌کنند. پودر متاکاتولن به صورت جزئی یا کامل توسط محلول قلیایی حل شده و واحدهای تتراهدرال‌های آلومینوسیلیکاتی را ایجاد می‌کنند، و از طرف دیگر سیلیکات‌های محلول موجود در محلول فعالسازی با شروع پلیمریزاسیون بین الیگومرهای سیلیکاتی و آلومیناتی پلیمریزاسیون را تسریع می‌بخشند. بنابراین افزایش اجزاء سیلیکاتی در محلول فعالسازی باعث پیشرفت فرآیند ژئوپلیمریزاسیون و در نتیجه افزایش فاز آمورف در محصول نهایی می‌شود.

### ۳-۲- طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)

در ادامه برای بررسی بیشتر ساختار ژئوپلیمر و اطمینان از حصول شبکه ژئوپلیمری از FTIR استفاده شد. طیف IR نمونه‌ها بین  $4000$  و  $400\text{ cm}^{-1}$  توسط طیف سنج Thermo nicolet مدل Nexus 870 FT-IR کشور آمریکا و با رزولوشن  $1\text{ cm}^{-1}$  در دمای محیط انجام گرفت. طیف FTIR متاکاتولن اولیه و طیف‌های مربوط به نمونه‌های ژئوپلیمری سنتز شده در شکل آورده شده‌اند.



شکل ۴- مقایسه طیف FTIR پودر کاتولن و متاکاتولن ZS و نمونه‌های سیمان‌های ژئوپلیمری

در متاکاتولن، باند ارتعاش کششی نامتقارن مربوط به پیوندهای Si-O-T (T می‌تواند Si یا Al باشد) در  $1089\text{ cm}^{-1}$ ، باند ارتعاش کششی متقارن مربوط به پیوندهای Si-O-T در  $689\text{ cm}^{-1}$  و باند ارتعاش خمشی پیوندهای Si-O در  $474\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. باند  $3440\text{ cm}^{-1}$  ناشی از ملکول‌های آب جذب شده است.

انجام فرآیند فعالسازی قلیایی متاکاتولن، باعث تغییراتی در محدوده طول موج  $1089-1010\text{ cm}^{-1}$  می‌شود. پیک اصلی بین  $1089-1010\text{ cm}^{-1}$  به نوعی به ارتعاش غیر متقارن Si-O-Al یا Si-O-Si نسبت داده می‌شود، که نشان دهنده تشکیل زنجیره ژئوپلیمری است [5]. با جایگزینی بیشتر Al به جای Si عدد موج به پایین تر متمایل می‌گردد که نمایشگر تغییر در ساختار نسبت به متاکاتولن و تشکیل محصول جدید (ژئوپلیمر) می‌باشد، این جابه جایی محصول جایگزینی  $\text{AlO}_4$  به جای  $\text{SiO}_4$  و در نتیجه تغییر در محیط شیمیایی موضعی باند Si-O می‌باشد [5].

پیک‌های در محدوده  $480-450\text{ cm}^{-1}$  به اتصالات صفحه‌ای از Al-O و Si-O نسبت داده می‌شود که داخل چهاروجهی‌های آلومینوسیلیکات یافت می‌شود. پیک‌های پهن کوچک بین  $800-700\text{ cm}^{-1}$  با باندهایی حاوی Al کئوردیناسیون چهارتایی و مخصوصاً باندهای Si-O-Al مشخص می‌شود.

پیکی قابل ملاحظه در ساختار نهایی در  $1014\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود. در نتیجه می‌توان تأیید کرد که ساختار مطلوب بدست آمده است. علاوه بر این از آنجا که استحکام بسیار بالایی که در مدت زمان بسیار کوتاهی از اختلاط مواد در ژئوپلیمرها دیده می‌شود ناشی از پیوندهای قوی زنجیری (-Si-O-Al-) در این ساختار می‌باشد، استحکام مکانیکی نمونه‌ها نیز می‌تواند برآوردی از میزان حصول ساختار مطلوب باشد. طیف نمونه ژئوپلیمری شامل باند کششی نامتقارن اصلی اتصال‌های T-O-T در محدوده  $1000-950\text{ cm}^{-1}$  می‌باشد به علاوه، حضور مولکول‌های آب شدت باندها را در حدود اعداد موج  $3450\text{ cm}^{-1}$  و  $1650\text{ cm}^{-1}$  افزایش می‌دهد [5].

طیف سنجی فروسرخ نشان داد که پیوندهای اصلی منتج از واکنش پلیمری شدن در نمونه‌ها تشکیل شده است.

