

ارزیابی عملکرد نانو سیلیکات در ارتقای خواص مکانیکی سنگ آهکی به کاررفته در معماری میراث جهانی پاسارگاد*

عاطفه شکفته^(۱) حسین احمدی^(۲) مهدی یزدی^(۳) آنا اریتری^(۴) ادواردو مولینا^(۵) جوزپه کلترونه^(۶)

چکیده در این پژوهش به لحاظ ارزش والای آثار معماری سنگی ایران و ضرورت حفظ و نگه‌داری آنها برای آیندگان، پژوهشی بر ارتقای خواص مکانیکی سنگ آهکی (سنگ آهک ماسه‌دار) به کاررفته در معماری پاسارگاد از طریق استفاده از ماده نانو سیلیکات (SiO_2) به عنوان استحکامبخش برای بهبود خواص مکانیکی سنگ و در نتیجه افزایش عمر این نوع سنگ‌ها انجام گرفت. در این راستا خواص جذب آب، ضریب نفوذپذیری آب، درصد تخلخل و آزمون‌های پیرسازی تسریعی از طریق استانداردهای اروپایی (UNE-EN) انجام گرفتند؛ علاوه بر آن تغییرات سرعت امواج التراسونیک در بافت سنگ‌ها طی آزمون‌های پیرسازی اندازه‌گیری شدند و همچنین تغییرات سختی سطحی توسط دستگاه نیمه‌مخرب Micro-drilling مورد ارزیابی قرار گرفتند. نانو سیلیکات نرخ جذب آب و خشک شدن را حدوداً ۱۱ درصد و جذب مویرگی آب را تا حدودی کاهش داد، اما ضریب نفوذپذیری آب نسبتاً بدون تغییر باقی ماند. در مقابل، تخلخل سنگ ۱۴ درصد کاهش یافت و مقاومت سطحی آن ۲۰ درصد افزایش پیدا کرد. ارتقای خصوصیات مکانیکی از طریق افزایش سختی سطحی، افزایش مقاومت در برابر پیرسازی‌های تسریعی و کاهش تخلخل از نتایج مثبت حاصل نانو سیلیکات در ارتقای خصوصیات مکانیکی و دوام سنگ آهکی پاسارگاد هستند.

واژه‌های کلیدی نانو سیلیکات، سنگ آهک، خواص مکانیکی، مقاومت سطحی، استحکامبخشی، پیرسازی تسریعی، جذب آب، نفوذپذیری بخار آب.

Effectiveness Assessment of Nano Silicate Application to Improve Mechanical Properties of a Limestone Used in the Architecture of Pasargadae World Heritage Site

A. Shekofteh H. Ahmadi M. Yazdi A. Arizzi E. Molina G. Cultrone

Abstract In this study, according to the high value of stone architecture in Iran, an investigation to improve mechanical properties on a type of limestone (Sandy limestone) used in Pasargadae were done by Nano Silicate (SiO_2) as a consolidation material. Thus, some mechanical properties such as water absorption, water vapor permeability, porosity and resistance to against aging tests have studied by using UNE-EN standards and Ultrasonic velocity as well as changes in superficial strength by Micro-drilling. Results show the rate of water absorption and water drying decrease about %11 and water capillarity slightly changed. In contrast, water vapor permeability remained almost the same. But, the porosity of stone decreased %14 as well as %20 increasing the superficial resistance. Hence the improving two properties of the stone (porosity and superficial resistance) by applying Nano Silicate are the advantages of this kind of material in order to increase sandy limestone durability used at Pasargadae World Heritage Site.

Key Words Nano Silicate, Limestone, Mechanical Properties, Superficial Resistance, Consolidation, Accelerated Aging, Water Absorption, Water Vapor Permeability.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۵/۱۲/۹ و تاریخ پذیرش آن ۹۶/۸/۳۰ می‌باشد.

(۱) نویسنده مسئول، دانشجوی دکتری، گروه مرمت آثار تاریخی، دانشکده مرمت، دانشگاه هنر اصفهان. Email:shekofte.as@gmail.com

(۲) دانشیار، گروه مرمت آثار تاریخی، دانشکده مرمت، دانشگاه هنر اصفهان.

(۳) استاد، گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان.

(۴) استادیار، گروه مینرالوژی و پترولوژی، دانشکده علوم، دانشگاه گرانادا، اسپانیا.

(۵) استادیار، گروه مینرالوژی و پترولوژی، دانشکده علوم، دانشگاه گرانادا، اسپانیا.

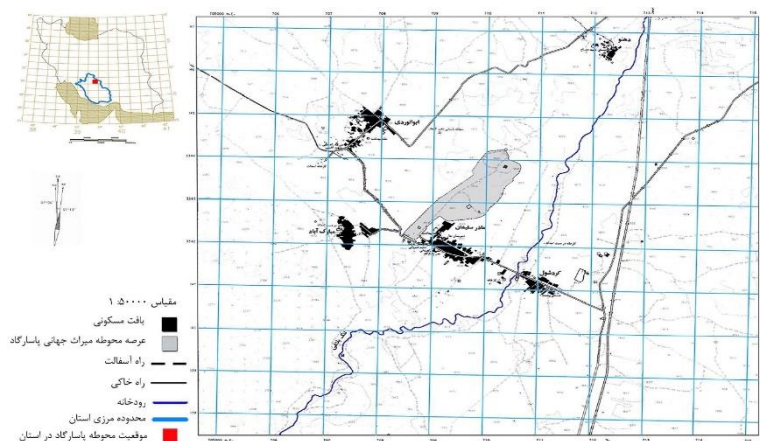
(۶) استاد، گروه مینرالوژی و پترولوژی، دانشکده علوم، دانشگاه گرانادا، اسپانیا.

مقدمه

سنگ از جمله مواد اولیه‌ای است که برای ساختمان‌سازی از دیرباز مورد توجه بوده‌است. سنگ همواره به‌لحاظ مقاومت‌های فیزیکی و شیمیایی خود و خصوصاً دوام زیاد آن از اهمیت بالایی برخوردار بوده‌است [1]، اما زمانی که در معرض فرسایش قرار می‌گیرد، مناسب است هرچه سریع‌تر در جهت بهبود خواص مکانیکی آن و ارتقای عمرش تدابیر لازم سنجیده شود و اقداماتی در این زمینه انجام گیرد، خصوصاً اگر با مواردی مانند آثار تاریخی و فرهنگی در ارتباط باشیم، زیرا با از دست دادن هر کدام از دست ساخته‌های بشر بخشی از تاریخ از بین می‌رود که حفظ آن، وظیفه سنگین ما یعنی حفظ میراث گذشتگان برای آیندگان (فرزندانمان) است. در دو دهه اخیر، مواد افزودنی، پوشش دهنده‌ها و استحکام‌بخش‌ها به‌لحاظ عملکردشان از مقوله‌های جذاب و کاربردی هستند [2-4] و در این راستا متخصصان مختلف در علوم مهندسی به یاری مرمیگران در جهت ارائه مواد مناسب برای حفظ آثار تاریخی شتافته‌اند. حال در این مجال در جهت افزایش دوام یکی از سنگ‌های به‌کاررفته در معماری محوطه میراث جهانی پاسارگاد با بهره‌گیری از مواد بهینه‌شده و با کمک علم مهندسی عمران، در جهت سنجش ارتقای خصوصیات مکانیکی سنگ پاسارگاد (جذب آب، جذب مویرگی، ضریب نفوذپذیری، تخلخل و مقاومت سطحی)، به

استحکام‌بخشی و ارزیابی عملکرد آن پرداخته شده‌است. در این پژوهش از روش تحلیلی-تجربی بر مبنای مطالعات آزمایشگاهی در جهت ارزیابی عملکرد یک ماده استحکام‌بخش برای سنگ ملقب به «سنگ کبود» در محوطه تاریخی پاسارگاد بهره گرفته شده‌است.

محوطه میراث جهانی پاسارگاد در استان فارس در دشت مرغاب، منطقه مادر سلیمان واقع شده‌است (شکل ۱)، سنگ‌های به‌کاررفته در معماری پاسارگاد سه بافت متفاوت دارند که هر سه آنها در دسته سنگ‌های آهکی قرار می‌گیرند. یکی از آنها سنگ آهک (Limestone) تقریباً خالص کرم رنگ است؛ دومی سنگ آهکی از نوع آرژلیتی (Argillaceous limestone) متشکل از فاز بیشینه آهک، فازهای کمینه کوارتز و رس به رنگ خاکستری تیره معروف به «سنگ سیاه» است و سومی که نمونه مورد مطالعه این پژوهش است سنگ نخودی‌رنگ معروف به «سنگ کبود» است که نوعی سنگ آهک ماسه‌دار (Sandy limestone) است [5]. سنگ انتخابی درمقایسه با دو نوع دیگر به جهت تخریب پودری‌شکل یا اصطلاحاً «تخریب ماسه‌ای» خود از لحاظ درجه فرسایش در بالاترین حد قرار دارد و در برخی از قسمت‌ها کاملاً دچار ازهم‌پاشیدگی شده‌است (شکل ۲) و بدین جهت به‌عنوان نمونه مطالعاتی این پژوهش در نظر گرفته شده‌است.



