به نام خدا

مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

www.Iran-mavad.com

www.iran-mavad.com

مرجع دانلود رایگان مهندسی مواد و متالورژی

آشنایی با ژئوپلیمرها[1]:پلیمرهای معدنی آلومینوسیلیکاتی

امیر کمالو، حسین تورانیان، صدرا امامی

پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک
amirkamalloo@yahoo.com

چکیده: *ژئوپلیمرها یا پلیمرهای معدنی آلومینوسیلیکاتی دسته جدیدی از مواد مهندسی هستند که به دلیل داشتن خواص منحصر به فرد مورد توجه قرارگرفته اند.این مواد از طریق فعال سازی مواد آلومینوسیلیکاتی با محلول های سیلیکات قلیایی و هیدروکسید قلیایی و پروراندن در گستره دمایی محیط تا حداکثرزیر۱۲۰درجه سانتیگراد سنتز می شوند. بسته به دمای پروراندن ژئوپلیمرها دارای ساختار آمورف تا نیمه بلورین با اندازه نانو می باشند.ازجمله خواص این مواد استحکام و مقاوت حرارتی بالا، مقاومت بالا در برابر حملات اسیدی نسبت به پلیمرهای آلی و سیمان های معدنی می‌باشد. در این مقاله به مرور اجمالی مکانیزم گیرش، ساختار، خواص و کاربردهای ژئوپلیمرها پرداخته می شود.*

لغات کلیدی: *ممبران، تیتانیا، تصفیه آب.*

۱- مقدمه

ژئوپلیمرها گروهی از پلیمرهای معدنی می باشند که عمدتا ریز ساختاری آمورف یا نیمه بلورین در مقیاس نانو داشته و معمولا در دمای محیط یا دماهای حداکثر زیر ۱۲۰درجه سانتیگراد از طریق پلیمریزاسیون مونومرهای آلومینو سیلیکاتی در محلول های قلیایی تولید می شوند[1].

این مواد برای اولین با توسط محقق فرانسوی پروفسورDavidovits معرفی شدند[2]. منابع آلومینوسیلیکاتی مورد استفاده در سنتز ژئوپلیمرها شامل کائولین، متاکائولین، نرمه خاکستر[2]، سرباره های متالورژیکی و کانی‌های آلومینوسیلیکاتی می باشند. محلول های فعال کننده مورد استفاده معمولا سیلیکات سدیم یا پتاسیم می‌باشند که می‌توان همراه با آن ها از هیدروکسید سدیم یا پتاسیم نیز استفاده نمود[2]. مزیت ژئوپلیمرها نسبت به پلیمرهای آلی مقاومت بالاتر در برابر حرارت و آتش می باشد. بنابراین از آن‌ها به عنوان جایگزین پلیمرهای آلی در مواردی که نیاز به مقاومت بالا در برابر آتش و حرارت باشد استفاده کرد[3]. مزیت ژئوپلیمرها نسبت به سیمان های معدنی استحکام فشاری و سرعت افزایش استحکام بالاتر و نیز مقاومت به خوردگی بالاتر می باشد[2]. در حقیقت ژئو پلیمرها یک جایگزین ارزان برای انواع سیمان و برخی از انواع پلاستیک ها می باشد، زیرا مواد مورد استفاده برای تولید آن ها نسبت به سیمان های مرسوم و پلیمرهای آلی ارزان تر بوده و به وفور یافت می شوند. همچنین محدوده دمایی تولید آن ها به مراتب پایین تر از سیمان های مرسوم و پلاستیک ها می باشد. به علاوه، به دلیل پایین بودن دمای تولید ژئوپلیمرها، از نشر آلاینده هایی نظیرCO_2 ناشی از کوره های پخت سیمان و آلاینده های ناشی از سوختن پلاستیک‌ها جلوگیری می شود.

۲- مکانیزم و واکنش‌های گیرش

ژئوپلیمریزاسیون شامل یک واکنش شیمیایی کلوییدی میان مواد الومینوسیلیکاتی و محلول‌های سیلیکات قلیایی در یک محیط قلیایی می باشد که در نتیجه آن زنجیره های پلیمری سه بعدی Si-O-Al-O در اندازه

[1] geopolymer
[2] fly ash

www.iran-mavad.com
مرجع دانلود رایگان مهندسی مواد و متالورژی

نانو ایجاد می شوند[۴] :

$$n(Si_2O_5,Al_2O_2) + 2nSiO_2 + 4nH_2O + NaOH \text{ or } (KOH) \rightarrow Na^+,K^+ + n(OH)_3\text{-}Si\text{-}O\text{-}Al^-\text{-}O\text{-}Si\text{-}(OH)_3$$

(Si-Al materials)

$$|$$

$$(OH)_2$$

(Geopolymer precursor)

$$n(OH)_3\text{-}Si\text{-}O\text{-}Al^-\text{-}O\text{-}Si\text{-}(OH)_3 + NaOH \text{ or } (KOH) \rightarrow (Na^+,K^+)\text{-}(\text{-}Si\text{-}O\text{-}Al^-\text{-}O\text{-}Si\text{-}O\text{-}) + 4nH_2O$$

$$(OH)_2 \qquad\qquad O \quad O \quad O$$

(Geopolymer backbone)

فرایند ژئوپلیمریزاسیون شامل مراحل حل شدن، نفوذ و جوانه زنی فاز ژل، پر چگالش[۳] و سخت شدن می باشد[5] .

وقتی منبع آلومینوسیلیکاتی در تماس با محلول قلیایی قرار می گیرد،حل شدن و ایجاد گونه ها[۴] و کمپلکس‌های Al و Si شروع می شود. مقدار حل شدن به غلظت محلول قلیایی، کاتیون فلز قلیایی، سرعت هم زدن، مدت زمان حل شدن، ساختار و ترکیب منبع آلومینو سیلیکاتی بستگی دارد. در میان این عوامل، ویژگی های منبع الومینوسیلیکاتی و غلظت محلول های قلیایی اهمیت بیشتری دارند. بعد از حل شدن ذرات آلومینوسیلیکاتی از سطحشان، جوانه‌زنی ژل آغاز می شود و کمپلکس های Al و Si به داخل فاز ژل نفوذ می‌کنند.

