

# بررسی تأثیر نانولوله هالوسیت بر کارایی و نفوذپذیری ملات ماسه سیمان

مهرداد رزاقیان قادیکلایی<sup>۱</sup>، اصغر حبیب‌نژاد کورایم<sup>۲\*</sup>، مهیار غرقی<sup>۳</sup>، علیرضا شریف<sup>۴</sup>

- ۱- دانشجوی ارشد دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران
- ۲- استادیار دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران
- ۳- دانشجوی دکتری دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران
- ۴- استادیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

\* [ahkorayem@iust.ac.ir](mailto:ahkorayem@iust.ac.ir)

تاریخ پذیرش: [۹۶/۱۲/۱۰]

تاریخ دریافت: [۹۶/۰۶/۲۳]

## چکیده

در دهه‌های اخیر مطالعات زیادی در زمینه تأثیر نانو ذرات رس بر ویژگی‌های کامپوزیت‌های سیمانی انجام شده است. با این وجود، برخلاف خواص مطلوب نانوذرات هالوسیت از جمله سطح ویژه بالا، خاصیت پوزولانی، نسبت طول به قطر قابل ملاحظه که می‌تواند تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر دوام بتن داشته باشد پژوهش‌های اندکی در رابطه با تأثیر این نانوذرات به عنوان زیرشاخه‌ای از نانو ذرات رس بر ویژگی‌های کامپوزیت‌های سیمانی انجام شده است. پس در این پژوهش تأثیر نانوذرات هالوسیت بر عملکرد ملات سیمانی ارزیابی شده و کارایی و نفوذپذیری نمونه‌های ملات حاوی ۳ درصد نانولوله هالوسیت بررسی شده است. نتایج این پژوهش حاکی از افزایش ۲۸ درصدی مقاومت الکتریکی، کاهش تقریبی ۲۶ درصد نرخ جذب آب، کاهش حدودی ۲۳ درصد در نرخ دفع آب و همچنین کاهش کارایی و افزایش سرعت هیدراتاسیون ملات حاوی ۳ درصد نانولوله هالوسیت در مقایسه با نمونه ملات شاهد بوده است. این نتایج بیانگر آن است که نانولوله هالوسیت می‌تواند به‌عنوان یک نانوذره مناسب برای بهبود خواص بتن استفاده شود. نتایج این پژوهش می‌تواند به کاربرد نانوذرات در ماتریس‌های سیمانی کمک نموده و زمینه استفاده از سیمان‌های کارتر را فراهم نماید.

**واژگان کلیدی:** نانولوله هالوسیت، کارایی، نفوذپذیری، ملات.

## ۱- مقدمه

کاربردهای مختلفی چون اصلاح ساختار مواد، بهبود خواص مصالح و تولید محصولات چندمنظوره جدید نقش زیادی داشته باشند [3]. صنعت ساختمان نیز از این قانون مستثنی نبوده و نانو ذرات بسیاری در قالب ارتقاء دهنده خواص بتن مورد استفاده قرار گرفته‌اند [4].

در چند دهه اخیر، توسعه فناوری نانو روند صعودی داشته [1] و نانو مواد به طور گسترده و به صورت ترکیبی با بسیاری از مواد سنتی استفاده شده است [2]. خواص شیمیایی و فیزیکی برجسته نانو مواد، آن‌ها را قادر می‌سازد که بتوانند در

نانولوله‌های کربنی در دسته نانو ذرات یک‌بعدی قرار می‌گیرند. هالوسیت‌ها می‌توانند به صورت لوله‌های چند دیواره رشد کنند که از این منظر شبیه به نانولوله‌های کربنی چند دیواره هستند [11]. قطر درونی نانولوله هالوسیت بین ۱۰ تا ۹۰ نانومتر، قطر خارجی بین ۳۰ تا ۱۹۰ نانومتر و طول آن بین ۳ تا ۳۰ میکرومتر است [26]. از لحاظ شیمیایی نیز، سطح خارجی نانولوله هالوسیت ویژگی‌های مشابه با چهاروجهی سیلیس و هسته داخلی آن به اکسید آلومینیوم شباهت دارد [5].

یکی از مسائل قابل توجه در زمینه دوام کامپوزیت‌های سیمانی پتانسیل نفوذپذیری آن‌ها است، به گونه‌ای که با افزایش میزان نفوذپذیری آن‌ها به دلیل حمله مواد مضر، خوردگی فولاد و تغییرات ریزساختاری محصولات هیدراتاسیون سیمان، عمر بتن مورد استفاده کاهش می‌یابد که بسیار نامطلوب است. به همین دلیل بررسی خواص نفوذپذیری کامپوزیت‌های سیمانی به منظور بهبود دوام آن‌ها بسیار حائز اهمیت دارد. نانولوله‌های هالوسیت با توجه به ابعاد هندسی‌شان می‌توانند در نقش مسلح کننده و کاهش دهنده تخلخل و با توجه به خواص پوزولانی‌شان به عنوان بهبود دهنده ساختار کامپوزیت سیمانی نقش قابل ملاحظه‌ای در کاهش نفوذپذیری و بالطبع افزایش دوام بتن ایفا کنند. سیلیکای موجود در هالوسیت با یون‌های کلسیم درون سیمان واکنش داده و ژل کلسیم سیلیکات هیدراته بیشتری تولید می‌کند [1, 6, 7, 27]. همچنین هالوسیت‌ها به دلیل ابعاد نانومتری که دارند، می‌توانند نقش پرکننده را ایفا کنند و ساختار متراکم‌تر و بهتری برای ترکیبات سیمانی و بتن به وجود آورند [1, 6, 27]. فرزادنی و همکاران با افزودن درصد‌های مختلف نانو هالوسیت در ملات ماسه سیمان، خصوصیات مکانیکی، رفتار حرارتی و ریزساختار ملات را مورد ارزیابی قرار دادند که افزایش مقاومت فشاری و بهبود ریزساختار را گزارش کرده‌اند [11]. اما از آنجاکه در پژوهش‌های انجام شده قبلی پژوهش‌های قابل ملاحظه‌ای در مورد تأثیر نانولوله‌های هالوسیت روی نفوذپذیری کامپوزیت سیمانی انجام نشده است در این پژوهش به بررسی تأثیر نانولوله‌های هالوسیت بر کارایی و نفوذپذیری ملات سیمانی پرداخته شده است. کارایی ملات با

مطالعات زیادی در زمینه تأثیر نانو ذرات بر عملکرد بتن صورت گرفته است که بیشتر این مطالعات نشان‌دهنده بهبود عملکرد بتن از جمله ریزساختار، نفوذپذیری [5-11]، کاهش نفوذ یون کلرید [4]، افزایش شکل‌پذیری [8] و دوام [12] بوده است؛ اما باید توجه داشت که استفاده نامناسب و یا بیش از اندازه نانو ذرات در بتن نه تنها ممکن است بهبود عملکرد بتن را در پی نداشته باشد بلکه می‌تواند آثار منفی نیز بر عملکرد آن بگذارد [12].