شکل ۱ سمت چپ بالا: محدوده استان فارس و موقعیت محوطه پاسارگاد در ایران؛ سمت راست: محدوده محوطه میراث جهانی پاسارگاد به رنگ خاکستری (منبع: سازمان نقشه‌برداری کشور)



شکل ۲ سنگ‌های به‌کاررفته در معماری پاسارگاد: (۱) سنگ کرم، (۲) سنگ کیود، (۳) سنگ سیاه (منبع: نگارندگان)

از گیرش در افزایش دوام محصول کاربرد فراوان دارد [11]. این ماده اخیراً برای استحکام‌بخشی سنگ‌های تاریخی و فرهنگی بسیار پرکاربرد شده‌است. تحقیقات نشان داده‌اند که برخلاف تغییرات ظاهری کم این ماده بر سنگ، خاصیت آب‌گریزی پس از استفاده این ماده کمی افزایش یافته‌است، اما نکته قابل توجه این است که بر خواص جذب آب و جذب مویرگی تقریباً بی‌تأثیر بوده‌است [12,13]. با این وجود مطالعات در این زمینه انگشت‌شمارند و هنوز در مرحلهٔ آزمون و خطا هستند. بدین سبب قبل از هرگونه عملیات در محل، آزمایش‌هایی بر چگونگی عملکرد این ماده بر تغییرات خصوصیات مکانیکی سنگ موردنظر انجام شد. در این آزمایش‌ها ارتقای خصوصیات مکانیکی سنگ مانند تغییرات در جذب و نگهداری آب، کاهش تخلخل و افزایش مقاومت سطحی سنگ به‌دلیل این که خصوصیات فیزیکی نام‌برده بر رفتار سنگ تأثیر می‌گذارند، بسیار موردتوجه قرار گرفتند؛ برای مثال خصوصیت جذب آب بر رفتار سنگ در برابر عوامل مخرب جوی مانند تغییرات دمایی شدید که ممکن است موجب پدیدهٔ یخ‌بر شدن شود، تأثیر

در بین مواد آلی پرکاربردترین آنها در حفاظت سنگ، سیلان‌ها و اکریلیک‌ها هستند [6]. از بین سیلان‌ها، متیل تری متوکسی سیلان (MTMOS) و تترا اتوکسی سیلان (TEOS) به‌دلیل گرانروی پایین و نفوذپذیری بیشتر خود برای استحکام‌بخشی سنگ مناسب‌تر تشخیص داده شده‌اند، اما گزارش‌های پایشی حاکی از ترک خوردن و جداشدن ماده از بستر و همچنین از دست رفتن خاصیت ماده در طی سه دهه است که برای کاهش این مشکل متخصصان از اصلاح نانوذرات سیلیس (نانوسیلیکات) بهره بردند [7, 8]. در جهت ارتقای خواص مکانیکی سنگ مورد نظر، از بین جدیدترین مواد موجود در حوزهٔ صنعت که برای استفاده در حفاظت از آثار تاریخی- فرهنگی بهینه‌سازی شده‌اند (با این هدف که اثرات ظاهری کمتری از جمله کمترین تغییر رنگ بر سطح سنگ و بهترین عملکرد را داشته باشند)، نانوذرات سیلیس با نام تجاری «نانواستل» انتخاب شد. نانوسیلیکات در حوزهٔ ساخت‌وساز به‌عنوان افزودنی در سیمان برای افزایش انسجام، مقاومت‌های فشاری، خمشی و سایشی [9,10] و همچنین کاهش تخلخل پس

نانوسیلیکات

نانوسیلیکات ترکیبی از ذرات نانو و کلوییدی سیلیکون دی‌اکسید (SiO_2) به صورت دیسپرسیون در آب است. این ماده از لحاظ گرانروی بسیار نزدیک به آب است و بدین جهت برای سطوح کم‌تخلخل بسیار مناسب است و حتی می‌تواند در شرایط مرطوب نیز استفاده شود (جدول ۱) [20]. این ماده به لحاظ گرانروی پایین آن و پیوندهای Si-O-Si که با بستر حاوی فاز سیلیسی تشکیل می‌دهد و به تبع آن ارتقای خصوصیات مکانیکی که موجب می‌شود و همچنین عدم تولید محصولات جانبی [21, 22] انتخاب شد.

جدول ۱ خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نانوسیلیکات

Nano ESTEL	نام محصول
CTS ایتالیا	شرکت
SiO_2 دیسپرسیون در آب	ترکیب شیمیایی
مایع	حالت ماده
بی رنگ و شفاف	رنگ و ظاهر
فاقد بو	بو
$1 \text{ g/cm}^3 - 1/3$ در 20°C	چگالی
6-8 mPas	ویسکوزیته در 20°C
100°C	دمای جوش
ندارد	قابلیت اشتعال
مخلوط شدنی در 20°C	قابلیت ترکیب با آب
۹/۵ تا ۱۰/۴	اسیدیته

در پژوهش‌های انجام شده در خصوص غلظت مناسب این ماده برای سنگ‌های با تخلخل کم، نسبت‌های متفاوتی از این ماده در آب پیشنهاد شده است که اتفاق نظر بر روی غلظت کمتر، به علت نفوذ ماده به عمق بیشتر است [23, 24]. بنابراین برای دستیابی به عمق نفوذ بیشتر نسبت ۱:۱۰ نانوسیلیکات به آب با چندین مرتبه اعمال بر سطح تا زمان اشباع شدن آن، در نظر گرفته شد. روش اعمال ماده بر روی سنگ‌ها با توجه به قابل تعمیر بودن آن در محوطه تاریخی پاسارگاد و همچنین براساس

می‌گذارند [14, 15] به علاوه یکی از عواملی که موجب کاهش جذب آب و یخ‌بر شدن خواهد گشت، کاهش تخلخل است [16]. قابل توجه است که الزاماً تخلخل کمتر به معنی مقاومت بیشتر سنگ در برابر یخ‌بندان نیست، زیرا در مواردی که سنگ از آب اشباع نباشد تخلخل باز بیشتر، موجب گسترش آب در حال انجماد به درون منافذ خالی می‌شود و منجر به آسیب کمتر ناشی از افزایش حجم می‌گردد، ولی در شرایطی که سنگ نزدیک به اشباع آب باشد منافذ بیشتر با پراکندگی بیشتر آسیب‌های یخ‌بر شدن شدیدتری را به همراه خواهند داشت [17, 18]. در مقوله استحکام بخشی سنگ با نانو مواد، به لحاظ این که افزایش قوای مکانیکی سنگ در ابعاد بزرگ یا سازه و ساختار سنگ رخ نمی‌دهد، عموماً ماده به عنوان پوشش دهنده یا پرکننده یا چسباننده تا عمق مشخصی که بستگی به درصد تخلخل سنگ دارد (اندازه حفرات، توزیع حفرات و بسته یا باز بودن آنها)، نفوذ می‌کند [15]. بدین سبب از بین مقاومت‌های فیزیکی در این عملیات، افزایش سختی سطحی و افزایش مقاومت در برابر آزمون‌های پیرسازی تسریعی به عنوان شاخص سنجش عملکرد ماده در نظر گرفته شدند.

مواد و روش‌ها

آماده‌سازی نمونه‌ها

سنگ‌های مورد آزمون از معدن شناخته شده این سنگ واقع در شمال غرب روستای ابوالودری در دشت مرغاب استان فارس [۱۹] برداشت شدند. نمونه‌ها به شکل مکعب‌هایی در ابعاد $40 \times 40 \times 40 \text{ mm}$ برای آزمون‌های جذب آب، خشک شدن رطوبت، جذب مویرگی و آزمون‌های پیرسازی تسریعی برش داده و کدگذاری شدند؛ به علاوه برای آزمون نفوذپذیری بخار آب نمونه‌ها با اندازه $40 \times 40 \times 10 \text{ mm}$ تهیه شدند. برای هر آزمون با توجه به محدودیت نمونه بردای از معدن باستانی، تعداد حداقل آن یعنی ۳ عدد در نظر گرفته شد.

فشار (در شرایط وکیوم) انجام شدند.

آزمون خشک شدن رطوبت. پس از تست‌های جذب آب، نرخ خشک شدن هر نمونه نیز براساس استاندارد NORMAL 29/88, 1991 [29] اندازه‌گیری شد. برای محاسبه شاخص خشک شدن (D_i) نیاز به داده‌های تحت شرایط معمولی (A_b) و تحت فشار (A_f) است. همچنین درجه اتصالات داخلی بین حفرات (A_x) [30] و ضریب اشباع (S) از طریق فرمول‌های (RILEM, 1980) زیر محاسبه شدند:

$$A_b = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \times 100 ; A_f = \frac{M_s - M_0}{M_0} \times 100 ;$$

$$D_i = \frac{\int_{t_0}^{t_f} F(M_t) dt}{M_s \times t_f} ; A_x = \frac{A_f - A_b}{A_f} \times 100 ;$$

$$S = \frac{M_{48h} - M_0}{M_s - M_0} \times 100 ;$$

M_L جرم نمونه اشباع‌شده از آب در شرایط فشار اتمسفر است، M_{48h} جرم نمونه پس از ۴۸ ساعت غوطه‌وری در آب در شرایط اتمسفری، M_t کاهش آب محتوی به‌عنوان تابعی از زمان و t_0 و t_f به ترتیب زمان شروع و پایان آزمون را نشان می‌دهند.

آزمون جذب مویرگی. برای تعیین ضریب موینگی (C_c) و ارتفاع موینگی (H_c) تست جذب مویرگی آب طبق استاندارد UNE-EN 1925 (2000) [31] بر روی نمونه‌های یکسان قبل و بعد از استحکام‌بخشی انجام شد. در این آزمون به جهت این‌که سنگ‌های موردنظر تخلخل کمی داشتند (جدول ۲) و بدین علت قاعدتاً تفاوت جذب مویرگی آنها چندان زیاد نخواهد بود، سعی شد همان نمونه‌های قبل از استحکام‌بخشی برای این تست به تعداد لازم تهیه شوند تا پس از استحکام‌بخشی برای هر کدام نیز همان نمونه قبلی استفاده شود تا بدین طریق بتوان نتایج دقیق‌تری به دست آورد. در این آزمون ضریب موینگی از طریق فرمول زیر محاسبه شد:

پیشنهاد پژوهش‌های متمرکز بر «مقایسه عملکرد روش‌های اعمال ماده»، برس زدن با قلم‌مو انتخاب شد [25,26]. در مرحله اول پس از خشک کردن نمونه‌ها، ماده ۸ مرتبه با فاصله زمانی هر ۳۰ دقیقه یکبار بر روی سطح سنگ‌ها برس زده شد و در آخرین مرحله برای جلوگیری از تبخیر سریع آب و تجمع ماده در سطح و همچنین جلوگیری از ترک‌های حاصل از انقباض، نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت توسط ورق‌های سیلیکونی پوشانده شدند. سپس برای تکمیل واکنش و گیرش نهایی، حداقل زمان یعنی هفت روز استراحت در شرایط آزمایشگاهی (دمای $20 \pm 5^\circ C$ و رطوبت نسبی $45 \pm 5\%$) طبق دستورالعمل در نظر گرفته شد.