بدین ترتیب غلظت کمپلکس‌های Al و Si در سطح ذرات آلومینوسیلیکاتی کاهش یافته و بنابراین حل شدن Al و Si بیشتر می شود. حین مرحله نفوذ، زمان و شدت هم زدن عوامل مسلط می باشند. هر قدر زمان حل شدن طولانی تر و هم زدن شدیدتر باشد، حل شدن کمپلکس های Al و Si از سطح و شکست سد کینتیکی میان ذرات ماده اولیه و فاز ژل بیشتر شده و نفوذ کمپلکس های Al و Si شتاب می گیرد. از آنجا که انرژی فعال سازی شکل گیری یک اتصالAl-O-Si کمتر از شکل گیری اتصالSi-O-Si می باشد، پلیمریزاسیون میان کمپلکس های Al و Si نسبت به پلیمریزاسیون کمپلکس های Si ارجحیت دارد.بنابراین چگالش کمپلکس های Al و Si و حل شدن و نفوذ کمپلکس های Al و Si از منبع آلومینوسیلیکاتی به صورت هم زمان صورت می گیرد.

عوامل موثر بر مراحل چگالش، همانند فرایند سنتز زئولیت ها، دما،pH و کاتیون ها می باشند. دمای بالاتر، pH بالاتر(یا غلظت بیشتر محلول قلیایی) وکاتیون فلز قلیایی با اندازه اتمی بزرگ تر چگالش را تسریع می‌کنند. در مرحله سخت شدن با وجود اینکه هیچ نوع تحرکی بین ذرات صورت نمی گیرد، ولی حل شدن و نفوذ میان سطح ذرات وفاز ژل می تواند رخ دهد[5].

واکنش های شیمیایی ممکن برای حل شدن کانی های آلومینوسیلیکاتی در شرایط قلیایی به صورت زیر می‌باشد[4]:

[3] polycondensation
[4] species

www.iran-mavad.com
مرجع دانلود رایگان مهندسی مواد و متالورژی

$$\text{Al–Si solid particle} + OH^-(aq) \Leftrightarrow \underset{\text{monomer}}{Al(OH)_4^-} + \underset{\text{monomer}}{{}^-OSi(OH)_3} \quad (1)$$

$${}^-OSi(OH)_3 + OH^- \Leftrightarrow {}^-OSi(OH)_2O^- + H_2O \quad (2)$$

$${}^-OSi(OH)_2O^- + OH^- \Leftrightarrow {}^-OSi(OH)(O^-)O^- + H_2O \quad (3)$$

$$M^+ + \underset{\text{monomer}}{{}^-OSi(OH)_3} \Leftrightarrow \underset{\text{monomer}}{M^+{}^-OSi(OH)_3} \quad (4)$$

$$2M^+ + \underset{\text{monomer}}{{}^-OSi(OH)_2O^-} \Leftrightarrow \underset{\text{monomer}}{M^+{}^-OSi(OH)_2O^-{}^+M} \quad (5)$$

$$3M^+ + \underset{\text{monomer}}{{}^-OSi(OH)(O^-)O^-} \Leftrightarrow \underset{\text{monomer}}{M^+{}^-OSi(OH)(O^-{}^+M)O^-{}^+M} \quad (6)$$

$$M^+ + \underset{\text{monomer}}{Al(OH)_4^-} + OH^- \Leftrightarrow \underset{\text{monomer}}{M^+{}^-OAl(OH)_3^-} + H_2O \quad (7)$$

$$\underset{\text{monomer}}{{}^-OSi(OH)_3} + \underset{\text{monomer}}{M^+{}^-OSi(OH)_3} + M^+ \Leftrightarrow \underset{\text{dimer}}{M^+{}^-OSi(OH)_2\text{–}O\text{–}Si(OH)_3} + MOH \quad (8)$$

$$\underset{\text{monomer}}{{}^-OSi(OH)_2O^-} + \underset{\text{monomer}}{M^+{}^-OSi(OH)_3} + M^+ \Leftrightarrow \underset{\text{dimer}}{M^+{}^-OSi(OH)_2\text{–}O\text{–}Si(OH)_2O^-} + MOH \quad (9)$$

$$\underset{\text{monomer}}{{}^-OSi(OH)(O^-)O^-} + \underset{\text{monomer}}{M^+{}^-OSi(OH)_3} + M^+ \Leftrightarrow \underset{\text{dimer}}{M^+{}^-OSi(OH)(O^-)\text{-O-}Si(OH)_2O^-} + MOH \quad (10)$$

$$2\ \text{Silicate monomer}^- + 2\ \text{Silicate dimer}^- + 2M^+ \Leftrightarrow M^+{}^-\text{cyclic trimer} + M^+{}^-\text{linear trimer} + 2OH^- \quad (11)$$

واکنش های (۱) تا (۳) واکنش های هیدراسیون شیمیایی[5] می باشند، که طی آن ها آنیون های OH^- با سطح جامد منبع آلومینوسیلیکاتی واکنش کرده وتشکیل $Al(OH)^-_4$،$^-OSi(OH)_3$، اسید اورتو سیلیسیک دو ظرفیتی و سه ظرفیتی می دهد. واکنش های (۴) تا (۷) واکنش های الکترواستاتیکی فیزیکی[6] هستندکه در آن‌ها کاتیون فلز قلیایی M^+ با محصولات واکنش آبکنش شیمیایی واکنش داده و دافعه الکتروستاتیکی کولمبی را متعادل می کنند. واکنش های (۸) تا (۱۱) واکنش های چگالش جفت کاتیون– آنیون[7] هستندکه بر مبنای جاذبه الکترواستاتیکی کولمبی بنا شده اند. در واکنش های (۷) تا (۱۱) کاتیون M^+ با $Al(OH)^-_4$ و اسید اورتوسیلیسیک واکنش داده تاجفت یون های مونومر $M^+{}^-Al(OH)_4$ و یون های مونومر، دی مر، و تری مر سیلیکات تشکیل شوند که مقدار $Al(OH)^-_4$ و یون های اسید اورتوسیلیسیک آزاد را کاهش داده و

[5] chemical hydration reaction
[6] physical electrostatic reaction
[7] cation-anion pair condensation