با تشکیل ساختار پلیمری تغییرات زیر در طیف IR مشاهده می‌شود:

۱- پس از فعالسازی قلیایی، باند اصلی و مشخصه متاکائولن در حدود  $90\text{ cm}^{-1}$  به سمت عدد موج‌های پایین‌تر جابه‌جا می‌شود. این جابه‌جایی نشان دهنده تشکیل ساختاری جدید و متفاوت از ساختار متاکائولن است که الگوی‌های پراش بدست آمده از آنالیز XRD نیز این موضوع را تأیید می‌کنند. انتقال این باند به عدد موج‌های پایین‌تر را می‌توان به جایگزینی میزان قابل توجهی از تتراهدراال‌های  $\text{SiO}_4$  توسط تتراهدراال‌های  $\text{AlO}_4$ ، و در نتیجه تغییر محیط شیمیایی پیوندهای Si-O به صورت موضعی و کاهش انرژی پیوندهای Si-O-T نسبت داد. پهن بودن این باند دلالت بر بی‌نظمی موجود در شبکه Si-O-Al دارد و نشان می‌دهد که ساختار محصول ژئوپلیمری نهایی از گروه‌های  $\text{Q}^4(\text{mAl})$  متفاوتی تشکیل شده است.

۲- افزودن آب جهت انجام فرآیند ژئوپلیمریزاسیون، باعث افزایش شدت باند  $3450\text{ cm}^{-1}$  و همچنین ایجاد باند  $1650\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب ناشی از ارتعاشات کششی و خمشی گروه‌های O-H می‌شود.

۳- باند ارتعاش کششی متقارن پیوندهای Si-O-Al در  $810\text{ cm}^{-1}$  در نمونه‌های ژئوپلیمری با چندین باند ضعیف‌تر در محدوده  $800-600\text{ cm}^{-1}$  جایگزین شده که نشان دهنده به هم ریختگی محیط اطراف اتم‌های آلومینیوم در اثر فرآیند انحلال و پلیمریزاسیون است [5].

بدون در نظر گرفتن محل قرارگیری باندها، از روی پهنای باند طیف FTIR می‌توان اطلاعات کیفی مفیدی در زمینه ساختار مولکولی کسب کرد. باند پهن در این طیف نشان می‌دهد که ماده مورد نظر، آمورف و شدیداً غیر هموزن می‌باشد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

فرآیند تولید سیمان ژئوپلیمری شامل یک مرحله فعال سازی حرارتی کائولین است که در این تحقیق از ZS (باطله کائولن شوئی خاک چینی ایران) استفاده شده است و سپس فعال سازی قلیایی که مخلوطی از سیلیکات سدیم و هیدروکسید سدیم می‌باشد است.

در این تحقیق اقدام به ساخت سیمان ژئوپلیمری شد که نتایج بررسی ساختاری نشان داد که:

- محصول ژئوپلیمر از مواد آمورف تشکیل شده است. آنچه در بررسی‌ها به کمک XRD مشاهده شد.
- بر اساس نتایج FTIR ساختار ژئوپلیمرها در مقایسه با متاکائولن تغییر می‌کند که ناشی از تشکیل مونومرها و بسپارش تراکمی آنها می‌باشد.

## مراجع

۱. محمد اسدی؛ "بررسی ریزساختار و خواص مکانیکی سیمان‌های ژئوپلیمری دارای مواد سیلیس بالا"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، ۱۳۹۰، تهران.
2. H. Wang, H. Li and F. Yan, "Synthesis and Mechanical Properties of Metakaolinite-based Geopolymer, Collids and Surfaces A": Physicochemical and Engineering Aspects, Vol, 268, 2005, p, 1-6.
3. I. Giannopoulou, D. Panias, "Structure, Design and Applications of Geopolymeric Materials", Journal of Minerals Science, Vol, 42, 2007, p, 3044-3054.
4. J. Davidovits, "Geopolymer Chemistry and Properties, Proceeding of Geopolymer", 88 First European Conference on Soft Mineralurgy, Compiègne, France, 1988, p, 25-24.
5. J. Davidovits, "Geopolymer Chemistry and Application", Institut geopolymere, France, 2008, p, 66-68.
6. V. F. F. Barbosa, K. J. D. MacKenzie, C. Thaumaturgo, "Synthesis and Characterisation of Materials based on Inorganic Polymers of Alumina and Silica: Sodium Polysialate Polymers", International Journal of Minerals, Vol, 2, 2000, p, 309-317.
7. D Khale, R. Chaudhary, "Mechanism of Geopolymerization and Factors Influencing its Development: a review, Journal of Minerals Science, Vol, 42, 2007, p, 729-746.
8. J. Danidovits, "Properties of Geopolymer Cements", 1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine, 1994, p, 131-149.