روش‌های آزمایش

آزمون جذب آب و اشباع. برای آزمون‌های مکانیک سنگ ابتدا آزمون نرخ جذب آب براساس استاندارد UNE-EN 13755, 2008 [27] انجام شد و برای اندازه‌گیری تخلخل باز (P_{HT})، چگالی توده (ρ_{Hb}) و چگالی ظاهری (ρ_{Hsk}) سنگ از استاندارد UNE-EN (1936, 2007) [28] استفاده شد. مقایسه تغییرات جذب آب پیش از استحکام‌بخشی و پس از آن در شرایط آزمایشگاهی در دمای $20 \pm 5^\circ C$ و رطوبت نسبی $30 \pm 5\%$ براساس فرمول‌های زیر انجام شدند:

$$P_{HT} = \frac{M_s - M_0}{M_s - M_H} \times 100 ;$$

$$\rho_{Hb} = \frac{M_0}{M_s - M_H} ;$$

$$\rho_{Hsk} = \frac{M_0}{M_0 - M_H} ,$$

M_0 وزن خشک نمونه، M_s وزن نمونه اشباع‌شده از آب در شرایط مکش است و M_H وزن نمونه در آب در شرایط اشباع از آب تحت مکش است. آزمایش‌های آبی به جهت اندازه‌گیری نرخ جذب آب در شرایط معمولی (تحت فشار اتمسفری) و برای ضریب اشباع‌شدگی تحت

نمونه و بخشی از لبه آن را در بر بگیرد، توسط دو لایه سیلیکون منعطف پوشانده شد تا بدین ترتیب بخار آب تنها از قسمتی که سنگ آزاد است، عبور کند (شکل ۳). تمامی ظروف پس از توزین در درون محفظه مخصوص که دما و رطوبت نسبی را ثابت نگه می‌دارد نگهداری شدند و هر ۲۴ ساعت جمعاً ۱۲ روز برای هر نمونه اندازه‌گیری انجام شد. داده‌ها براساس فرمول زیر محاسبه شدند:

$$\Delta m_i = m_i - m_0; G = \frac{\Delta m}{\Delta t};$$

$$g = \frac{G}{A}; W_p = \frac{G}{A \times \Delta p_v};$$

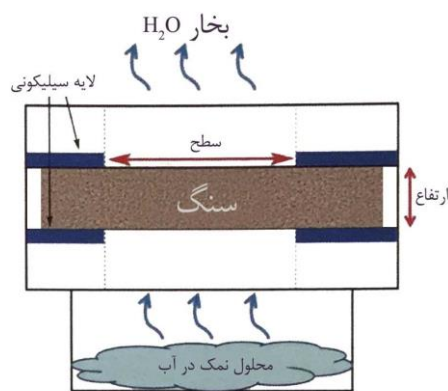
$$\delta_p = W_p \times D.$$

Δm میزان انتقال بخار آب در زمان t است، G شیب خطی kg/s ، g سرعت انتشار بخار آب، A سطح تماس با محلول، W_p نفوذ بخار آب، D ضخامت نمونه بر حسب میلیمتر، Δp_v میانگین دما و رطوبت نسبی در طول آزمون و δ_p قابلیت نفوذپذیری بخار آب است.

$$C_c = \frac{M_t - M_0}{A \sqrt{t}},$$

M_t میزان جذب آب در زمان t و A سطحی که در تماس با آب است.

آزمون نفوذپذیری بخار آب. حرکت بخار آب در درون خلل و فرج سنگ و ضریب نفوذپذیری بخار آب (KV) براساس استاندارد [32] NORMAL EN 15803 (2009) انجام گرفتند. نمونه‌ها پیش از آزمون، در شرایطی مشابه با شرایط آزمون (یعنی دمای $1 \pm 23^\circ C$ و رطوبت نسبی ۵۰٪) قرار داده شدند و در طی هر ۲۴ ساعت چند مرتبه متوالی توزین گشتند. زمانی که وزن سه مرتبه توزین متوالی با اختلاف ۰/۱ گرم بود آزمون آغاز شد. برطبق دستورالعمل استاندارد، نمونه‌ها در درون یک ظروف مخصوص نفوذسنجی پر شده با محلول ۹۳٪ نمک KNO_3 در آب مقطر، قرار داده شدند. محلول نیایستی با نمونه تماس داشته باشد و فاصله بین محلول با نمونه حدوداً ۱ cm است. زیر و روی نمونه به‌طوری که اطراف



ب



الف

شکل ۳ الف) ظرف مخصوص آزمون نفوذپذیری بخار آب، ب) طرح شماتیک محل قرارگیری سنگ و محلول نمک در درون ظرف مخصوص نفوذپذیری بخار آب

احتمالی مانند جدایش و از هم پاشیدگی در طول چرخه‌های پیرسازی، علاوه بر توزین نمونه‌ها پس از هر چرخه، تغییراتی که با چشم غیرمصلح قابل رؤیت نیستند (مانند ریز ترک و یا ترک‌های حاصله در درون نمونه) با روش التراسونیک در هر ۵ چرخه مورد ارزیابی قرار گرفتند. هم‌چنین برای مشاهدات بهتر تغییرات ظاهری لبه‌های مکعب‌ها با مایکروگرافی دورگیری شدند تا در صورت رخ دادن هرگونه شکستگی و یا لب پریدگی در لبه‌های نمونه‌ها، قابل تشخیص باشند.

مقاومت در برابر یخ‌زدگی - ذوب. برای آزمون پیرسازی تسریعی یخ‌زدگی - ذوب استاندارد UNE-EN 12371 (2011) به کار گرفته شد. روش این آزمون به این شکل است که ابتدا نمونه‌ها بایستی ۴۸ ساعت در داخل آب غوطه‌ور باشند و پس از آن آب روی سطوح با دستمال مرطوب شده، گرفته شود و توزین گردند. سپس به مدت ۸ ساعت در درون فریزر با دمای $5 \pm 20^\circ\text{C}$ قرار داده شوند. مرحله بعدی قرار دادن نمونه به مدت ۱۶ ساعت در درون آب با دمای 5 ± 20 است. بدین ترتیب هر ۲۴ ساعت یک چرخه انجام گرفته است. سنجهش التراسونیک زمانی که نمونه‌ها اشباع از آب هستند یعنی قبل از این که در درون فریزر قرار داده شوند، انجام گرفت تا بدین ترتیب وقفه‌ای در چرخه‌ها صورت نگیرد.

مقاومت در برابر تبلور نمک. در این آزمون از استاندارد EN 12370(2001) با استفاده از محلول ۱۴٪ نمک $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ در شرایط آزمایشگاهی ($\sim 20^\circ\text{C}$) و رطوبت نسبی ~ 35 درصد بهره گرفته شد. این نمک به جهت این که یکی از معمول‌ترین تخریب‌های تبلور را در سنگ‌های قرار گرفته در فضای باز ایجاد می‌کند و به لحاظ این که یکی از مخرب‌ترین نوع آنها است، انتخاب شد [37, 38].

التراسونیک و لاسیتی. التراسونیک و لاسیتی (سرعت امواج پالسی ماورای صوت) برای تغییر مقاومت‌های مکانیکی و درجه تراکم سنگ، سیمان، سرامیک و غیره

ریز دریل زنی Micro-drilling نمونه‌ها برای ارزیابی و مقایسه تغییر مقاومت‌های سطحی قبل و بعد از استحکام‌بخشی با نانوسیلیکات توسط دستگاه میکرودریلینگ (ریزدریل زنی) DRMS Cordless با متی به قطر ۵ mm، سرعت چرخش ۶۰۰ rmp و نرخ نفوذ ۷۱۰ مورد آزمون قرار گرفتند. آزمون مقاومت سطحی به دلیل این که عمق نفوذ ماده‌های استحکام‌بخش در بهترین حالت و در بسترهای سنگ آهک با تخلخل بالا به بیش از ۲ cm نمی‌رسد [33] به عنوان بهترین روش اندازه‌گیری انتخاب شد، زیرا دیگر روش‌ها مانند مقاومت فشاری تک‌محوری آزمون مناسبی برای سنجهش مقاومت سطحی نیستند و به علاوه این آزمون یک آزمون نیمه تخریبی است که تنها سوراخی به قطر ۵ mm ایجاد می‌کند [34, 35].

آزمون‌های پیرسازی تسریعی. آزمون‌های پیرسازی تسریعی برای سنجهش عملکرد استحکام‌بخشی در مقابل عوامل مخرب محیطی مانند تغییرات دمایی و عامل مخرب محیطی مانند نمک در نظر گرفته شد. در این آزمون‌ها تغییرات به دست آمده در برابر این عملیات در دو مرحله اندازه‌گیری شدند. مرحله اول بر روی سه نمونه از سنگ شاهد و مرحله دوم پس از استحکام‌بخشی بود. در این راستا دو آزمون پیرسازی تسریعی «مقاومت در برابر یخ‌زدگی - ذوب» و «مقاومت در برابر تبلور نمک» به جهت این که این دو آزمون از متداول‌ترین و مخرب‌ترین آزمون‌های پیرسازی آزمایشگاهی محسوب می‌گردند [36]، انتخاب شدند.

آزمون‌های «مقاومت در برابر تبلور نمک» و «مقاومت در برابر یخ‌زدگی - ذوب» هر دو ۷۰ چرخه انجام شدند. در دستورالعمل استاندارد‌ها ۱۵-۲۰ چرخه برای ارزیابی تغییر و حتی تخریب کامل برخی نمونه‌های مطالعاتی کافی دانسته شده است، اما نکته قابل توجه در مورد سنگ مورد نظر این است که در ۱۵ چرخه ابتدایی تغییر چندانی در خصوصیات ظاهری و فیزیکی آن صورت نگرفت، بدین ترتیب آزمون‌های پیرسازی تا ۷۰ چرخه ادامه پیدا کردند. برای سنجهش دقیق‌تر تغییرات

شکستگی‌ها، ترک‌ها و ریز ترک‌های ناشی از آزمون‌های پیرسازی بر روی نمونه‌های شاهد و درمان شده در مقیاس ماکروسکوپی، از دستگاه ویدئو- میکروسکوپ Leica مدل DVM2000 با بزرگ‌نمایی لنز ۵۰-۴۰ برابر استفاده شد.

نتایج و بحث

آزمون جذب آب و اشباع

مقایسه مقادیر حاصل از آزمون جذب آب نمونه‌های سنگ شاهد و سنگ بعد از اعمال ماده استحکام‌بخش، حاکی از کاهش تخلخل سنگ از ۱۳/۱۷ به ۹/۶۳ درصد است (جدول ۲ و شکل ۴). کاهش ۱۴ درصدی تخلخل خود تغییر نسبتاً بزرگی در ارتقای خصوصیات مکانیکی محسوب می‌شود، زیرا تخلخل کمتر موجب جذب آب کمتر و کاهش تبعات ناشی از آن خواهد شد [40,41].