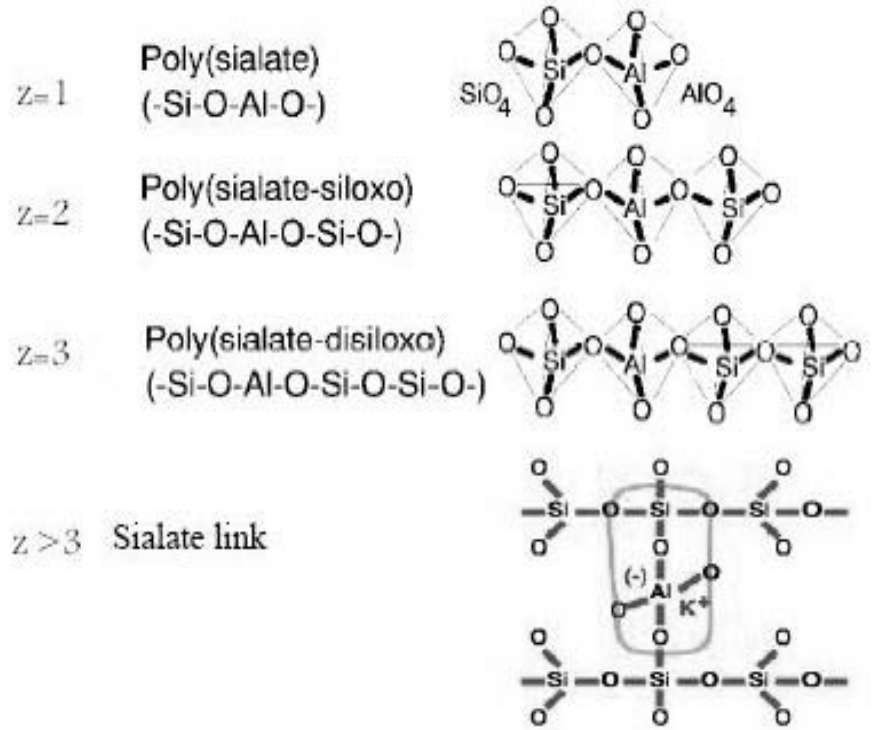
www.iran-mavad.com
مرجع دانلود رایگان مهندسی مواد و متالورژی

باعث انتقال واکنش های (۱) تا (۳) به سمت راست می شود[4].

واکنش حل شدن (۱) با ثابت گرفتن اندازه ذرات تابع غلظت هیدروکسید قلیایی، ساختار و ویژگی های سطحی ماده اولیه جامد می باشد. افزایش غلظت محلول قلیایی باعث می شود تمام واکنش های (۱) تا (۷) به سمت راست میل کنند. اندازه کاتیون قلیایی بر واکنش های چگالش جفت یونی تاثیر گذار است.کاتیون‌های کوچک تر این واکنش ها را تشویق می کنند. بنابراین می توان انتظار داشت که Na^+ در واکنش های مذکور فعال تر از K^+ عمل کند، زیرا Na^+ کوچک تر از K^+ می باشد. بنابراین میزان حل شدن ماده اولیه جامد در حضور محلول NaOH بیشتر است[4].

۳- ساختار

فرمول شیمیایی کلی ژئوپلیمرها به صورت $M_n[-(SiO_2)_z-Al_2O_3]_n.wH_2O$ پیشنهاد شده است. در این رابطه M کاتیون فلز قلیایی، n درجه چگالش، z عددی صحیح بین ۱ تا ۳، و w مقدار آب ساختاری می باشد. به بخش داخل کروشه در رابطه فوق اصطلاحا پلی سیالات(مخفف سیلیکن- اکسو- آلومینات)[8] می گویند. زنجیره های پلی سیالات متشکل از پلیمر های زنجیری و حلقوی می باشند که در آن ها کاتیون های Si^{4+} و Al^{3+} در کوئوردینانسیون IV می باشند. به عبارت دیگر شبکه پلی سیالات متشکل از چهاروجهی های SiO_4 و AlO_4 می باشند که توسط به اشتراک گذاشتن تمام اکسیژن ها به هم متصل شده‌اند[2]. انواع واحدهای ساختاری الیگومری که در اثر تغییرz به وجود می آیند عبارتند از[6]:



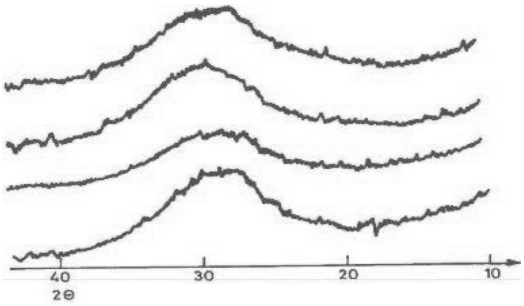
شکل ۱- اثر تغییرz بر واحد های الیگومری

در ژئوپلیمرهای سنتز شده از مواد پزولانی(نظیر نرمه خاکستر یا سرباره) کاتیون های قلیایی خاکی، به ویژه Ca^{2+} نیز در زنجیره پلیمری وجود دارد.

بدون توجه به نوع منبع آلومینوسیلیکاتی، محلول فعال کننده و شرایط پروراندن، ژئوپلیمر تولید شده از نظر ساختاری آمورف تا نیمه بلورین می باشد. شکل ۲ الگوی پراش اشعهX ژئوپلیمرها را نشان می دهد[2].

[8] polysialate(silicone-oxo-aluminate)

www.iran-mavad.com
مرجع دانلود رایگان مهندسی مواد و متالورژی



شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس

همان طور که ملاحظه می شود، نقطه مشترک میان الگوی پراش ژئوپلیمرها وجود پیک برآمده[9] پهن در۲Θ حدود ۲۹°-۲۷ می باشد[2]. این پیک پهن عموما به ژل آلومینوسیلیکاتی آمورف نسبت داده می شود[7].

میزان آمورف بودن ساختار به طور عمده تحت تاثیر شرایط سنتز قراردارد. عموما ژئوپلیمرهایی کـه پرورانـدن آن ها در دمای محیط انجام شود کاملا آمورف هستند. با افـزایش دمـای پرورانـدن از میـزان آمـورف بـودن ساختار کاسته شده و ماده نیمه بلورین می شود. در شـرایط هیـدروترمال در دمـای ۱۵۰درجـه سـانتی گـراد وفشار$20kg/cm^2$ ژئوپلیمر کاملا متبلور شده و تبدیل به زئولیت نوعA می شود[2]. این بدان معنی است کـه ژئوپلیمرها را می توان گونه آمورف زئولیت ها در نظر گرفت(جدول۱)[7].