از جمله نانومواد پرکاربرد که در بهبود خواص بتن مورد استفاده قرار گرفته‌اند می‌توان به نانوذراتی چون نانو سیلیس<sup>۱</sup> [13]، نانو رس<sup>۲</sup> [14]، نانو اکسید آهن<sup>۳</sup> [15]، نانولوله‌های کربنی<sup>۴</sup> [16]، نانو اکسید تیتانیوم<sup>۵</sup> [17]، نانو اکسید آلومینیوم<sup>۶</sup> [18] و گرافن اکساید [19] اشاره کرد. در این بین نانو رس به عنوان یک نانو ذره معدنی جایگاه ویژه‌ای در بهبود عملکرد خواص بتن داشته است. نانو رس‌ها در حقیقت ترکیبی از سیلیکات‌های معدنی هستند که بسته به ترکیب و مورفولوژی اجزاء سازنده‌شان در دسته‌بندی‌های مختلفی قرار می‌گیرند که از آن جمله می‌توان به مونتموریلونیت، بنتونیت، کائولینیت، هکتوریت و هالوسیت<sup>۷</sup> اشاره نمود [12]. هالوسیت نوعی رس معدنی است که در زمینه‌های مختلف صنعتی کاربرد فراوانی داشته اما در صنعت بتن کمتر مورد توجه واقع شده است [20]. هالوسیت‌ها بیشتر در اثر فرسایش ناشی از هوا یا دگرگونی گرمایی سنگ‌های آترامافیک، شیشه‌های آتشفشانی و سنگ‌های مخصوص به دست می‌آیند [5, 21, 22]. این نانوذرات از لحاظ شیمیایی شبیه به کائولینیت [23-25] و از نظر هندسی دارای اشکال صفحه‌ای، کروی و لوله‌ای است. شکل غالب هالوسیت در طبیعت شکل لوله‌ای آن است [20] که به آن نانولوله هالوسیت نیز می‌گویند. نانولوله‌های هالوسیت دارای ظاهری میله‌ای شکل بوده و از نسبت طول به قطر بالایی برخوردار هستند و با توجه به این هندسه مانند

- 1 Nano-SiO<sub>2</sub>
- 2 Nano-Clay
- 3 Nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 4 Carbon Nanotube (CNT)
- 5 Nano-TiO<sub>2</sub>
- 6 Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 7 Halloysite Nanotube (HNT)

شکل ۱. منحنی دانه‌بندی ماسه مصرفی

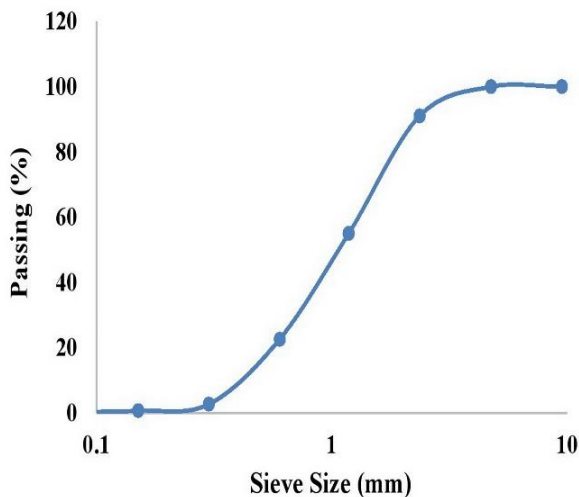


Fig. 1. Gradation curves of aggregate

۲-۱-۳- آب

برای ساخت نمونه‌های ملات ماسه سیمان از آب شرب شهری با میزان کلیاییت  $PH=7/75$  استفاده شد.

۲-۱-۴- نانولوله هالوسیت

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانولوله هالوسیت استفاده شده در این پژوهش در جدول (۲) قابل مشاهده است. همچنین تصویری از پودر نانولوله هالوسیت و تصویر میکروسکوب الکترونی روبشی<sup>۸</sup> این نانوماده در شکل (۲) نشان داده شده است.

جدول ۲. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانولوله هالوسیت

Chemical and physical properties	
Form	Nano powder
Purity %	98.9
Color	white
Density	2.55 gr/cm <sup>3</sup>
SiO <sub>2</sub> %	49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	34.8

Table 2. Chemical and physical properties of halloysite nanotube

آزمایش‌های اسلامپ، میز جریان و زمان‌گیرش و نفوذپذیری ملات با آزمایش‌های نرخ جذب آب، جذب آب، دفع آب و مقاومت الکتریکی بررسی شده است.

۲- برنامه آزمایشگاهی

۲-۱- مصالح مصرفی

۲-۱-۱- سیمان

در این پژوهش از سیمان پرتلند تیپ ۲ تهران با سطح ویژه بیش از  $0/28$  متر مربع بر گرم استفاده شده است. طبق استاندارد ملی ایران، این نوع سیمان به‌عنوان سیمان پرتلند اصلاح‌شده در نظر گرفته شده و مصرف ویژه آن در بتنی است که حرارت هیدراتاسیون متوسط برای آن ضرورت داشته و حمله سولفات به آن در حد متوسط باشد [28]. ترکیبات شیمیایی سیمان استفاده شده در این پژوهش در جدول (۱) قابل مشاهده است.

جدول ۱- ترکیبات شیمیایی سیمان پرتلند

Component	%
CaO	63.58
SiO <sub>2</sub>	22.43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.71
MgO	3.75
SO <sub>3</sub>	2.3
K <sub>2</sub> O	1.05
TiO <sub>2</sub>	0.29
MnO	0.19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.1
Na <sub>2</sub> O	0.09
Cl	0.06
La & Lu	<1

Table 1. Chemical properties of Portland cement

۲-۱-۲- ماسه

ماسه استفاده شده در این پژوهش از نوع ماسه آهکی با دانه‌بندی نشان داده‌شده در شکل (۱) است. با توجه به ماهیت سیلیسی نانوذرات هالوسیت، ماسه انتخابی از نوع آهکی انتخاب شد تا تأثیر هالوسیت بر ویژگی‌های ملات بهتر دیده شود.

نانوسیلیس و نانورس و همچنین با در نظر گرفتن سطح ویژه جانبی نانولوله هالوسیت مصرفی و این موضوع که در تحقیقات گذشته مقادیر مصرفی نانوسیلیس و نانورس در محدوده بین ۰/۵ تا ۵ درصد وزنی سیمان بوده است [29] و در ضمن با توجه به تحقیقی که فرزادینیا و همکاران در سال ۲۰۱۳ در رابطه با تأثیر نانولوله هالوسیت بر ویژگی‌های ملات ماسه سیمان انجام دادند و در میان درصدهای استفاده شده از هالوسیت (۱، ۲ و ۳ درصد)، ۳ درصد هالوسیت نتایج مطلوب‌تری داشته است [11]، بنابراین در این پژوهش نیز برای انجام آزمایش‌ها هالوسیت مصرفی ۳ درصد وزنی جایگزین سیمان در نظر گرفته شده است.