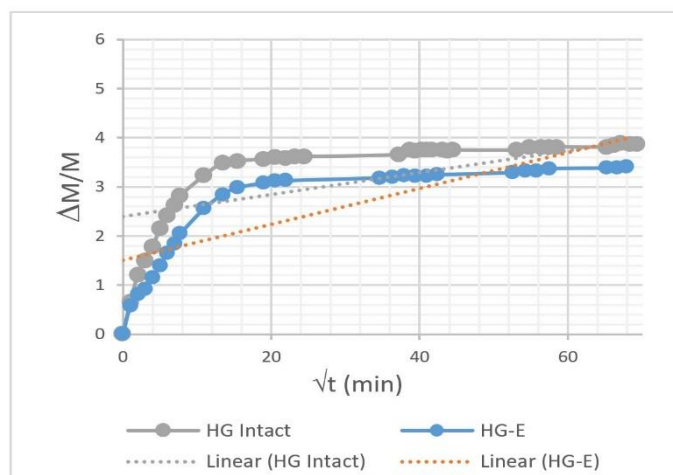
استفاده می‌شود [39]. اساس آن بر مبنای تعیین سرعت عبور امواج از میان ذرات است. اندازه‌گیری‌ها توسط دستگاه Panametrics HV Pulser/Receiver 5058PR به همراه یک نوسان‌سنج Tektronix TDS 3012B در شرایط کنترل‌شده دمایی و رطوبتی ($\sim 20^{\circ}\text{C}$ و رطوبت نسبی $\sim 35\%$ درصد) انجام شدند. بر اساس استاندارد ASTM D 2845-05 (2005) سرعت انتشار تراکمی (V_p) برای نمونه‌ها توسط مبدل قطبی پانامتریک (Panametric) با طیف بسامد ۰/۵ مگاهرتز انجام شد. سرعت انتشار موج اولیه (V_p) در دو سوی نمونه‌ها از طریق نسبت طول نمونه به مدت زمان انتقال موج محاسبه می‌شود. میانگین طول موج‌های اولیه به ثانویه در جهت‌های a, b و c برای سه نمونه از هر گونه سنگ در هر ۵ چرخه برای اطلاع بیشتر از کوچک‌ترین تغییر خصوصیات مکانیکی سنگ در طول ۷۰ چرخه پیرسازی (جمعاً ۱۵ مرتبه) اندازه‌گیری شدند. ماکروفتوگرافی. برای مشاهدات بهتر برخی

جدول ۲ مقادیر حاصل از آزمون جذب آب

میانگین درصد تخلخل (%)	میانگین وزن هیدرواستاتیکی نمونه (g)	میانگین وزن نمونه اشباع از آب تحت مکش (g)
سنگ شاهد	۱۳/۱۷	۱۱۲/۶۴
سنگ پس از درمان	۹/۶۳	۱۸۵/۰۲



شکل ۴ (۱) تخلخل سنگ شاهد و (۲) سنگ استحکام‌بخشی شده



شکل ۵ نمودار جذب آب سنگ شاهد (HG Intact) و سنگ استحکامبخشی شده (HG-E)

در اثر اعمال نانوسیلیکات است [42, 43] و هم چنین ثابت خواهد کرد که نفوذ و عملکرد این ماده بر سنگ منجر به بسته شدن حفرات نمی شود.

آزمون خشک شدن رطوبت

در نمودار حاصل از آزمون نرخ خشک شدن معلوم می شود که نرخ خشک شدن رطوبت در آغاز آزمون سنگ ۱۱ درصد پایین تر است اما در مقایسه با نمودار سنگ شاهد با شیب ملایم تری رطوبت خود را از دست داد (شکل ۶)، احتمالاً کاهش ۱۱ درصدی در شروع آزمون ناشی از همان کاهش ۱۱ درصدی جذب آب سنگ است.

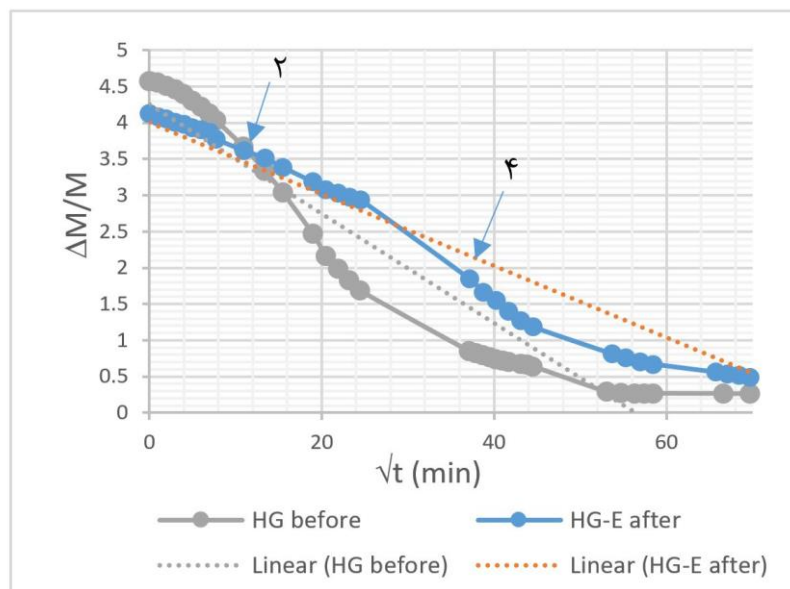
نمودار این خشک شدن ها یک تفاوت واضح دارند؛ در این نمودار نمونه سنگ استحکامبخشی شده تا حدود زمان \sqrt{t} ۲۲ با شیب کندی رطوبت را از دست می دهد، در حالی که در همین زمان نمونه سنگ شاهد تقریباً نیمی از رطوبت خود را از دست داده است، حتی در زمان پایان آزمون نیز درصدی از رطوبت را در مقایسه با نمونه سنگ شاهد در خود حفظ کرده است. این پدیده می تواند ناشی از افزایش حفرات موئین بوده و یا به علت نوع پوشش دهندگی حفرات توسط ماده نانوسیلیکات باشد،

شکل (۵) تغییرات جذب آب دو نمونه سنگ شاهد و سنگ استحکامبخشی شده را نشان می دهد. در این نمودار به طور میانگین کاهش ۱۱ درصدی ضریب جذب آب در طول زمان آزمون مشاهده می شود. در واقع این کاهش ۱۱ درصدی ضریب جذب آب خود حاصل از کاهش تخلخل است. با توجه به این که، به طور کلی تخلخل این نمونه سنگ شاهد (۱۳٪) در مقایسه با سنگ های ماسه- آهکی نسبتاً کم است، این کاهش ۱۴ درصدی تخلخل نسبت به سنگ شاهد تغییر قابل توجهی است. مضافاً این که بایستی غلظت ۱:۱۰ ماده را در نظر داشت، زیرا در برخورد با سنگ های متخلخل تر، غلظت ماده می تواند افزایش یابد و احتمالاً درصد کاهش تخلخل نیز به نسبت افزایش خواهد یافت.

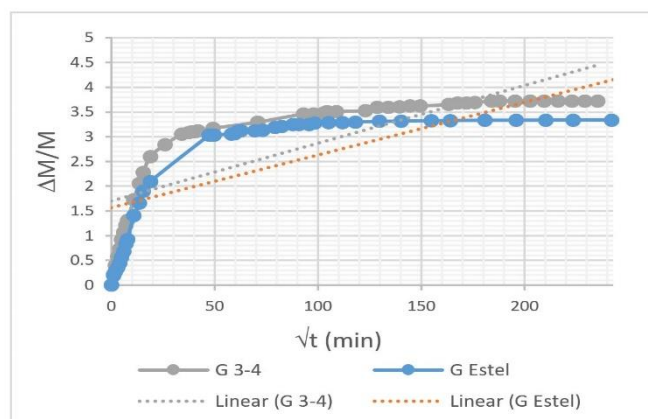
نکته جالب توجه در نمودارهای این آزمون شیب متفاوت آنها است. شیب جذب آب نمونه سطح استحکامبخشی شده نسبت به نمونه سنگ شاهد تندتر شده است که این پدیده می تواند به علت تغییر اندازه حفرات موجب شده باشد. در صورتی که چنانچه در آزمون جذب مویرگی شیب تندتری پس از استحکامبخشی به دست آید به معنای نازک و موئین تر شدن حفرات و در نتیجه افزایش خاصیت موئینگی سنگ

OH سطحی به عنوان نتیجه دوباره هیدروکسیل شدن سیلیس در زمان درمان با آب یا محلول‌های آبی، شکل می‌گیرند. همچنین بر سطح SiO_2 گروه‌های سیلوکسان یا پل‌های $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ با اتم‌های اکسیژن بر سطح، قرار دارند. دست آخر، آب خیلی ریز در مرز ساختاری درون ساختمان سیلیس (یعنی گروه‌های سیانول داخلی) با منافذ فوق میکرو به قطر منفذ > 1 نانومتر، وجود دارد که قطر منافذ فوق میکرو آن سازگار با آن ملکول‌های آب است. بدین ترتیب تنها ملکول‌های آب می‌توانند در آن نفوذ کنند [44,45]. این توضیحات علت رفتار ماده متشکله از ذرات نانوسیلیکات را هنگامی که در معرض رطوبت بالا قرار می‌گیرد توضیح می‌دهد. به عبارت ساده‌تر ذرات نانوسیلیکات در تماس با رطوبت، ملکول‌های آب را جذب می‌کنند و در خود نگه می‌دارند و بدین علت در این آزمون، این پدیده موجب شده است نه تنها شیب نمودارها یکسان نباشد بلکه انتهای نمودار دو آزمون نیز بر هم منطبق نباشند.

بدین معنی که رطوبت را در زیر خود حبس می‌کند و باعث تبخیر آن در زمان بلندتری می‌گردد که اثبات این مسئله نیاز به بررسی‌های بیشتر با روش‌های متفاوت آزمایشگاهی و دستگاهی دارد، اما یک احتمال قوی‌تری در خصوص این پدیده وجود دارد و آن این است که نانو ذرات سیلیکات در معرض رطوبت بالا، یک محصول جامد آمورف هیدراته (شبه اتفاق مشابهی که در سیلیکاژل رخ می‌دهد) معروف به «سیلیکا هیدراته» تشکیل می‌دهند [10] سیلیکا هیدراته ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) به خانواده‌ای از سیلیکاها که آب یا هیدروکسیل (OH^-) در خود دارند، گفته می‌شود. گروه‌های سیانول در ابتدا، در مرحله سنتز (که منجر به تولید ذرات کلوتیدی کروی شامل گروه‌های $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ می‌گردد)، در سطح ذرات سیلیس تشکیل می‌شوند. پس از خشک شدن، هیدروژل (hydrogel) منجر به شکل‌گیری محصول نهایی یعنی زیروژل (xerogel) می‌گردد که برخی یا تمامی گروه‌های سیانول را در سطح خود باقی می‌گذارد. سپس گروه‌های



شکل ۶ نمودار آزمون خشک شدن رطوبت سنگ شاهد (HG before) و سنگ استحکام‌بخشی شده (HG-E after). عدد ۲ آغاز روز دوم خشک شدن را نشان می‌دهد که شیب نمونه سنگ خام در آن زمان تندتر شده است و عدد ۴ آغاز روز چهارم را که در آن زمان شیب نمودار سنگ استحکام‌بخشی شده تند شده را نشان می‌دهد.