جدول ۱- محصولات مختلف تولید شده در شرایط مختلف سنتز

مقدار آب	دما	
	پایین	بالا
کم	ژئوپلیمر	ژئوپلیمر یا زئولیت
زیاد	ژل الومینوسیلیکاتی	زئولیت

با توجه به جدول مشخص است که شرایط سنتز زئولیت ها شباهت زیادی به ژئوپلیمریزاسیون دارد، بـا ایـن تفاوت که دما و مقدار آب معمولا در سنتز زئولیت ها بالاتر از ژئوپلیمریزاسیون می باشد.[7].

پراش اشعهX فقط وجود نظم کوتاه برد[10] را در ژئوپلیمرها نشان می دهد و قادر به تعیین نـوع سـاختار نیمـه بلورین در ژئوپلیمرهای سنتز شده در دماهای بالاتر از محیط نمی باشد. مطالعات پراش الکترونی نـشان مـی دهد که با توجه به شرایط دمایی سنتز ژئوپلیمرها دارای ساختاری با درجـات بـالای تبلـور در انـدازه نـانو تـا ساختار کاملا امورف می باشند. مطالعات میکروسکوپی با میکروسکوپ های الکترونی با وضوح بـالا[11] نـشان می دهد که در ژئوپلیمرهای نیمه بلورین مناطقی با نظم کوتاه برد تا متوسط برد[12] وجود دارند که به سـرعت در اثر تاثیر اشعه الکترونی آمورف می شوند. از روی این مطالعات نتیجه گرفته می شود که میزان بلورینگی[13] زیـر محـدوده آشـکار سـازی XRD مـی باشـد. همـین رفتـار در مطالعـه ژل هـای پایـه[14] زئولیـت هـای آلومینوسیلیکاتی و برخی سیستم های غیر آلی دیگر مشاهده می شود. در هر مورد میزان بلورینگی در مقیاس طولی 5nm با استفاده از پراش الکترون(و نه XRD) به دست آمد. با توجه به این کـه محققـین متعـددی در تحقیق بر روی رشد زئولیت ها از زمینه های ژلی با شکل گیری بلورک های نانوسایز درون ذرات ژل آمورف مواجه شده اند، گفته شده است که ژئوپلیمرهای نیمه بلورین متشکل از نانو بلور های زئولیتی می باشند[7].

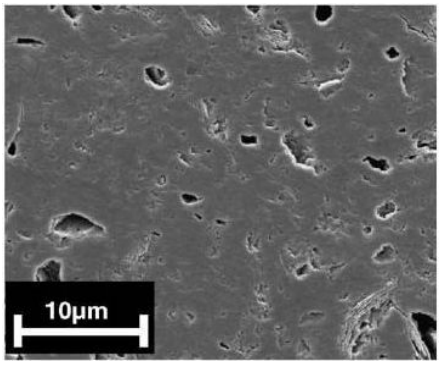
مطالعه ریزساختاری ژئوپلیمرها با TEM نشان می دهد که ساختار این مواد متشکل از ذرات نانو[15] مـی باشـد

[9] halo
[10] short range order
[11] high resolution electron microscopy(HREM)
[12] midrange
[13] crytallinity
[14] precursor
[15] nanoparticulate

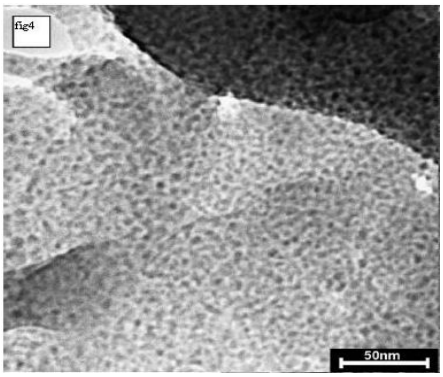
www.iran-mavad.com
مرجع دانلود رایگان مهندسی مواد و متالورژی

که توسط فاز پیوسته یا مناطقی با تخلخل های نانو سایز یا مخلوطی از آن ها احاطه شده است.در شکل‌های3 و 4 به ترتیب تصاویر SEM و TEM نمونه ژئوپلیمری مشاهده می شود[8].

برای مطالعه زنجیره های پلیمری و تعیین نوع چند وجهی ها در ژئوپلیمرها، همانند پلیمرهای آلی از طیف سنجی تشدید مغناطیسی هسته حالت جامد(MAS-MMR)[۱۶] به ویژه با هسته های ^{29}Si و ^{27}Al استفاده می‌شود. در طیف سنجی NMR ژئوپلیمرها برای نشان دادن چند وجهی ها از علامت $Q^n(mAl)$ استفاده می شود که در آن Q نشان دهنده پیوند Si-O-Si، n عدد همسایگی مرکز سیلیکنی، و m تعداد همسایه های Al مراکز مذکور می باشند که به منظور تبیین اتصال چهاروجهی های سیلیس از طریق اکسیژن پل ساز به آلومینیم و سایر مراکز سیلیکنی استفاده می شودو $۰ \leq m \leq n \leq ۴$[9].



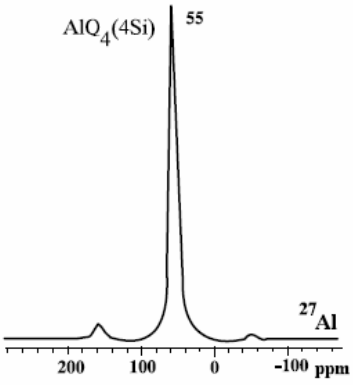
شکل ۳- تصویر SEM نمونه ژئوپلیمری



شکل ۴- تصویر TEM از همان نمونه

۳-۱-طیف سنجی ^{27}Al MAS-NMR

شکل۵ طیف به دست آمده از طیف سنجی ^{27}Al MAS-NMR نمونه ژئوپلیمری را نشان می دهد[2].