#### ۲-۴- شرح آزمایش

آزمایش‌ها در دو بخش کلی یعنی کارایی و نفوذپذیری انجام شدند. آزمایش‌های مربوط به کارایی ملات ماسه سیمان مشتمل بر گریش ملات، اسلامپ و میز جریان بوده و آزمایش‌های مربوط به نفوذپذیری ملات ماسه سیمان مشتمل بر مقاومت الکتریکی، نرخ جذب آب موئینه، جذب آب حجمی و دفع آب بودند. لازم به ذکر است، آزمایش‌هایی که به طور معمول برای بررسی کارایی در بیشتر پژوهش‌ها استفاده می‌شود، در این پژوهش نیز بهره گرفته شد، همچنین برای بررسی نفوذپذیری در این پژوهش با توجه به ناشناخته بودن نانولوله هالوسیت در صنعت بتن، سعی شد آزمایش‌هایی ارزیابی شود که زمان کوتاه‌تری را به خود اختصاص می‌دهد، تا بتوان در ابتدا دید کلی در مورد تأثیر این نانوذره در ملات پیدا کرد و در صورت مثبت بودن نتایج، آزمایش‌های بلند مدتی همچون نفوذ یون کلرید و خوردگی فولاد نیز انجام شود.

#### ۲-۴-۱- آزمایش گریش ملات

آزمایش گریش ملات مطابق استاندارد ASTM-C807 و با استفاده از سوزن ویکات اصلاح شده انجام شد. برای انجام آزمایش نمونه‌ی ساخته شده بلافاصله پس از ساخت و قالب‌گیری به مدت ۳۰ دقیقه در اتاق رطوبت گذاشته شده و بعد میزان نفوذ سوزن در ملات قرائت شد. پس‌از آن تا

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

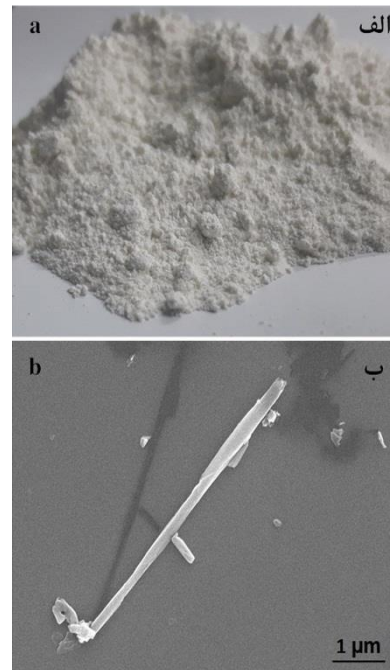


Fig. 2.a) Halloysite nanotube powder b) SEM image of halloysite nanotube

#### ۲-۲- وسایل و ابزار

در این پژوهش از دستگاه اولتراسونیک پروپی شرکت توسعه فناوری مافوق صوت با توان ۴۰۰ وات، برای دیسپرسیون هالوسیت و ساخت محلول‌های موردنیاز با غلظت موردنظر استفاده شد. همچنین برای ساخت ملات ماسه سیمان از دستگاه همزن استاندارد ملات و از دستگاه مقاومت الکتریکی برای اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی نمونه‌ها استفاده شده است.

#### ۲-۳- طرح اختلاط

روند اختلاط مصالح برای ساخت ملات ماسه سیمان با توجه به استاندارد ASTM-C305 انجام شده است. نسبت آب به سیمان برای آزمایش‌های کارایی و نفوذپذیری به ترتیب ۰/۵ و ۰/۳۷، مقدار فوق‌روان کننده پلی‌کربوکسیلات<sup>۹</sup> برای تمام آزمایش‌ها ۰/۵ درصد وزنی سیمان، نسبت وزنی ماسه به سیمان برای تمام آزمایش‌ها ۲/۸ و با توجه به ساختار شیمیایی نسبتاً یکسان سطح خارجی نانولوله هالوسیت با

۲-۴-۳- آزمایش میز جریان

برای هر نمونه مطابق استاندارد ASTM-C230 آزمایش میز جریان انجام شد. در این آزمایش، یک دقیقه پس از آماده شدن ملات، قالب برداشته شده و میز جریان به وسیله چرخاندن دسته‌ی آن، از ارتفاع ۱۳ میلی‌متری رها شد. این عمل ۲۵ بار در مدت ۱۵ ثانیه تکرار، و مقدار جریان برابر افزایش قطر قاعده ملات بوده که به صورت درصدی از قطر اولیه بیان شد. برای هر نمونه، ۴ قطر عمود بر هم اندازه‌گیری شده و میانگین آن‌ها به عنوان نرخ جریان گزارش شد.

۲-۴-۴- آزمایش مقاومت الکتریکی

آزمایش مقاومت الکتریکی ۳، ۷، ۱۴ و ۲۸ روزه با استناد بر پژوهش خانزادی و همکاران [31] انجام شد. برای انجام آزمون و برای ایجاد جریان الکتریکی مناسب در نمونه‌ها، ۲ سطح بالا و پایین نمونه آغشته به خمیر سیمان شده و سپس صفحات مسی روی دو سطح قرار گرفته و مقاومت الکتریکی نمونه با استفاده از یک دستگاه اهم متر با جریان مستقیم و فرکانس ۱۰ هرتز بدست آمده و به وسیله‌ی رابطه ۱ [31] به مقاومت ویژه الکتریکی تبدیل شد.

$$\rho_c = \frac{R \cdot A}{L} \quad (1)$$

که در آن  $\rho_c$  مقاومت ویژه الکتریکی (اهم-متر)،  $R$  مقاومت الکتریکی قرائت شده از روی دستگاه اهم متر (اهم)،  $A$  سطح نمونه (متر مربع) و  $L$  فاصله بین دو سطح تماس (متر) است. در تمام آزمایش‌ها میانگین ۳ آزمون دیسکی به عنوان نتیجه نهایی ثبت و گزارش شد.

۲-۴-۵- آزمایش نرخ جذب آب موئینه

آزمایش تعیین نرخ جذب آب موئینه هر مخلوط مطابق استاندارد ASTM-C1585 و روی سه نمونه دیسکی با قطر ۱۰۰ میلی‌متر و ارتفاع ۵۰ میلی‌متر انجام شد. نمونه‌ها پس از عمل‌آوری مطابق استاندارد مذکور به مدت ۲۴ ساعت در کوره با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شده و خشک شدند. پس از خشک شدن نمونه‌ها، سطوح جانبی آن‌ها با استفاده از نوار چسبی ضد آب کاملاً پوشانده شد تا از جذب

رسیدن به نفوذی کمتر از ۱۰ میلی‌متر، هر ۱۰ دقیقه نفوذ ملات اندازه‌گیری شد. زمان‌گیری متناظر با زمان نفوذ سوزن به میزان ۱۰ میلی‌متر بوده که با درون‌یابی خطی نمودار رسم شده، زمان نفوذ سوزن تعیین شد.