شکل ۷ نمودار آزمون جذب مویرگی آب سنگ شاهد (G Intact) و سنگ استحکامبخشی شده (G E)

رطوبتی صعودی را که از طرف زمین بر آن تحمیل می‌شود به وجوه دیگر خود انتقال دهد، امکان تجمع نمک‌های محلول در آب به وسیلهٔ محبوس شدن آب در کف بلوک بسیار زیاد است [47, 48]. در این شرایط تبلور نمک‌ها می‌تواند پس از تبخیر طولانی مدت آب عامل بسیار مهمی در فشار به دیواره‌های حفرات و لوله‌های مویین شود و در نهایت موجب تخریب سنگ گردد. در جدول (۳) نتایج آزمون نفوذپذیری بخار آب نشان از تغییر بسیار کم مقادیر انتشار بخار آب توسط سنگ شاهد و سنگ استحکامبخشی شده دارد.

در نمودار آزمون نفوذپذیری (شکل ۸) تشابه رفتار هر دو سنگ چه شاهد و چه پس از درمان تقریباً یکسان است (تفاوت $> 0/1$) و تنها شیب نمونه سنگ شاهد کمی تیزتر از شیب نمونه سنگ استحکامبخشی شده است که نشان از عبور سریع‌تر بخار آب دارد. باتوجه به این‌که انتشار بخار آب در مصالح (مانند سنگ، آجر و ملات) به خصوصیت میکروساختاری و خصوصاً سیستم تخلخل (اندازه G منافذ، گلوبی‌ها و پیچ‌وخم‌های آن) بستگی دارد [49, 50]، این تغییر ناچیز مقادیر در نمودار آزمون نفوذپذیری، نشان‌دهندهٔ بسته شدن تعداد کمی از منافذ باز سنگ است، خصوصاً حاکی از عدم تغییر «گلوبی‌های اتصال» منافذ است که تأیید می‌کند سطح دیواره‌های منافذ توسط نانوذرات پوشانده شده‌است. بدین معنی که منافذ سنگ توسط ماده پر نشده‌اند. به این ترتیب واضح است که منافذ بسته نمی‌شوند و عدم تغییر

آزمون جذب مویرگی

از مقایسهٔ نمودار ضریب جذب مویرگی معلوم شد که تغییر زیادی در نرخ جذب مویرگی از مقایسه سنگ شاهد با سنگ استحکامبخشی شده، وجود ندارد (شکل ۷)، نمونه سنگ شاهد در مدت زمان کوتاه‌تری (تقریباً نصف مدت زمان) نسبت به سنگ استحکامبخشی شده به بالاترین حد جذب خود رسیده‌است، تفاوت دیگر در انتهای نمودار است؛ در نمودار نمونه سنگ شاهد، جذب مویرگی آب به شکلی خیلی جزئی ادامه دارد اما در نمونه سنگ استحکامبخشی شده اشباع‌شدگی را می‌توان مشاهده کرد که خود نشان‌دهندهٔ کاهش جزئی لوله‌های مویین در اثر پر شدن برخی از آنها توسط مادهٔ نانوسیلیکات است؛ بنابراین نمی‌توان گفت شیب تندتر در نمودار جذب آب نمونهٔ استحکامبخشی شده، در تبدیل برخی حفرات به لوله‌های مویین در اثر گیرش نانوسیلیکات مرتبط است.

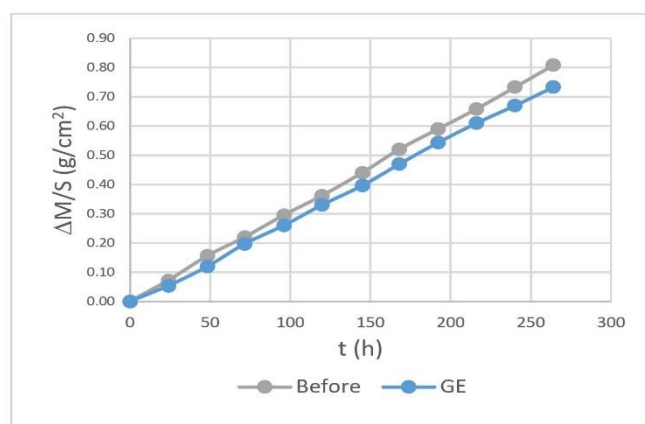
آزمون نفوذپذیری بخار آب

نفوذپذیری آب نشان‌دهندهٔ ظرفیت مواد در انتقال آب است [42]. میزان عبور بخار آب از سنگ از اهمیت بالایی برخوردار است خصوصاً زمانی که بحث ارزیابی استحکامبخش‌ها و چگونگی تنفس سنگ مطرح می‌شود [46]. این مسئله زمانی که سنگ در محیط باز قرار دارد و یک وجه آن بر روی زمین واقع شده‌است از اهمیت دو چندان برخوردار می‌شود، در این موقعیت اگر سنگ نتواند

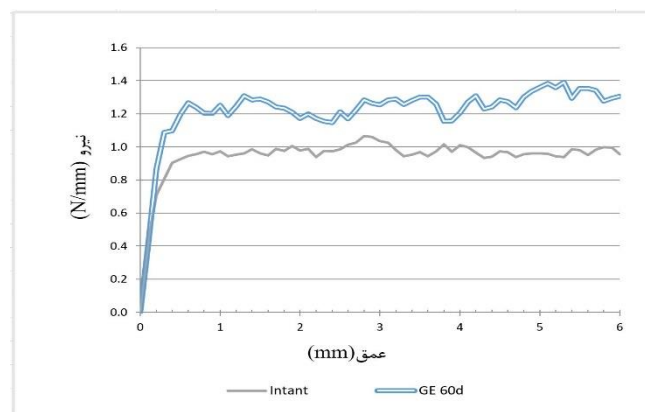
محسوس نفوذپذیری بخار آب و بسته نشدن منافذ در این آزمون نیز حاکی از این نوع پوشش‌دهی ماده است. بنابراین با توجه به تفاوت ناچیز تغییرات قبل و پس از درمان، می‌توان گفت که سنگ پس از استحکام‌بخشی با نانو سیلیکات خاصیت نفوذ و عبور بخار آب خود را حفظ کرده‌است که این خود مزیت مهمی است برای سنگی که در محیط باز و در برابر عوامل جوی قرار دارد.

جدول ۳ نتایج آزمون نفوذپذیری بخار آب در سنگ

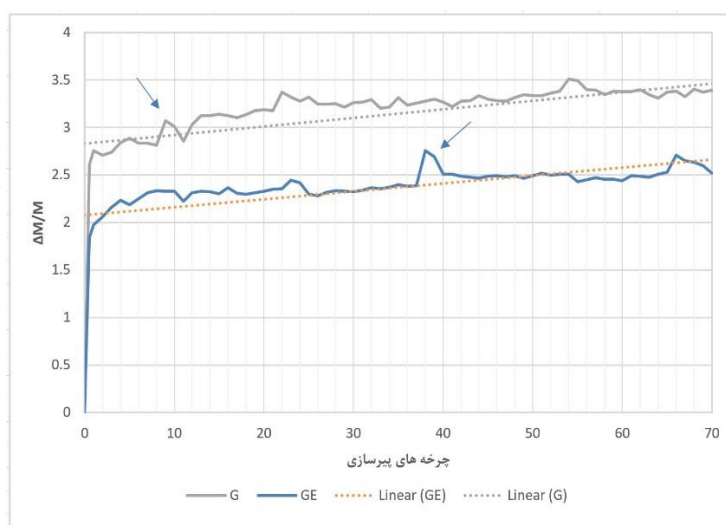
سنگ درمان شده با نانوسیلیکات	سنگ شاهد	
۰/۹۹۹۴	۰/۹۹۸۶	ضریب هم‌بستگی سرعت انتشار
$6/952 \times 10^{-10}$	$6/880 \times 10^{-10}$	سرعت انتشار بخار آب
$5/424 \times 10^{-10}$	$5/367 \times 10^{-10}$	نشت بخار آب
$5/082 \times 10^{-12}$	$5/029 \times 10^{-12}$	قابلیت نفوذ بخار آب
۰/۳۸۲۱	۰/۳۸۶۱	اکی‌والان ضخامت لایه هوا



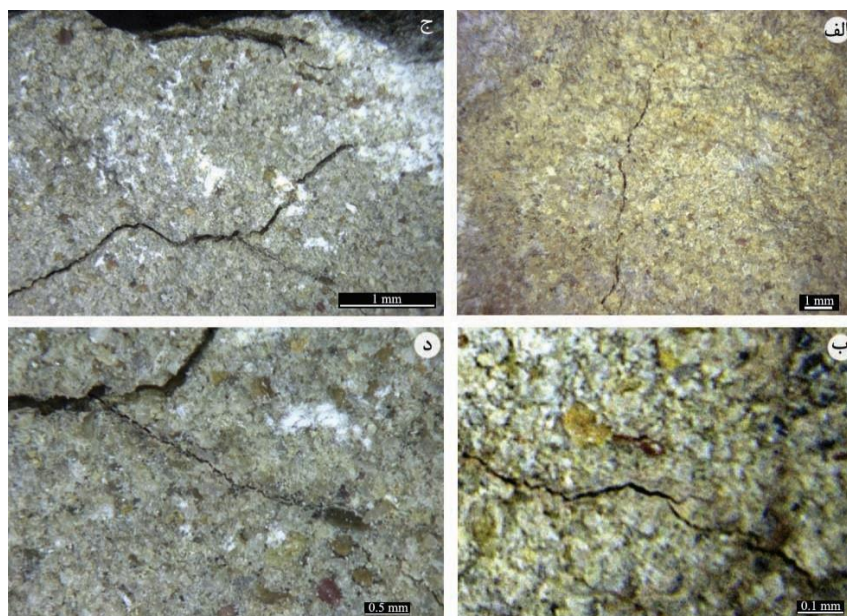
شکل ۸ نمودار آزمون نفوذپذیری بخار آب؛ سنگ شاهد (Before) و سنگ استحکام‌بخشی شده (GE)



شکل ۹ نمودار آزمون ریز دریل‌زنی؛ سنگ شاهد (Intact) و سنگ استحکام‌بخشی شده (GE)



شکل ۱۰ نمودار تغییرات وزنی پس از هر چرخه از آزمون پیرسازی یخزدگی- ذوب، سنگ خام (G) و سنگ استحکام بخشی شده (GE)



شکل ۱۱ الف) ریز ترک در نمونه شاهد پس از ده چرخه پیرسازی با آزمون یخزدگی- ذوب، ب) ریزترک حاصل از آزمون یخزدگی و ذوب پس از ۳۰ چرخه در نمونه درمان شده با نانوسیلیکات، ج) شکستگی و ترک پس از ۷ چرخه آزمون تبلور نمک در نمونه شاهد، د) بزرگ‌نمایی تصویری که جدایش و ریزترک را به خوبی نشان می‌دهد

۱۲ N/mm است (شکل ۹).

تفاوت ۲ نیوتن مقاومت سطحی سنگ توسط نانوسیلیکات با توجه به غلظت پایین ماده مورد استفاده، درخور توجه است.