شکل ۵- طیف ^{27}Al NMR

[16]-magic angle spinning nuclear magnetic resonance

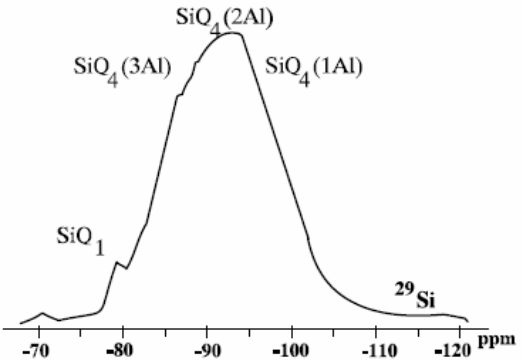
www.iran-mavad.com
مرجع دانلود رایگان مهندسی مواد و متالورژی

مطابق شکل طیف ^{27}Al ژئوپلیمرها دارای انتقال شیمیایی در محدوده۵۵ppm می باشند که نشان مـی دهـد Al در واحدهای پلیمری به صورت $AlQ_4(4Si)$ (چهاروجهی) می باشد. عدم وجود تشدید های دیگـر و پیـک بسیار باریک ۵۵ppmوجود هرگونه واحدهای ساختمانی با وزن مولکولی پایین نظیر دی مر و تری مـر هـا را رد می کند.این موضوع نشان می دهد ژئوپلیمرها دارای اسکلت سه بعدی سـیلیکو- آلومینـاتی بـا واحـدهای ساختمانی پلیمری می باشند [2].

۳-۲-طیف سنجی ^{29}Si MAS-NMR

طیف سنجی ^{27}Al MAS-NMR نمی تواند تفاوت میان انواع اسکلت هـای پیـشنهادی بـرای ژئوپلیمرهـا بـا تغییرz را تشخیص دهد.

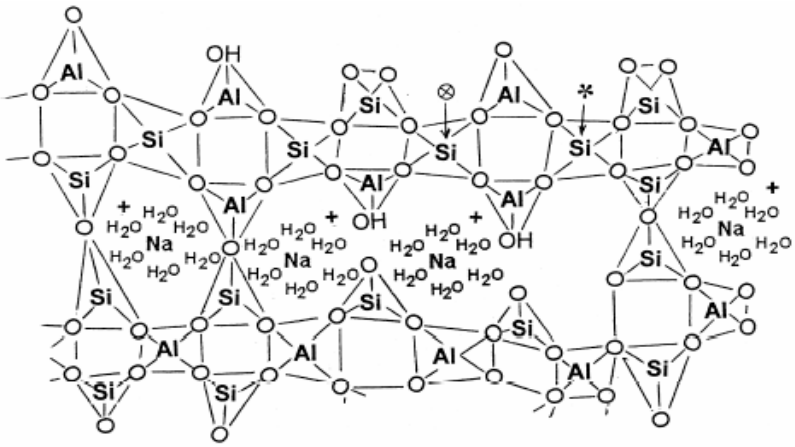
بـدین منظـور از طیـف سـنجی^{29}Si MAS-NMR اسـتفاده مـی شـود. ^{29}Si NMR قـادر بـه تـشخیص چهاروجهی‌های SiO_4 با چگالی پیوند عرضی[۱۷] میان صفر تا چهار می باشد.، غلظت نسبی آن ها را می توان از شدت پیک ها تعیین کرد[10].در شکل۶طیف مشخـصه ^{29}Si MAS-NMR ژئوپلیمرهـا نـشان داده شـده است[2].



شکل ۶- طیف ^{29}Si نمونه ژئوپلیمری

با استفاده از ترمودینامیک آماری می توان تعداد تقریبی چهاروجهی هـای SiO_4 و AlO_4موجـود در زنجیـره پلیمری را محاسبه کرد[11].

در شکل ۷مدل ساختاری شماتیک پیشنهاد شـده بـرای ژئوپلیمرهـا نـشان داده شـده اسـت. سـاختار شـامل چهاروجهی های حاویSi و Al است که به طور تصادفی در طول زنجیره پلیمری توزیع شده انـد کـه در اثـر پیوند عرضی حفره هایی با اندازه کافی برای قرارگیری یون های فلز قلیایی در ساختار به وجود می آیند[12].



شکل ۷- مدل ساختاری شماتیک ژئوپلیمرها

[17] cross-linked density

www.iran-mavad.com
مرجع دانلود رایگان مهندسی مواد و متالورژی

٤- ترکیب مواد اولیه و پروراندن

ترکیب پیشنهادی مورد استفاده در سنتز ژئوپلیمرها در جدول۲ آورده شده است[8].

جدول ۲-یکی از ترکیب های پیشنهادی ژئوپلیمرها

ترکیبات	نسبت های اکسیدی مولی
SiO_2/Al_2O_3	3.3
Na_2O/SiO_2	0.3
H_2O/Na_2O	11

اما تحقیقات نشان می دهد کـه ترکیـب بهینـه در نـسبت هـای $SiO_2/Al_2O_3=3.3$، $Na_2O/SiO_2=0.25$ و $H_2O/Na_2O=10$ به دست می آید. این مقدار سدیم به منظور ایجاد تعادل بار در سـاختار کـافی مـی باشـد، بدون اینکه سدیم اضافی در سیستم ایجاد شود که با CO_2 واکنش داده و کربنات سـدیم تـشکیل شـود کـه باعث مختل شدن فرایند گردد. مقدار آب نیز باید برای تسهیل فرایند مخلـوط کـردن کـافی باشـد ولـی آب اضافی باعث رقیق شدن سیستم واکنش می گردد[12]. در فرایند ژئوپلیمریزاسیون تمام ماده اولیه در واکنش شرکت نمی کنند و مقداری به صورت واکنش نکرده باقی می ماند. برای کاهش مقدار ماده واکـنش نکـرده، سیلیس کلوییدی به مخلوط واکنش اضافه می شود[13]. بعد از مخلوط کردن مواد اولیه و قالب گیری نوبـت به پروراندن مخلوط می رسد. روش های مختلف پروراندن ژئوپلیمرها عبارتند از[8]:

٤-١-پروراندن بدون اعمال فشار[18]

قالب را در دمای محیط یا داخل خشک کن در دماهای میان ۴۰ تا ۸۵ درجه سانتی گراد به مدت زمان معلوم قرار می دهند.در خشک کن برای جلوگیری از تبخیر بیش از اندازه آب و ایجاد ترک های سطحی در نمونـه باید از پوشش های پلاستیکی استفاده کرد و یا از روش پروراندن در بخـار آب اسـتفاده کـرد. در ایـن روش همواره تخلخل های ماکرو در ساختار وجود دارند که در اثر محبوس شدن هوا در مخلوط به وجود مـی آینـد. برای حذف این تخلخل ها می توان قالب را تحت ارتعاش با فرکـانس کـم(از طریـق میـز ارتعـاش)، امـواج اولتراسونیک و یا خلاء قرار داد.