۲-۴-۲- آزمایش اسلامپ (مینی اسلامپ)

آزمایش اسلامپ بتن تازه مطابق استاندارد ASTM-C143 انجام می‌شود. در این تحقیق برای تعیین اسلامپ ملات تازه مطابق الگویی که هونگ و همکاران [30] در تحقیق خود بهره بردند، از آزمایش مینی اسلامپ (اسلامپ اصلاح شده) استفاده شد. ملات تازه مخلوط شده در قالب مینی اسلامپ قرار داده شد و با استفاده از میله‌ای عملیات تراکم آن انجام گرفت. سپس قالب به آرامی برداشته شده و به ملات اجازه داده شد تا از ارتفاع اولیه افت کند، سپس فاصله عمودی میان وضعیت نهایی و وضعیت اولیه در مرکز سطح بالایی نمونه اندازه‌گیری شد و عدد اندازه‌گیری شده تحت عنوان اسلامپ گزارش شد. ابعاد مینی اسلامپ ساخته شده برای این پژوهش در شکل (۳) مشخص است.

شکل ۳- آزمایش اسلامپ (مینی اسلامپ)

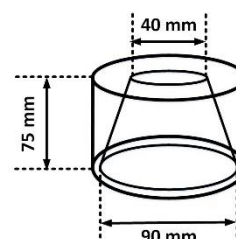


Fig. 3. Slump (mini slump) test

$$W = A \cdot \sqrt{t} \quad (3)$$

که در آن  $\Delta W$  میزان آب جذب شده با مکش موئینه در واحد سطح،  $t$  زمان و  $A$  ثابت جذب موئینه که برابر با شیب نمودار جذب آب برحسب جذر زمان است.

#### ۲-۴-۶- آزمایش جذب آب حجمی

آزمایش تعیین جذب آب حجمی هر مخلوط با الگوبرداری از استاندارد ASTM-C642 روی سه نمونه دیسکی با قطر ۱۰۰ میلی‌متر و ارتفاع ۵۰ میلی‌متر انجام گرفت. نمونه‌ها پس از عمل‌آوری مطابق استاندارد مذکور به مدت ۲۴ ساعت در کوره با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شده و خشک شدند و وزن خشک آن‌ها اندازه‌گیری شد. سپس نمونه‌های خشک شده در ظرف آب غوطه‌ور شدند به نحوی که سطح آب  $25 \pm 5$  میلی‌متر بالاتر از سطح نمونه‌ها قرار گرفت. نمونه‌ها در فواصل زمانی ۰/۵، ۳، ۲۴ و ۷۲ ساعت از ظرف آب خارج و توسط پارچه آب سطحی آن‌ها پاک شده و توزین شدند. به این ترتیب با داشتن وزن نمونه در حالت خشک و وزن نمونه در بازه‌های زمانی یادشده درصد آب جذب شده نسبت به وزن نمونه خشک در هر یک از این زمان‌ها تعیین شد.

#### ۲-۴-۷- آزمایش دفع آب

این آزمایش با استناد بر روشی که آلدرد و همکاران [36] برای تعیین دفع آب نمونه خویش به‌کاربرده‌اند انجام داده شد. برای انجام این آزمایش مانند آزمایش‌های مقاومت الکتریکی و جذب آب برای هر مخلوط ۳ نمونه دیسکی با قطر ۱۰۰ میلی‌متر و ارتفاع ۵۰ میلی‌متر ساخته شد. پس از عمل‌آوری کامل نمونه‌ها و در همان حالت اشباع، تمامی سطوح نمونه به‌جز سطح بالایی نمونه (که از همان سطح آب تبخیر و دفع می‌شود) با استفاده از قالب دیسکی کاملاً پوشانده شد تا تنها از یک سطح نمونه آب خود را از دست بدهد. تا ۱۴ روز و هرروز یک‌مرتبه نمونه‌ها وزن شده و با درد است داشتن وزن اشباع نمونه، نرخ بخارآب (دفع آب) نمونه اندازه‌گیری شد.

آب از سطوح جانبی نمونه‌ها جلوگیری شود و آب به‌صورت تک‌جهته و موئینه حرکت کند. همچنین سطح بالایی نمونه‌ها که در تماس با آب نبود با استفاده از یک ورق پلاستیکی و کش کاملاً پوشانده شد. در ادامه نمونه‌های دیسکی روی دو پایه پی‌وی‌سی و در یک ظرف حاوی آب دیونیزه به نحوی که تنها کف نمونه‌ها در تماس با آب بودند، قرار گرفتند (شکل ۴). ارتفاع آب در ظرف به‌گونه‌ای بود که فقط  $5 \pm 1$  میلی‌متر آن بالاتر از کف نمونه قرار گرفت. در تمام مدت آزمایش سطح آب ثابت و ظرف حاوی نمونه‌ها دارای درپوش بود. اندازه‌گیری جذب آب موئینه در فواصل زمانی ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۶۰ دقیقه و ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۲۴، ۷۲ و ۹۶ ساعت از زمان قرار دادن نمونه‌ها در آب صورت گرفت. هنگام توزین، نمونه‌ها به ترتیب از درون آب خارج و به مدت  $60 \pm 5$  ثانیه روی سطحی که جاذب آب نبود قرار گرفته و سپس وزن آن‌ها اندازه‌گیری شد. به این ترتیب با داشتن وزن نمونه در حالت خشک و وزن نمونه در هر یک از فواصل زمانی میزان جذب آب در واحد سطح از رابطه ۲ [32] محاسبه شد.

$$I = \frac{m_t}{a * d} \quad (2)$$

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

شکل ۴. تصویر شماتیک نمونه برای آزمایش نرخ جذب آب موئینه

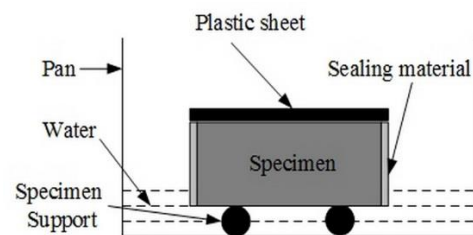


Fig. 4. Schematic diagram of sorptivity test

بر اساس تئوری موئینگی می‌توان با استفاده از رابطه زیر [33]-  
[35] میزان جذب آب موئینه را برحسب زمان نشان داد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- گیرش ملات

شکل (۵) تأثیر افزودن هالوسیت را بر زمان گیرش ملات ماسه سیمان نشان می‌دهد. مطابق این شکل افزودن ۳ درصد نانولوله هالوسیت موجب کاهش زمان گیرش ملات نسبت به نمونه شاهد شده است. با درون‌یابی میان اعداد گزارش شده، زمان گیرش اولیه نمونه شاهد ۸۱ دقیقه و نمونه حاوی ۳ درصد نانولوله هالوسیت ۶۶ دقیقه به دست آمد. کاهش زمان گیرش ملات حاوی هالوسیت را می‌توان به خاصیت پوزولانی نانوذرات هالوسیت نسبت داد. هالوسیت نیز مانند ذرات نانوسیلیس دارای سطحی اشباع شده از سیلیس است که با هیدروکسید کلسیم ناشی از هیدراتاسیون سیمان واکنش نشان داده و سرعت هیدراتاسیون را افزایش می‌دهد که موجب تسریع گیرش سیمان می‌شود [37]. چیترا و همکاران در مطالعه تأثیر افزودن ۰/۵ تا ۳ درصد نانو سیلیس به خمیره سیمان، کاهش در زمان گیرش را مشاهده و گزارش کردند [37].