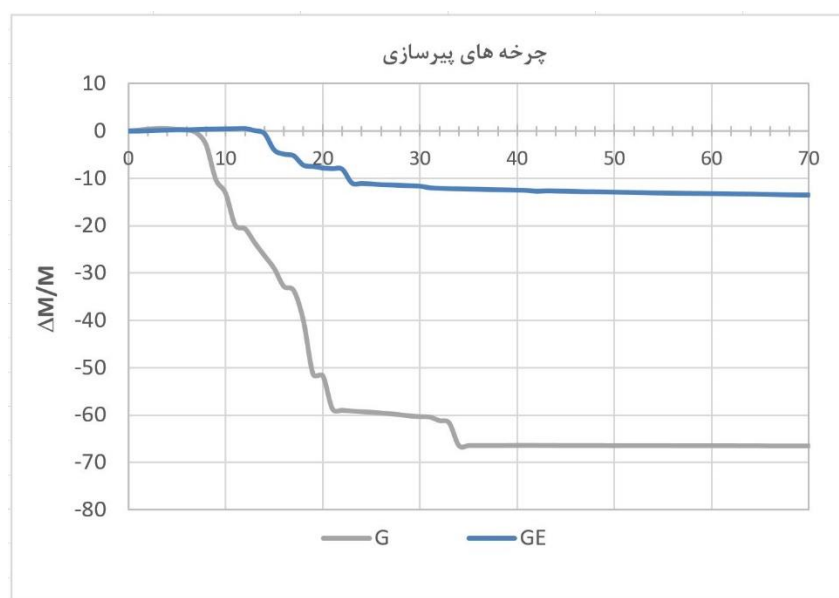
ریزدریل زنی

از طریق این روش تغییرات مقاومت سطحی نمونه سنگ در مقابل دریل زنی مورد آزمون قرار می‌گیرد. در گراف حاصل از ریزدریل زنی مقاومت سنگ شاهد در حدود ۱۰ N/mm است و مقاومت سنگ استحکام بخشی شده

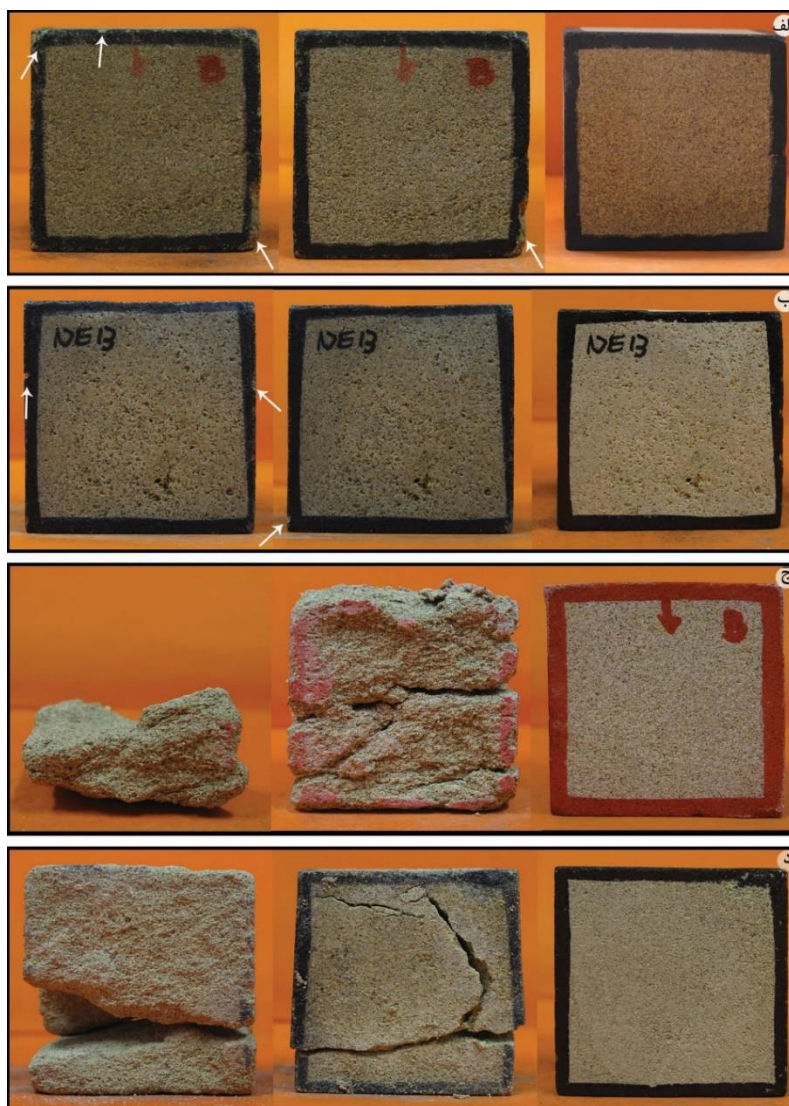
آزمون‌های پیرسازی

آزمون مقاوت در برابر یخ‌زدگی- ذوب. در آزمون یخ‌زدگی و ذوب مشخص شد که نمونه‌های استحکام‌بخشی شده به تبع کاهش تخلخلی که به همراه داشته‌اند، جذب آب کمتری نسبت به نمونه شاهد دارند و از طرفی این جذب آب کمتر و یا شاید ماهیت ماده استحکام‌بخش و پیوندی که ایجاد شده، موجب شده است که محل یکی از پیک‌های شاخص ریزترک (محل پیکان‌ها که نشان از ایجاد ریزترک و افزایش آب بیشتر توسط سنگ دارد) در نمونه‌ها تغییر کند [51]. در نمونه شاهد پیک شاخص ترک در چرخه ۱۰م رخ داده است و در نمونه استحکام‌بخشی شده این پیک ریزترک در چرخه ۳۹م رخ داده است (شکل ۱۰ و ۱۱). غیر این مورد (یعنی افزایش مقاومت حدوداً ۳۰ چرخه‌ای در ایجاد ریزترک‌های جاذب آب)، شیب تغییرات جذب آب نمونه‌ها مشابه است که نشان‌دهنده رفتار مشابه سنگ‌ها قبل و پس از درمان است.

آزمون مقاومت در برابر تبلور نمک. نمودار تهیه شده از تغییرات وزنی در طی آزمون پیرسازی در برابر تبلور نمک نتایج بسیار خوبی را در جهت افزایش مقاومت این سنگ پس از استحکام‌بخشی ارائه داده است. رفتار سنگ در برابر تبلور نمک رابطه مستقیمی با تخلخل، جذب آب و جذب مویرگی آب دارد [48, 52, 53]. کاهش ۱۴ درصدی تخلخل سنگ تأثیر بسیار زیادی بر روی جذب محلول سولفات سدیم و در نتیجه تخریب‌های ناشی از آن داشته است. همان‌طور که در نمودار و تصاویر مشخص است، اولین شکستگی و کاهش وزن در نمونه شاهد در چرخه ۱۷م رخ داده است در صورتی که در نمونه استحکام‌بخشی شده اولین شکستگی در چرخه ۱۴م رخ داده است (شکل‌های ۱۱ و ۱۲) که خود نشان از جذب کمتر محلول نمک و افزایش مقاومت سنگ به اندازه دو برابر تعداد چرخه‌های پیرسازی سنگ شاهد است. هم‌چنین میزان شکستگی و کاهش حجم این دو نمونه قابل توجه است.



شکل ۱۲ نمودار تغییرات وزنی پس از هر چرخه از آزمون پیرسازی تبلور نمک، سنگ شاهد (G) و سنگ استحکام‌بخشی شده (GE)



شکل ۱۳ الف) آزمون یخزدگی - ذوب سنگ شاهد، به ترتیب از راست به چپ: پیش از شروع آزمون، چرخه ۴۰ پیروسازی، چرخه ۷۰ پیروسازی که در آن محل‌های جدایش با پیکان‌های سفید نشان داده شده‌اند؛ ب) آزمون یخزدگی - ذوب سنگ درمان‌شده، از راست به چپ: پیش از شروع آزمون، چرخه ۴۰ ام آزمون که محل جدایش در لبه‌های نمونه با پیکان‌های سفید مشخص شده‌است، چرخه ۷۰ ام آزمون؛ ج) آزمون پیروسازی تبلور نمک نمونه شاهد، از راست به چپ: پیش از شروع آزمون، چرخه ۱۱۵ ام آزمون، چرخه ۱۴۵ ام آزمون که بخش زیادی از سنگ از دست رفته‌است؛ ج) آزمون پیروسازی تبلور نمک سنگ درمان شده، از راست به چپ: پیش از شروع آزمون، چرخه ۱۲۵ ام آزمون، چرخه ۴۵ ام آزمون پیروسازی تبلور نمک که در آن تفاوت مقاومت سنگ درمان شده نسبت به سنگ شاهد در برابر تبلور نمک مشخص است

می‌کند. این رابطه تحلیل ساده‌ای دارد و آن رابطه مستقیم حجم نمک انباشته شده در درون حفرات با فشار حاصل از تبلور نمک است [54]، به طوری که هرچه محلول نمک بیشتری در درون خلل و فرج جذب شود، فشار تبلور بیشتری به لحاظ حجم بالاتر ایجاد خواهد کرد.

در طی آزمون پیروسازی نمونه شاهد $\sim 60\%$ کاهش حجم به همراه داشته ولی در نمونه سنگ استحکام بخشی شده کاهش حجم $> 20\%$ است (شکل ۱۲). بنابراین می‌توان ادعا داشت که تخلخل مؤثر سنگ نقش بسیار کلیدی بر میزان مقاومت سنگ در برابر تبلور نمک ایفا

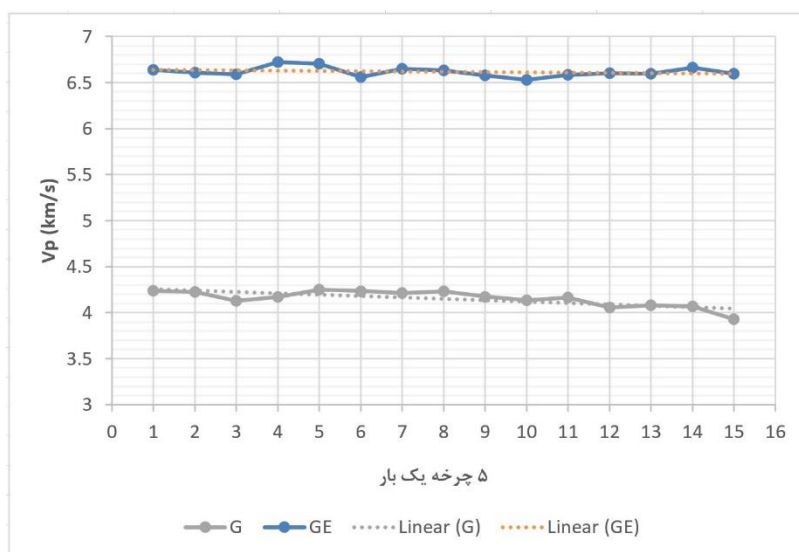
بسیار جزئی بافت سنگ‌ها در طی چرخه‌های پیرسازی یخ‌زدگی - ذوب دارد (شکل ۱۴).