٤-٢-پرس گرم[19]

این روش معمولا نیاز به افزودن پرکننده هایی برای افزایش ویسکوزیته مخلوط یا تقویت کننده هـایی نظیـر الیاف دارد. بنابراین از این روش بیشتر در ساخت کامپوزیت استفاده می شود. بعد از اضافه کردن افزودنی ها، نمونه را تحت پرس گرم در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و فشار حدود ۱۸Mpa به مـدت ۲ سـاعت قـرار مـی دهند.از پرس ایزوستاتیک نیز می توان استفاده کرد.

٤-٣-اتوکلاو پر فشار

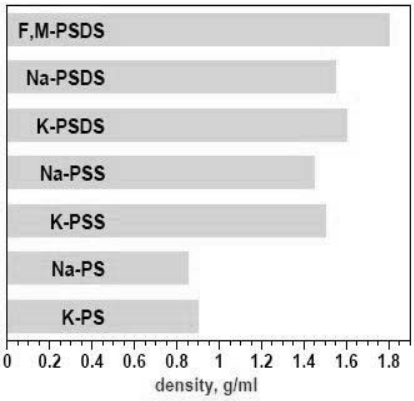
با استفاده از این روش می توان تخلخل های ماکرو را کاملا حذف کرد.

٥- خواص

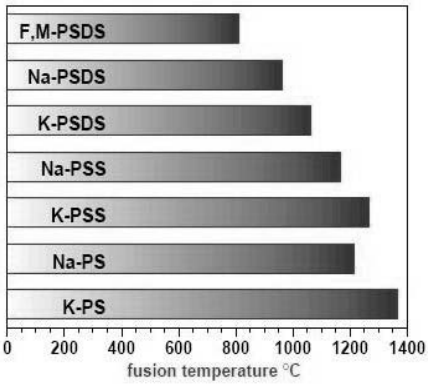
در شکل های ۸ و ۹ وجدول۳ به ترتیب نقطه ذوب، چگالی و ضریب انبـساط حرارتـی برخـی از ژئوپلیمرهـا نشان داده شده است[2]. از روی شکل ها مشخص می شود که هر سه عامل فوق تحـت تـاثیر نـسبتSi/Al می باشند. برای مثال ضریب انبساط حرارتی ژئوپلیمرها با افزایشSiO_2 مولکولی فشرده شده در شـبکه سـه بعدی ژئوپلیمرها افزایش می یابد[2].

[18] pressureless curing
[19] warm pressing

www.iran-mavad.com
مرجع دانلود رایگان مهندسی مواد و متالورژی



شکل ۸- نقطه ذوب برخی ژئوپلیمرها



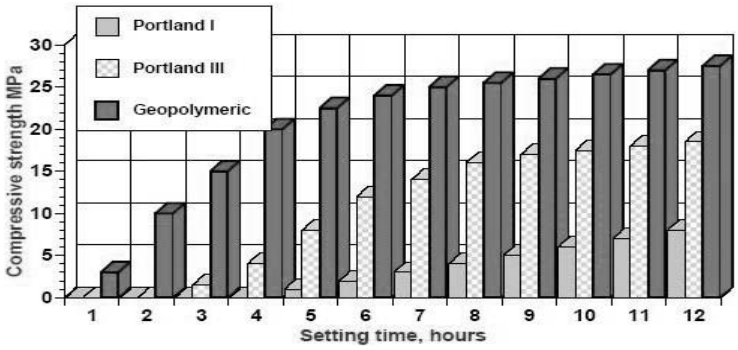
شکل ۹- چگالی برخی ژئوپلیمرها

توجه: منظور از PS پلی سیالات، PSS پلی سیالات سیلوکسو و PSDS پلی سیالات دی سیلوکسو و K,Na,Fبه ترتیب فلوئور سدیم و پتاسیم می باشد(رجوع به بخش۳)

جدول ۳- ضریب انبساط حرارتی برخی ژئوپلیمرها

	Si/Al	CTE .10^{-6}/°C
K-PSS	2	4
K-PSDS	3	6
F,M-PSDS 1	3.5	10
F,M-PSDS 2	5	15
F,M-PSDS 3	20	25

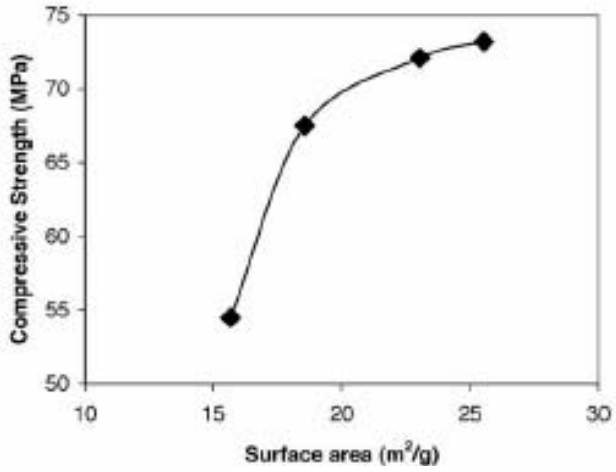
در شکل۱۰ استحکام فشاری ژئوپلیمرها با دو نوع سیمان پرتلند مقایسه شده است. همان طور که ملاحظه می شود مقدار استحکام و سرعت افزایش استحکام در ژئوپلیمرها به میزان چشمگیری بیشتر از سیمان پرتلند می باشد[2].