هالوسیت به میزان ۵ میلی‌متر (معادل ۳۱،۲۵ درصد) نسبت به نمونه شاهد می‌باشد. علت این کاهش را می‌توان به سطح ویژه بالای نانوذرات هالوسیت نسبت داد که باعث کاهش کارایی ملات می‌شود [38]. خاصیت آب‌دوستی نانوذرات هالوسیت (که آب زیادی جذب می‌کنند و متورم می‌شوند) [11] نیز نقش مضاعفی در کاهش میزان اسلامپ حاوی هالوسیت از طریق جذب قسمتی از آب آزاد ملات دارد.

شکل ۶. تأثیر نانولوله هالوسیت بر اسلامپ ملات ماسه سیمان

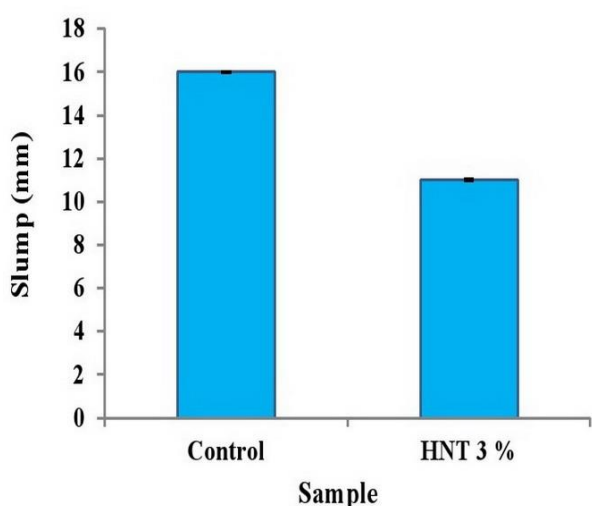


Fig. 6. The effect of halloysite nanotube on the slump of the cement mortar

#### ۳-۳- میز جریان

شکل (۷) تأثیر افزودن نانوذرات هالوسیت را بر روانی ملات ماسه سیمان نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل قابل مشاهده است روانی (سیالیت) نمونه حاوی ۳ درصد نانولوله هالوسیت به میزان ۲۹ درصد نسب به نمونه شاهد کاهش یافته است. دلیل کاهش روانی نمونه حاوی هالوسیت را مشابه کاهش اسلامپ می‌توان به سطح ویژه بالای نانو هالوسیت و همچنین خاصیت آب‌دوستی آن نسبت داد که سبب جذب بخشی از آب آزاد موجود در ملات می‌شود. این جذب آب آزاد موجود در ملات باعث کاهش آب موجود در سیستم شده و روانی ملات حاوی هالوسیت نسبت به نمونه شاهد کمتر می‌شود.

شکل ۵. تأثیر نانولوله هالوسیت بر زمان گیرش ملات ماسه سیمان

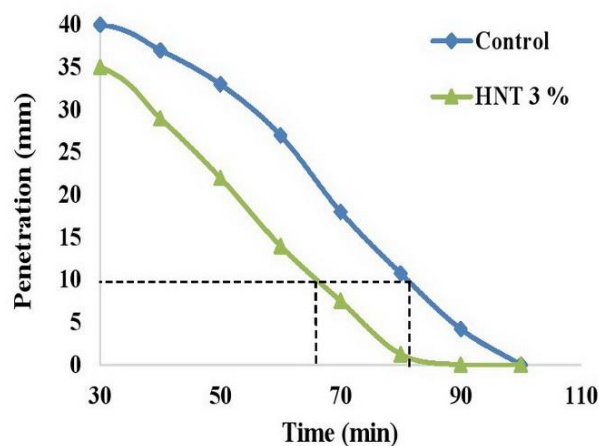


Fig. 5. The effect of halloysite nanotube on the setting time of the cement mortar

#### ۳-۲- اسلامپ (مینی اسلامپ)

شکل (۶) نتایج مربوط به اسلامپ نمونه‌های شاهد و نمونه حاوی ۳ درصد نانولوله هالوسیت را نشان می‌دهد. نتایج حاکی از کاهش میزان اسلامپ نمونه حاوی ۳ درصد نانولوله

شکل ۸. تأثیر نانولوله هالوسیت بر مقاومت الکتریکی ملات ماسه سیمان

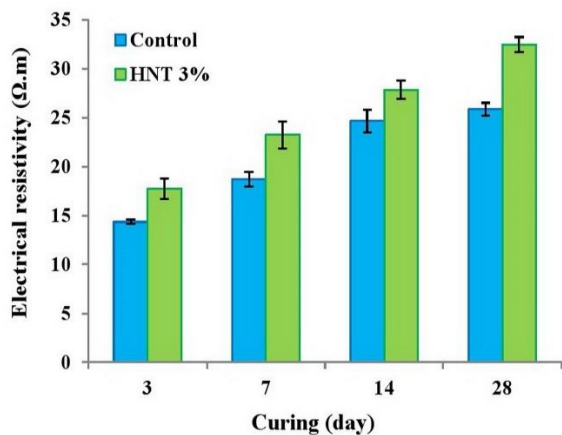


Fig. 8. The effect of halloysite nanotube on the electrical strength of the cement mortar

شکل ۷. تأثیر نانولوله هالوسیت بر روانی ملات ماسه سیمان

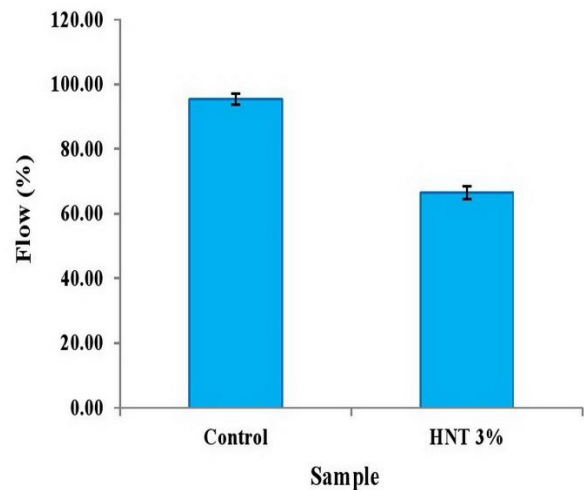


Fig. 7. The effect of halloysite nanotube on the flow of the cement mortar

۳-۵- نرخ جذب آب موئینه

شکل (۹) نتایج مربوط به آزمایش نرخ جذب آب موئینه نمونه‌های ۲۸ روزه شاهد و ۳ درصد نانولوله هالوسیت را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۹) مشخص است با افزودن ۳ درصد نانولوله هالوسیت نرخ جذب آب موئینه نمونه ملات کاهش یافته است. با توجه به شیب نمودار میزان تقریبی کاهش نرخ جذب آب موئینه نمونه حاوی ۳ درصد نانولوله هالوسیت بیش از ۲۵ درصد بوده است. با افزودن نانولوله هالوسیت میزان سیلیس در ملات افزایش یافته و به دنبال آن سرعت هیدراتاسیون افزایش می‌یابد و در نهایت ریزساختار ملات بهبود یافته و میزان تخلخل در نمونه ملات کاهش می‌یابد [12].