از مقایسه نمودار به دست آمده از امواج التراسونیک دو نمونه سنگ‌های شاهد و سنگ‌های استحکام بخشی شده می‌توان تغییرات بافت سنگ‌ها را در طی چرخه‌های پیرسازی تسریعی تبلور نمک این‌طور تفسیر کرد که سنگ شاهد در اندازه‌گیری دوم یعنی چرخه ۱۱۰ام با کم شدن V_p ، نشان از تغییر در ساختار (احتمالاً ایجاد ریزترک) دارد که این ریزترک در چرخه ۱۱۵ام با کاهش V_p تبدیل به ترک و شکستگی شده است (شکل ۱۳)، به طوری که کاهش V_p بسیار محسوس مشاهده می‌شود.

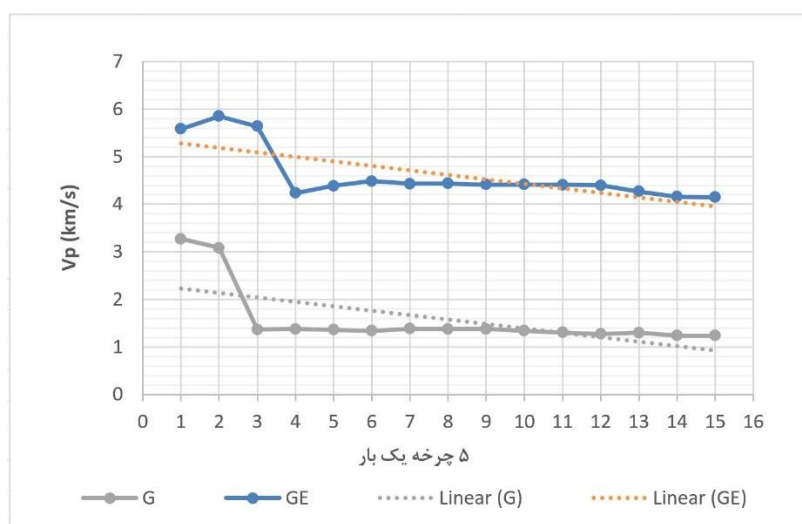
اما در نمونه استحکام بخشی شده به علت افزایش V_p در اندازه‌گیری دوم (چرخه ۱۱۰ام) می‌توان به این نتیجه رسید که بلورهای نمک در درون حفرات متبلور شده و بافت متراکم‌تری را ایجاد کرده‌اند و به جهت این‌که تخلخل کمتر شده است و انباشتگی نمک در حفرات زیاد نبوده است منجر به فشار به دیواره حفرات نشده و تنها تراکم بافت را به همراه داشته است [58]، اما این انباشتگی در اندازه‌گیری بعدی بیشتر شده که منجر به فشار به دیواره‌ها و ایجاد ریزترک شده است. در چرخه ۱۲۰ام ریزترک‌ها منجر به ترک و در نهایت افت محسوس V_p شده است، اما شیب تغییرات امواج در هر دو نمودار موازی است (شکل ۱۵) که نشان از روند یکسان تغییرات بافت سنگ‌ها دارد. از تحلیل‌ها می‌توان این‌طور نتیجه گرفت که نانوسیلیکات به جهت تغییراتی که در بافت سنگ ایجاد کرده است، موجب مقاوم‌تر شدن این نوع سنگ در برابر تبلور نمک تنها به اندازه ۱۰ چرخه پیرسازی تسریعی شده است.

در شکل (۱۳)، تخریب‌های متحمل شده در طی ۷۰ چرخه پیرسازی یخ‌زدگی - ذوب و تبلور نمک ارائه شده است. در ابتدا و انتهای آزمون پیرسازی یخ‌زدگی - ذوب، در ظاهر تفاوت چندانی مشخص نیست اما با بزرگ‌نمایی بیشتر همان‌طور که در شکل (۱۱) نشان داده شده است ریزترک‌های مویی در اثر چرخه‌های پیرسازی در نمونه‌های شاهد پس از چرخه ۱۱۰ام و در نمونه درمان شده پس از ۳۰ چرخه پیرسازی ایجاد شدند. در آزمون پیرسازی با تبلور نمک، تخریب سنگ مشهودتر است به طوری که برخی سنگ‌های شاهد بخش زیادی از حجم خود را از دست دادند، ولی پس از درمان این کاهش حجم بسیار تقلیل پیدا کرد و تخریب سطحی کمتری نیز متحمل شده است. حتی بخش زیادی از نمونه‌ها تا پایان چرخه‌های پیرسازی نسبتاً سالم باقی ماندند.

امواج التراسونیک. تکنیک التراسونیک یک روش غیرتخریبی و ساده است که نه تنها برای سنجش پارامترهای دینامیکی به کار می‌رود بلکه برای کوچک‌ترین تغییرات ساختاری اعم از ریزترک و ترک در سنگ‌های ساختمان‌ها و مجسمه‌های قرار گرفته در فضای باز نیز مناسب است [55, 56]، مهم‌ترین فاکتورهای تأثیرگذار بر سرعت امواج ترکیب شیمیایی، بافت و ساختار، اندازه و شکل دانه‌ها، چگالی و تخلخل هستند [57]. در نمودار تهیه شده از امواج التراسونیک در طی چرخه‌های یخ‌زدگی - ذوب از دو نمونه، نمی‌توان تغییر مشهودی جز سرعت بالاتر امواج نسبت به زمان، در نمونه سنگ درمان شده مشاهده کرد. علت تغییر سرعت، ایجاد بافتی متراکم‌تر در نمونه استحکام بخشی شده است که در اثر پر شدن منافذ سنگ توسط ماده ایجاد شده است. می‌توان شیب ملایم سنگ شاهد را در مقایسه با شیب تقریباً مستقیم سنگ درمان شده در این تغییرات امواج مشاهده کرد که نشان از تغییرات



شکل ۱۴. نمودار تغییرات امواج التراسونیک پس از هر چرخه از آزمون پیرسازی یخزدگی- ذوب، سنگ شاهد (G) و سنگ استحکامبخشی شده (GE)



شکل ۱۵. نمودار تغییرات امواج التراسونیک پس از هر چرخه از آزمون پیرسازی تبلور نمک، سنگ شاهد (G) و سنگ استحکامبخشی شده (GE)

نتیجه گیری

خصوصیات آبی سنگ و خصوصیت مقاومتی آن هستند. تغییرات خصوصیات آبی سنگ حاکی از کاهش نسبی ۱۱ درصدی جذب آب است که با مقایسه نتایج آزمون جذب آب با نتایج آزمون خشک شدن می توان اذعان داشت که نانوسیلیکات باعث کاهش تخلخل و کاهش جذب آب می شود؛ اما این کاهش، در کاهش نرخ خشک شدن و ارتقای این خصوصیت مکانیکی سنگ تأثیر مستقیم و

آزمون های انجام شده در راستای بررسی تغییرات رفتار مکانیکی سنگ (جذب آب، اشباع، خشک شدن، جذب مویرگی، نفوذپذیری بخار آب)، اندازه گیری تخلخل و آزمون سختی سطحی، پیرسازی ها و ریزدریل زنی از سنگ شاهد (پیش از استحکامبخشی) و سنگ استحکامبخشی شده با نانوسیلیکات حاکی از تغییراتی در

۲. مثبت: الف) کاهش ۱۴٪ تخلخل، ب) حفظ تنفس سنگ، ج) افزایش ۲۰٪ مقاومت سطحی و د) افزایش مقاومت در برابر عوامل مخرب محیطی از جمله یخ‌بر شدن و خصوصاً تبلور نمک‌های محلول مخرب.

سپاس‌گزاری

در این فرصت از اساتید دانشگاه گرانا اسپانیا (پروفسور کارلوس رُدِریگز - ناواررو Carlos Rodríguez-Navarro، دکتر الخاندرو بورگز کارا Alejandro Navarro Burgos Cara، دکتر لوسیا رودندا کرو Lucía Rueda Quero و دکتر انکارناسیون ماریا رویس آگودو Encarnación M^a Ruiz Agudo)، همکار محترم دکتر امید عودباشی در دانشگاه هنر اصفهان و هم‌چنین همکاران محترم در گروه زمین‌شناسی دانشگاه اصفهان، مدیر اسبق پایگاه میراث جهانی پاسارگاد دکتر حمید فدایی و دوستان و همکاران دفتر فنی پایگاه میراث جهانی پاسارگاد فرزانه گرامی، علی تقوی و حمیدرضا کرمی سپاس‌گزاری می‌نماییم.

مفیدی نداشته‌است؛ بنابراین عملکرد نانوسیلیکات در خشک شدن سنگ و کاهش نرخ آن، مثبت نبوده‌است. این کند شدن نرخ خشک شدن برای سنگ‌هایی که در معرض رطوبت بالا و در شرایط یخبندان و یا حتی تفاوت دمایی در طول شبانه‌روز هستند، ممکن است موجب پدیده یخ‌بر شدن شود. نمودارهای حاصل از آزمون نفوذ بخار آب با عدم تغییر زیاد، خود تأییدی بر بسته نشدن حفرات توسط نانوسیلیکات هستند، اما قابل‌توجه است که با این وجود، نانوسیلیکات حدوداً ۱۴٪ کاهش تخلخل را به‌همراه داشته‌است. در پایان می‌توان اذعان داشت که مزیت این ماده با افزایش حدوداً ۲۰ درصدی سختی سطحی سنگ نقش پر رنگی در ارتقای مقاومت سطحی سنگ داشته و از طرفی با افزایش مقاومت سنگ در برابر چرخه‌های پیرسازی خصوصاً مقاومت در برابر تبلور نمک نقش موثری بر ارتقای مقاومت‌های مکانیکی سنگ داشته‌است. در نتیجه می‌توان عملکرد نانوسیلیکات را بر خصوصیات مکانیکی سنگ آهک ماسه‌دار به‌کاررفته در پاسارگاد به دو بخش منفی و مثبت تقسیم کرد:

۱. منفی: کند شدن نرخ خشک‌شدگی.