شکل ۱۰- مقایسه استحکام فشاری ژئوپلیمرها با دو نوع سیمان پرتلند

www.iran-mavad.com
مرجع دانلود رایگان مهندسی مواد و متالورژی

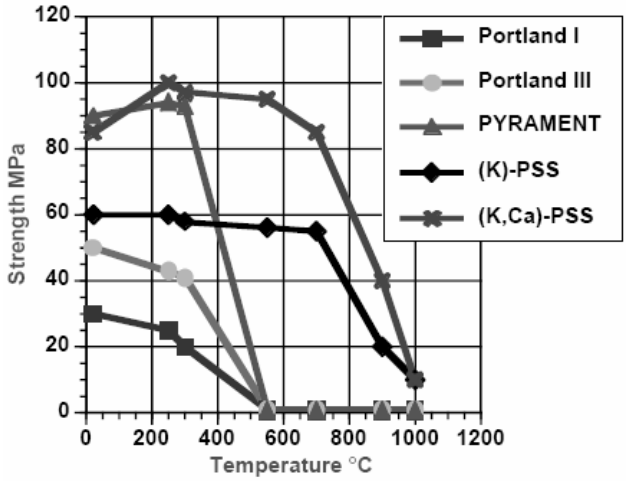
با افزایش غلظت محلول هیدروکسید قلیایی استحکام خمشی، فشاری و چگالی ظاهری ژئوپلیمرها افزایش می یابد. محلول های هیدروکسید قلیایی غلیظ تر قابلیت بیشتری در حل کردن ذرات ماده اولیه جامد دارند و پیوندهای واکنش پذیرتری برای مونومرها تولید می کنند که باعث افزایش استحکام بین مولکولی ژئوپلیمرمی گردد[14]. نوع هیدروکسید قلیایی مورد استفاده نیز بر استحکام فشاری ژئوپلیمرها تاثیر گذار است. وقتی که از KOH استفاده می شود،استحکام فشاری بیشتر از حالتی است که از NaOH استفاده می شود ولی میزان حل شدن مواد اولیه در NaOH بیشتر از KOH می باشد[4].شکل ۱۱ اثر سطح ویژه متاکائولین را بر استحکام فشاری ژئوپلیمرها نشان می دهد[15].



شکل ۱۱–تاثیر سطح ویژه ماده اولیه بر استحکام فشاری

آسیاب کردن ماده اولیه و افزایش سطح ویژه (ریز شدن ذرات) باعث افزایش سرعت فرایند گیرش و استحکام می شود. به علاوه، سرعت حل شدن ماده اولیه در محلول های فعال کننده نیز افزایش می‌یابد[15].

در شکل ۱۲ اثر درجه حرارت بر استحکام بتن های ساخته شده از دو نوع سیمان پرتلند، سیمان مخلوط[20] پرتلند– ژئوپلیمربا نام تجاری Pyrament و دو نوع ژئوپلیمر با هم مقایسه شده اند. همان طور که ملاحظه می شود افت استحکام در اثر افزایش دما در بتن های ژئوپلیمری بسیار کمتر از سایر بتن ها می باشد[2].



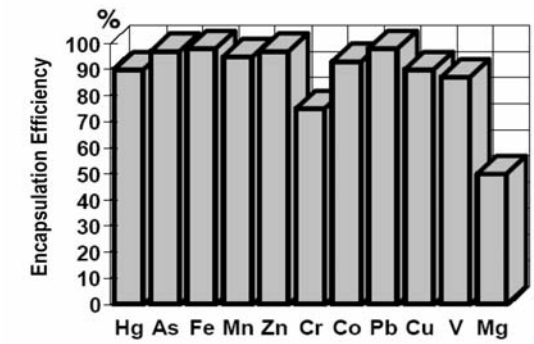
شکل ۱۲– افت استحکام در اثر افزایش دما

شکل‌های ۱۳ و ۱۴ به ترتیب مقدار حبس شدن عناصر سمی یا سنگین در ساختار ژئوپلیمرها و میزان

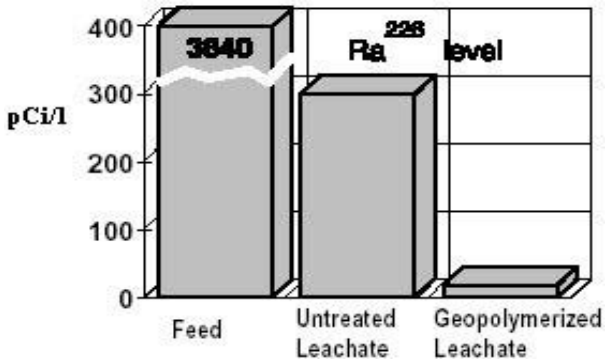
[20] blend

www.iran-mavad.com
مرجع دانلود رایگان مهندسی مواد و متالورژی

نشت[۲۱] رادیم از زباله های هسته ای آزاد و محبوس شده در ژئوپلیمرها را نشان می دهد[16].



شکل ۱۳- میزان محبوس شدن برخی عناصر سمی یا سنگین در ژئوپلیمرها

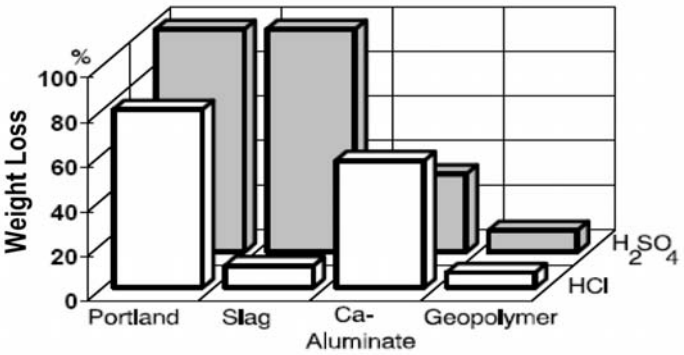


شکل ۱۴- میزان رادیم در زباله های هسته ای

از روی شکل ها مشخص است که ژئوپلیمرها موادی بسیار مناسب برای دفع زباله های هسته ای و زباله‌های حاوی فلزات سمی و سنگین می باشد.به علاوه، به علت نفوذپذیری بسیار پایین ژئوپلیمرها(حدود10^{-10} cm/s) میزان نشتی آن ها نیز بسیار پایین است.

ژئوپلیمرها عناصر فوق را وارد شبکه سه بعدی و زنجیره های پلیمری خود کرده و باعث محبوس شدن آن‌ها می شوند[16].