شکل ۹- تأثیر نانولوله هالوسیت بر نرخ جذب آب موئینه ملات ماسه سیمان

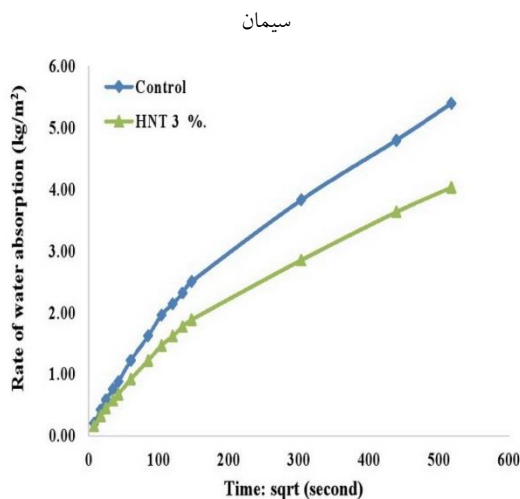


Fig. 9. The effect of halloysite nanotube on the rate of water absorption of the cement mortar

۳-۴- مقاومت الکتریکی

مقاومت الکتریکی ملات حاوی ۳ درصد هالوسیت و نمونه شاهد در سنین ۳، ۷، ۱۴ و ۲۸ روزه در شکل (۸) به تصویر کشیده شده است. مقاومت الکتریکی هر دو نمونه با افزایش سن نمونه‌ها افزایش می‌یابد که ناشی از پیشرفت هیدراتاسیون سیمان و در نتیجه کاهش تخلخل نمونه‌ها است [39]. همچنین همان‌طور که در شکل (۸) مشخص است افزودن ۳ درصد نانولوله هالوسیت به ملات به‌عنوان جایگزین سیمان، مقاومت الکتریکی ملات را در تمام سنین آن افزایش می‌دهد. به‌عنوان نمونه مقاومت الکتریکی ۲۸ روزه نمونه حاوی هالوسیت  $33/12 \Omega m$  است که نسبت به مقاومت الکتریکی نظیر نمونه شاهد یعنی  $25/95 \Omega m$  افزایشی ۲۸ درصدی را نشان می‌دهد. مقاومت الکتریکی مواد متخلخلی نظیر بتن اساساً به نفوذپذیری سیالات و حرکت یون‌ها در خلل و فرج آن‌ها مربوط می‌شود [40]. به‌بیان‌دیگر مقاومت الکتریکی می‌تواند به‌عنوان تابعی از کیفیت بتن و میزان تخلخل آن مورد بررسی قرار گیرد. افزایش مقاومت الکتریکی به‌منزله‌ی کاهش میزان تخلخل و بهبود ریزساختار نمونه مورد نظر می‌باشد [41]. پس با توجه به افزایش قابل توجه مقاومت الکتریکی نمونه ملات حاوی ۳ درصد نانولوله هالوسیت، می‌توان اذعان داشت که نانولوله هالوسیت تخلخل را کاهش داده و ریزساختاری متراکم‌تر برای ملات ایجاد کرده است.



۳-۶- جذب آب حجمی

نتایج مربوط به آزمایش جذب آب حجمی در شکل (۱۰) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشخص است با افزودن ۳ درصد نانولوله هالوسیت جایگزین سیمان به ملات، میزان جذب آب حجمی بیش از ۱۵ درصد کاهش یافته است. علت این کاهش در آب جذب شده را می توان به کاهش تخلخل نمونه های حاوی هالوسیت نسبت داد [11] که باعث می شود فضای مویینه کمتری برای جذب آب وجود داشته باشد و در نتیجه جذب حجمی آب کاهش یابد.

شکل ۱۰. تأثیر نانولوله هالوسیت بر جذب آب ملات ماسه سیمان

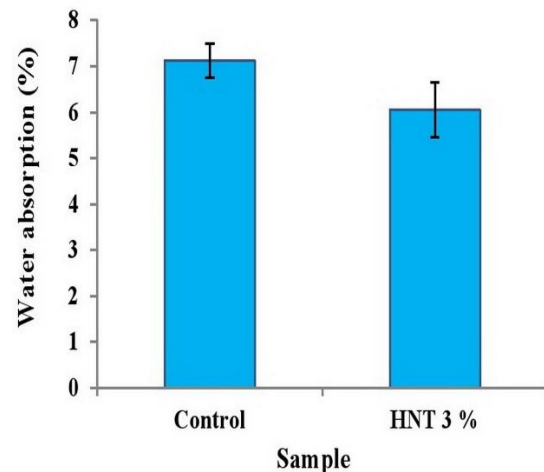


Fig. 10. The effect of halloysite nanotube on the water absorption of the cement mortar

۳-۷- دفع آب

شکل (۱۱) تأثیر نانولوله هالوسیت را بر نرخ دفع آب ملات ماسه سیمان نشان می دهد. مطابق این شکل، ۳ درصد نانولوله هالوسیت جایگزین سیمان موجب کاهش تقریبی ۲۳ درصدی دفع آب نمونه حاوی هالوسیت نسبت به نمونه شاهد شده است. این پدیده را می توان به تأثیر نانوذرات هالوسیت در کاهش پیوستگی منافذ موجود در کامپوزیت سیمانی مرتبط دانست. نانولوله هالوسیت نیز مانند سایر مواد پوزولانی با تولید بیشتر ژل کلسیم سیلیکات هیدراته باعث کاهش تخلخل بتن و نیز کاهش پیوستگی منافذ داخل کامپوزیت سیمانی می شود پس دفع آب در نمونه حاوی هالوسیت با تأخیر بیشتری نسبت به نمونه فاقد هالوسیت

صورت می گیرد [37].

شکل ۱۱. تأثیر نانولوله هالوسیت بر نرخ دفع آب ملات ماسه سیمان

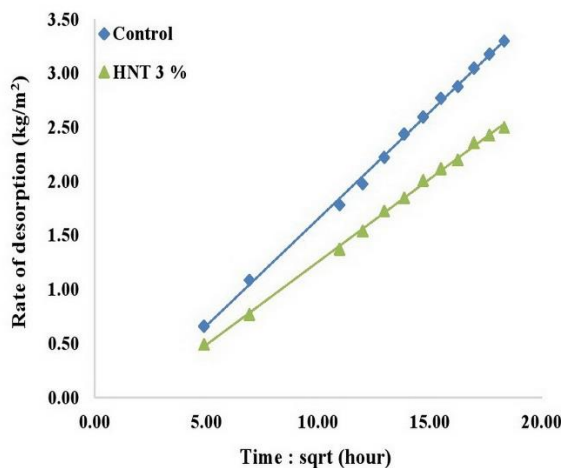


Fig. 11. The effect of halloysite nanotube on the water desorption of the cement mortar

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش تأثیر نانولوله های هالوسیت بر کارایی و نفوذپذیری ملات ماسه سیمان ارزیابی شده و نتایج زیر حاصل شد:

- با توجه به سطح ویژه بالای نانولوله هالوسیت و خاصیت آب دوستی آن، افزودن این ماده سبب کاهش کارایی و روانی ملات ماسه سیمان می شود. جایگزینی ۳ درصد وزنی سیمان با نانولوله هالوسیت موجب کاهش زمان گیرش اولیه ملات به میزان ۲۳ درصد و کاهش اسلامپ و روانی ملات به ترتیب به میزان ۴۵ و ۲۹ درصد شد.

- همچنین افزودن نانولوله هالوسیت به ملات ماسه سیمان باعث افزایش مقاومت الکتریکی ملات می شود که این خاصیت می تواند موجب بهبود عملکرد ملات ماسه سیمان در مقابل خوردگی شود.

- نتایج تست های جذب آب بیانگر کاهش تخلخل نمونه های اصلاح شده با نانولوله های هالوسیت نسبت به نمونه های ملات ماسه سیمان عادی می باشد. جایگزینی ۳ درصد وزنی سیمان با نانولوله هالوسیت موجب کاهش نرخ جذب آب به میزان ۲۶ درصد و کاهش جذب آب حجمی به میزان ۱۶ درصد شد.

- نانوذرات هالوسیت نرخ دفع آب را کاهش می دهند که این

nano-limestone on flowability and mechanical properties of ultra-high-performance concrete matrix. *Construction and Building Materials*, **95**: p. 366-374.

[10] Kalpokaitė-Dičkuvienė, R., et al., Influence of the organically modified nanoclay on properties of cement paste.

[11] Farzadnia, N., et al. 2013 Effect of halloysite nanoclay on mechanical properties, thermal behavior and microstructure of cement mortars. *Cement and Concrete Research*, **48**: p. 97-104.

[12] Zhang, H., et al. 2015 The modification effects of a nano-silica slurry on microstructure, strength, and strain development of recycled aggregate concrete applied in an enlarged structural test. *Construction and Building Materials*, **95**: p. 721-735.

[13] Madani, H., A. Bagheri, and T. Parhizkar. 2012 The pozzolanic reactivity of monodispersed nanosilica hydrosols and their influence on the hydration characteristics of Portland cement. *Cement and concrete research*, **42**(12): p. 1563-1570.

[14] Morsy, M., S. Alsayed, and M. Aqel. 2011 Hybrid effect of carbon nanotube and nano-clay on physico-mechanical properties of cement mortar. *Construction and Building Materials*, **25**(1): p. 145-149.

[15] Nazari, A. and S. Riahi. 2011 Assessment of the effects of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on water permeability, workability, and setting time of concrete. *Journal of Composite Materials*, **45**(8): p. 923-930.

[16] Konsta-Gdoutos, M.S., Z.S. Metaxa, and S.P. Shah. 2010 Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. *Cement and Concrete Research*, **40**(7): p. 1052-1059.

[17] Yousefi, A., A. Allahverdi, and P. Hejazi. 2013 Effective dispersion of nano-TiO<sub>2</sub> powder for enhancement of photocatalytic properties in cement mixes. *Construction and building materials*, **41**: p. 224-230.

[18] Nazari, A. and S. Riahi. 2011 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in concrete and different curing media. *Energy and Buildings*, **43**(6): p. 1480-1488.

[19] Pan, Z., et al. 2015 Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide-cement composite. *Cement and Concrete Composites*, **58**: p. 140-147.

[20] Yuan, P., D. Tan, and F. Annabi-Bergaya. 2015 Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. *Applied Clay Science*, **112**: p. 75-93.

[21] Wang, W.-C., S.-Y. Wang, and C.-H. Lin. 2016 Effect of Hot Environment on Strength and Heat Transfer Coefficient of Nano-Clay Concrete Paper Title. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, **4**(07): p. 45.

[22] Amin, M. and K. Abu el-Hassan. 2015 Effect of using different types of nano materials on mechanical properties of high strength concrete. *Construction and Building Materials*, **80**: p. 116-124.

[23] Parrott, L. 1992 Water absorption in cover concrete. *Materials and Structures*, **25**(5): p. 284-292.

[24] Khaloo, A., M.H. Mobini, and P. Hosseini. 2016 Influence of different types of nano-SiO<sub>2</sub> particles on properties of high-performance concrete.

امر می‌تواند به دلیل کاهش پیوستگی منافذ درون کامپوزیت سیمانی باشد.

نتایج این پژوهش می‌تواند به کاربرد نانوذرات در ساخت و تهیه بتن‌هایی با خواص نفوذپذیری پایین‌تر و در نتیجه دوام بالاتر کمک کند.

## ۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله همکاری و مساعدت آزمایشگاه نانو عمران و آزمایشگاه تکنولوژی بتن دانشگاه علم و صنعت ایران را در انجام این پژوهش ارج می‌نهند.

## ۶- اعلام تعارض منافع

نویسندگان اعلام می‌کنند که هیچ‌گونه تعارضی در منافع وجود ندارد.

## References

## ۷- مراجع

- [1] Mohamed, A.M.. 2016 Influence of nano materials on flexural behavior and compressive strength of concrete. *HBRC Journal*, **12**(2): p. 212-225.
- [2] Qing, Y., et al.. 2007 Influence of nano-SiO<sub>2</sub> addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and building materials*, **21**(3): p. 539-545.
- [3] Silvestre, J., N. Silvestre, and J. de Brito. 2016 Review on concrete nanotechnology. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, **20**(4): p. 455-485.
- [4] Shekari, A. and M. Razzaghi. 2011 Influence of nano particles on durability and mechanical properties of high performance concrete. *Procedia Engineering*, **14**: p. 3036-3041.
- [5] Tayser Sumer Gaaz, M.N.M.A., Robert A. Shanks, Ing Kong, Mechanical Properties of Halloysite Nanotube (HNT) Polyurethane (PU) Nano-composites.
- [6] Ozyildirim, C. and C. Zegetosky. 2010 Laboratory investigation of nanomaterials to improve the permeability and strength of concrete. (No. FHWA/VTRC 10-R18).
- [7] Owsiak, Z., et al.. 2015 Properties of Autoclaved Aerated Concrete with Halloysite Under Industrial Conditions. *Procedia Engineering*, **108**: p. 214-219.
- [8] Morsy, M., S. Alsayed, and M. Aqel. 2010 Effect of nano-clay on mechanical properties and microstructure of ordinary Portland cement mortar. *International Journal of Civil & Environmental Engineering IJCEE-IJENS*, **10**(01): p. 23-27.
- [9] Li, W., et al. 2015 Effects of nano-silica and