در شکل ۱۵ تخریب ناشی از حملات اسیدی بر بتن های ساخته شده از ژئوپلیمرها با برخی بتن های دیگر مقایسه شده است. همان طور که ملاحظه می شود مقاومت در برابر خوردگی اسیدی بتن های ژئوپلیمری بسیار بیشتر از بتن های برپایه سیمان پرتلند،سرباره و سیمان های آلومینات کلسیمی می باشد. همچنین در بتن های ژئوپلیمری واکنش قلیا- سنگدانه[۲۲] رخ نمی دهد[16] .

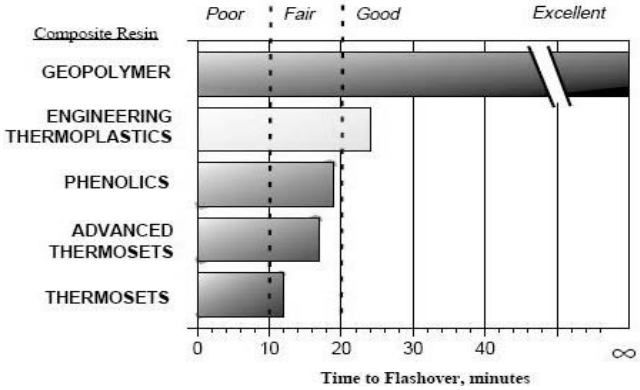


شکل ۱۵- مقایسه دوام بتن های ژئوپلیمری در برابرحملات اسیدی با سایر بتن ها

[21] leachate
[22] alkali-aggregate reaction

www.iran-mavad.com
مرجع دانلود رایگان مهندسی مواد و متالورژی

در شکل۱۶ مقاومت ژئوپلیمرها در برابر آتش با پلیمرهای آلی مختلف مقایسه شده است. همان طور که ملاحظه می شود مقاومت ژئوپلیمرها در برابر آتش به مراتب بیشتر از پلیمرهای آلی می باشد[3].



شکل ۱۶- مقایسه زمان مورد نیاز برای سوختن ژئوپلیمرها با پلیمرهای آلی

٦- نتیجه گیری

با توجه به ویژگی های منحصر به فرد ژئوپلیمرها، از آنها می توان به عنوان نسل جدیدی از مواد سرامیکی پیشرفته با قابلیت های کاربردی بالقوه و بالفعل فراوان یاد کرد. به علاوه از دیدگاه محیط زیستی در تولید ژئوپلیمرها آلاینده های بسیار کمتری نسبت به بسیاری از مواد مهندسی نظیر انواع سیمان و پلیمرها تولید می شود. همچنین در سنتز این مواد نه تنها نیازی به استفاده از دماهای بالا نمی باشد بلکه همان طور که ملاحظه شد ژئوپلیمرها همانند پلیمرهای آلی در دماهای زیر ۱۰۰ درجه سانتی گراد سنتز می شوند که از دیدگاه اقتصادی بسیار پراهمیت می باشد. از ژئوپلیمرها، به صورت خالص و یا کامپوزیت، می توان به عنوان مصالح ساختمانی شامل سیمان و بتن های مستحکم زودگیر ضد حرارت، محبوس کننده زباله های صنعتی حاوی فلزات سمی و/ یا سنگین و مواد رادیواکتیو، جایگزین پلیمرهای ترموست به عنوان زمینه در کامپوزیت‌های تقویت شده با کربن مورد استفاده در صنایع هوا–فضا و خودروسازی، ساخت قالب برای ریخته‌گری برخی فلزات غیرآهنی و ترکیبات بین فلزی، ماده واسط نسوز در اتصال سرامیک – سرامیک و سرامیک - فلز و موارد دیگر استفاده کرد.

مراجع

1. M. Rowles and B. O'connor, "Chemical optimization of the compressive strengthn of aluminosilicate geopolymers synthesized by sodium silicate activation of metakaolinite", J. Mater.Chem. 2003,13,1161-1165.
2. J. Davidovits,"Geopolymers:inorganic polymeric new materials",J.Thermal Analysis,37,1633-1656(1991).
3. R. E. Lyon et.al,"Fire resistant aluminosilicate composites",Fire and Materials,21,67-73(1997).
4. H. Xu and ,J. S. J. Van Deventer,"The geopolymerisation of alumino-silicate minerals",Int. J. Process.59 (2000) 247-266.
5. D. C. Comrie and W. M. Kriven, "Composte cold ceramic geopolymers in a refractory application", Ceram.Trans.2004, 165, 95.
6. J. Davidovits,"30 years of successes and failures in geopolymer applications", Geopolymer 2002 Conference, October 28-29, 2002, Melbourne, Australia.
7. J. L. Provis, G. C. Lurkey,J. S. J. Van Deventer, "Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites?a reexamination of existing results", Chem.Mater.2005,17,3075-3085.
8. W. M. Kriven, J. L. Bell,M.Gordon,"Microstructure and microchemistry of fully-reacted geopolymers and geopolymer matrix composites",

www.iran-mavad.com
مرجع دانلود رایگان مهندسی مواد و متالورژی

Ceram.Trans.2003,153,227.
9. P. Duxson et.al.”^{29}Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels”, Langmuir,2005,21,3028-3036.
10. P. S. Singh et.al.,”Geopolymer formation processes at room temperature studied by ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR”, Mater.Sci.&Eng.A,396 (2005) 392-402.
11. J. L. Provis et.al.,”Statistical thermodynamic model for Si/Al ordering in amorphous aluminosilicates”, Chem.Mater.2005,17,2976-2986.
12. V. F. F. Barbosa,K. J. D. MacKenzie, C. Thaumaturgo, ”Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica:sodium polysialatepolymers”, Int.J.Inorg.Mater.,2,(2000),309-317.
13. P. S. Singh, T. Bastow, M. Trigg, ”Outstanding problems posed by nonpolymeric particulates in the synthesis of a well-structured geopolymeric material”, Cem.Concr.Res. 34 (2004) 1943-1947.
14. H. Wang,H.Li,F.Yan,”Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymers”,Colloids Surf.A,268, 2005,1-6.
15. L. Weng et.al.,”Effects of aluminates on the formation of geopolymers”, Mater.Sci.&Eng.B,117,2005,163-168.
16. J. Danidovits,”Properties of geopolymer cements”, 1st international conference on alkaline cements and concretes, Kiev, Ukraine, 1994, 131-149.

www.iran-mavad.com

مرجع دانلود رایگان مهندسی مواد و متالورژی