- [34] Hall, C. 1994 Barrier performance of concrete: a review of fluid transport theory. *Materials and Structures*, **27**(5): p. 291-306.
- [35] Hall, C. 1977 Water movement in porous building materials—I. Unsaturated flow theory and its applications. *Building and Environment*, **12**(2): p. 117-125.
- [36] Aldred, J., et al. 2001 The effect of initial moisture content on water transport in concrete containing a hydrophobic admixture. *Magazine of Concrete Research*, **53**(2): p. ۱۲۷-۱۳۴.
- [37] Chithra, S., S.S. Kumar, and K. Chinnaraju. 2016 The effect of Colloidal Nano-silica on workability, mechanical and durability properties of High Performance Concrete with Copper slag as partial fine aggregate. *Construction and Building Materials*, **113**: p. 794-804.
- [38] Du, M., B. Guo, and D. Jia. 2010 Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review. *Polymer International*, **59**(5): p. 574-582.
- [39] Gutteridge, W.A. and J.A. Dalziel. 1990 Filler cement: the effect of the secondary component on the hydration of Portland cement: part I. A fine non-hydraulic filler. *Cement and Concrete Research*, **20**(5): p. 778-782.
- [40] Whiting, D.A. and M.A. Nagi. 2003 Electrical resistivity of concrete—a literature review. *R&D Serial*, **2457**.
- [41] Costa, A. and J. Appleton. 2002 Case studies of concrete deterioration in a marine environment in Portugal. *Cement and Concrete Composites*, **24**(1): p. 169-179.
- Construction and Building Materials, **113**: p. 188-201.
- [25] Hilsdorf, H. and J. Kropp. 2004 Performance criteria for concrete durability. Vol. 12. CRC Press.
- [26] Prashantha, K., M. Lacrampe, and P. Krawczak. 2011 Processing and characterization of halloysite nanotubes filled polypropylene nanocomposites based on a masterbatch route: effect of halloysites treatment on structural and mechanical properties. *Express Polymer Letters*, **5**(4).
- [27] John, U., et al. 2011 Leaching evaluation of cement stabilisation/solidification treated kaolin clay. *Engineering geology*, **123**(4): p. 315-323.
- [28] Mehta, P. K. 2012 *Microstructure, Properties, and Concrete Components (Advanced Concrete Technology)*, Translation by A.A Ramezani-pour, P.Ghodousi, I.Ganjian. Amir Kabir University of Technology Publication (Tehran Polytechnic). (In Persian).
- [29] Korayem, A., et al. 2017 A review of dispersion of nanoparticles in cementitious matrices: Nanoparticle geometry perspective. *Construction and Building Materials*, **153**: p. 346-357.
- [30] Wong, H.S., et al. 2015 Hydrophobic concrete using waste paper sludge ash. *Cement and Concrete Research*, **70**: p. 9-2.
- [31] M.Tadayon, M.Khanzadi, M.Maleki, S.Zahab. 2014 Comparison of Electrical Resistivity of Concrete Evaluated by Bulk Method and Electrical Conductivity Method ASTM C1760-12. 6th Annual National Concrete Conference of Iran-Tehran. (In Persian).
- [32] ASTM C1585-13, Standard Test Method for Measurement of Rate of Absorption of Water by Hydraulic-Cement Concretes, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, [www.astm.org](http://www.astm.org).
- [33] Quenard, D.A., et al. 1998 Microstructure and transport properties of porous building materials. *Materials and Structures*, **31**(5): p. 317-324.

## Effect of halloysite nanotubes on workability and permeability of cement mortar

Mehrdad Razzaghian Ghadikolaee<sup>1</sup>, Asghar Habibnejad Korayem<sup>2\*</sup>, Mahyar Ghoroghi<sup>3</sup> and Alireza Sharif<sup>4</sup>

1 M. Sc., Faculty of Civil Engineering, Iran University of Science and Technology

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

3 PhD candidate, Faculty of Civil Engineering, Iran University of Science and Technology

4 Assistant Professor, Faculty of Chemical Engineering, Trbiat Modares University

\*ahkorayem@iust.ac.ir

### Abstract:

In the last decades, the development of nanotechnology has been rising and nanomaterials have been widely used in combination with many traditional materials. The prominent chemical and physical properties of nanomaterials enable them to play an important role in various applications such as modifying the structure of materials, improving the properties of composites, and manufacturing new multifunctional products. Many studies have been carried out on the effect of nanoparticles on concrete performance and most of them demonstrated the improvement of concrete properties.

There are a lot of studies on the effect of nanoclay on cement composites. However, there are little researches on the halloysite nanotube (HNT) effect, as subcategories of nanoclay, on the properties of cement composites. Halloysites are a kind of mineral clay which are often produced by air-induced erosion or by thermal transformation of ultramafic rocks, volcanic glasses, and pumice. They are chemically similar to kaolinite but, unit layers in halloysites are separated by a monolayer of water molecules. In general, halloysites have different shapes and exist in the plate, spherical, and tubular forms. The tubular structure is the dominant form of halloysite in nature. Chemically, the outer surface of the HNTs has properties similar to  $\text{SiO}_2$  while the inner cylinder core is related to  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Due to the tubular geometry, HNTs like carbon nanotubes could be classified as one-dimensional nanoparticles. Halloysite can grow into long multi-walled tubules, which morphologically resemble to multi-walled carbon nanotubes. In terms of dimensional characteristics, HNTs have an external diameter of about 30 to 190 nm, an inner diameter of about 10 to 100 nm and a length between 3 to 30  $\mu\text{m}$ . Halloysite characteristics could be sum up as high length to diameter (L/D) ratio, high specific surface, large pore volume, low density in surface, and pozzolanic properties. Mechanical properties of HNTs could make them an ideal reinforcing additive to improve the mechanical properties of cement composites. In addition, due to the nano scale size of HNTs, they can play the role of filler and make a denser and stronger microstructure. Therefore, in this research, the effect of HNTs on the performance of cement mortar was evaluated and the workability and permeability of mortar samples containing 3% halloysite nanotubes were presented. The results indicated an increase of more than 28% of electrical resistance, a decrease of approximately 26% of water absorption rate, 23% reduction in water repellent, a decrease in the workability, and an increment in the rate of hydration of cement mortar due to the incorporation of 3% halloysite nanotube. These results indicate that halloysite nanotubes can be used as an appropriate nanoparticle to improve the properties of cementitious composites. The pozzolanic properties of HNTs enable them to decrease the permeability of cementitious matrices. This could lead to an enhancement in the durability of cementitious matrices.

**Keywords:** Halloysite nanotubes, Workability, Permeability, Cement mortar