مراجع

1. McAfee, P., "Stone Buildings: Conservation, Repair, Building", O'Brien Press, (1998).
2. Henry, A., ed., "Stone Conservation: Principles and Practice", Routledge, (2015).
3. Horie, C. V., "Materials for Conservation: Organic Consolidants, Adhesives and Coatings", Routledge, (2010).
4. De La Roi, R., "Composition Which is Intended for Use as an Additive for Cement", U.S. Patent No. 7, Pp. 316,744, (2008).
5. Shekofteh, A., Cultrone, G., Arizzi, A., Ahmadi, H., Yazdi, M. and Molina Piernas, E., "Identification of Stones Composition Used in Pasargadae World Heritage Site, Achaemenid Period, South of Iran", Proceeding in the 41st international symposium on archaeometry (ISA2016), Kalamata, Greece, Pp.141(2016).
6. شکفته، عاطفه، احمدی، حسین، یزدی، مهدی، «مروری بر مواد پوشش‌دهنده (استحکام‌بخش‌های سطحی) در حفاظت سنگ‌های تاریخی و فرهنگی»، مطالعات در دنیای رنگ، ج. ۶، ش. ۲، (۱۳۹۵).
7. Favaro, M., Simon, S., Menichelli, C., Fassina, V. and Vigato, P.A., "The Four Virtues of the Porta

- della Carta, Ducal Palace, Venice: Assessment of the State of Preservation and Re-evaluation of the 1979 Restoration", *Studies in Conservation*, Pp.109-127, (2005).
8. Scherer, G. W. and Wheeler, G. S., "Silicate Consolidants for Stone", *Key Engineering Materials*, Vol. 391, Pp. 1-25. Trans Tech Publications, (2009).
 9. Li, Hui, Mao-hua Zhang, and Jin-ping Ou., "Abrasion Resistance of Concrete Containing Nanoparticles for Pavement", *Wear*, Vol. 260, Issue 11, Pp.1262-1266, (2006).
 ۱۰. منیر عباسی، آرمین، «اثر نانوسیلیس و الیاف پلی پروپیلن در مقاومت سایشی بتن»، مهندسی عمران شریف، دوره ۲-۳۲، ش. ۳/۱، ۱۳۰-۱۲۷، (۱۳۹۵).
 11. Li, H., Hui-gang X. and Jin-ping O., "A Study on Mechanical and Pressure-sensitive Properties of Cement Mortar with Nanophase Materials", *Cement and Concrete research*, Vol. 34, Issue 3, Pp. 435-438, (2004).
 12. de Ferri, L., Lottici, P. P., Lorenzi, A., Montenero, A., & Salvioli-Mariani, E., "Study of Silica Nanoparticles-polysiloxane Hydrophobic Treatments for Stone-based Monument Protection", *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 12, Issue 4, Pp.356-363, (2011).
 13. Zornoza-Indart, A. and Paula Lopez-Arce., "Silica Nanoparticles (SiO₂): Influence of Relative Humidity in Stone Consolidation", *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 18, Pp. 258-270, (2016).
 14. Skinner, B., Stephen, J., Porter, C. and Park, J., "Dynamic Earth", Wiley, (2013).
 15. Grassegger, G., "Decay Mechanisms of Natural Building Stones on Monuments-A Review of the Latest Theories", *Werkstoffe und Werkstoffprüfung im Bauwesen, IWB, Stuttgart*, (1999).
 16. Martys, N. S. and Ferraris, C. F., "Capillary Transport in Mortars and Concrete", *Cement and Concrete Research*, Vol. 27, Issue 5, Pp. 747-760, (1997).
 17. Nunes, C. and Slížková, Z., "Hydrophobic Lime based Mortars with Linseed Oil: Characterization and Durability Assessment", *Cement and Concrete research*, Vol. 61, Pp.28-39, (2014).
 18. Hall, C. and Hoff, W.D., "Water Transport in Brick, Stone and Concrete", CRC Press, (2011).
 ۱۹. سعیدی، زهرا، «سنگ‌شناسی بناهای تاریخی پاسارگاد و معادن مربوطه، مرکز مطالعات، پژوهش و مرمت مجموعه میراث جهانی پاسارگاد»، آرشیو دفتر فنی پایگاه میراث جهانی پاسارگاد، منتشر نشده، (۱۳۸۴).
 20. CTS, "Safety Data Sheet Regulation (EC) N. 1907/2006- reach", *Catalog of product*, (2010).
 21. Wheeler, G., "Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone", Getty Publications, (2005).
 22. Franzoni, E., Graziani, G., and Sassoni, E., "TEOS-based Treatments for Stone Consolidation: Acceleration of Hydrolysis-condensation Reactions by Poulting", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 74, Issue 2, Pp. 398-405 (2015).
 23. Franzoni, E., Graziani, G., Sassoni, E., Bacilieri, G., Griffa, M. and Lura, P., "Solvent-based Ethyl Silicate for Stone Consolidation: Influence of the Application Technique on Penetration Depth, Efficacy and Pore Occlusion", *Materials and Structures*, Vol. 48, Issue 11, Pp. 3503-3515, (2015).

24. Pinto, A.F. and Delgado Rodrigues, J., "Stone Consolidation: The Role of Treatment Procedures", *Journal of Cultural heritage*, Vol. 9, Issue 1, Pp. 38-53, (2008).
25. Franzoni, E., Sassoni, E. and Graziani, G., "Brushing, Poultrice or Immersion? The Role of the Application Technique on the Performance of a Novel Hydroxyapatite-based Consolidating Treatment for Limestone", *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 16, Issue 2, Pp.173-184, (2015).
26. Pinto, A. F. and Delgado Rodrigues, J., "Impacts of Consolidation Procedures on Colour and Absorption Kinetics of Carbonate Stones", *Studies in Conservation*, Vol. 59, Issue 2, Pp.79-90, (2014).
27. UNE-EN 13755, "Natural Stone Test Methods. Determination of Water Absorption at Atmospheric Pressure", AENOR, Madrid, (2008).
28. UNE-EN 1936, "Natural Stone Test Methods. Determination of Real Density and Apparent Density, and of Total and Open Porosity", AENOR, Madrid, (2007).
29. Normal, Commissione. "Misura Dell'indice di Asciugamento (Drying Index)", Roma, CNR/ICR, Doc 29, Pp.88, (1991).
30. Cultrone, G., Torre, M.D.L., Sebastián, E. and Cazalla, O., "Evaluación de la Durabilidad de Ladrillos Mediante Técnicas Destructivas (TD) y No-destructivas (TND)", *Materiales de Construcción*, Vol. 53, Issue 269, Pp. 41-59, (2003).
31. UNE-EN 1925, "Natural Stone Test Methods. Determination of Water Absorption Coefficient by Capillarity", AENOR, Madrid, (2000).
32. UNI, E. 15803, "Conservation of Cultural Property- Test Methods- Determination of Water Vapour Permeability (dp)", Official Spanish version of EN, 15803, (2009).
33. Delgado Rodrigues, J., "Stone Consolidation: Research and Practice", *Proceeding in the Int. Symp. on Works of Art and Conservation Science Today*, Vol. 1, (2010).
34. Delgado Rodrigues J., Pinto, A. F. and Rodrigues da Costa, D., "Tracing of Decay Profiles and Evaluation of Stone Treatments by Means of Microdrilling Techniques", *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 3, Issue 2, Pp.117-125, (2002).
35. Delgado Rodrigues, J. and A. P. Ferreira Pinto., "Sampling and Characterisation Issues in the Study of a Stone Portal with Microdrilling", *Proceeding of the Eu-Artech Seminar on Small Samples, Big Objects*, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege (Publ.), Munchen., (2007).
36. Molina, E., Benavente, D., Sebastián, E. and Cultrone, G., "The Influence of Rock Fabric in the Durability of Two Sandstones Used in the Andalusian Architectural Heritage (Montoro and Ronda, Spain)", *Engineering Geology*, Vol. 197, Pp. 67-81, (2015).
37. Rodriguez-Navarro, C., Doehne, E. and Sebastian, E., "How Does Sodium Sulfate Crystallize? Implications for the Decay and Testing of Building Materials", *Cement and concrete research*, Vol. 30, Issue 10, Pp. 1527-1534, (2000).

38. Ruiz-Agudo, E., Mees, F., Jacobs, P. and Rodriguez-Navarro. C., "The Role of Saline Solution Properties on Porous Limestone Salt Weathering by Magnesium and Sodium Sulfates", *Environmental geology*, Vol. 52, Issue 2, Pp. 269-281, (2007).
39. Arizzi, A., Martínez-Martínez, J. and Cultrone, G., "Ultrasonic Wave Propagation through Lime Mortars: An Alternative and Non-destructive Tool for Textural Characterization", *Materials and structures*, Vol. 46, Issue 8, Pp.1321-1335, (2013).
40. Siegesmund, S., Weiß, T. and Vollbrecht, A., "Natural Stone, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies: Introduction", *Geological Society, London, Special Publications*, No. 205, (2002).
41. Bager, D. H., "Freeze-thaw Damage and Water-uptake in Low Water/cement Ratio Concrete", *Structural Engineering and Materials—A Centenary Celebration*, Pp.119-130, (2000).
42. Hall, C. and Hoff, W. D., "Water Transport in Brick, Stone and Concrete", *CRC Press*, (2011).
43. Benavente, D., Lock, P., Del Cura, M.Á.G. and Ordóñez, S., "Predicting the Capillary Imbibition of Porous Rocks from Microstructure", *Transport in Porous Media*, Vol. 49, Issue 1, Pp.59-76, (2002).
44. Zhuravlev, L.T., "The Surface Chemistry of Amorphous Silica", *Zhuravlev model. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 173, Issue 1, Pp.1-38, (2000).
45. Flörke, O.W., Graetsch, H., Röller, K., Martin, B. and Wirth, R., "Nomenclature of Micro- and Non-Crystalline Silica Minerals", *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, No. 163, Pp.19-42, (1991).
46. Price, C. A. and Doehne, E., "Stone Conservation: An Overview of Current Research", *Getty Publications*, (2011).
47. Doehne, E., "Salt Weathering: A Selective Review", *Geological society*, London, special publications, Vol. 205, issue 1, Pp. 51-64, (2002).
48. Angeli, M., Bigas, J.P., Menendez, B., Hébert, R. and David, C., "Influence of Capillary Properties and Evaporation on Salt Weathering of Sedimentary Rocks", *Heritage Weathering and Conservation*, Vol. 1, Taylor&Francis, Balkema, (2006).
49. Johannesson, B. F., "Prestudy on Diffusion and Transient Condensation of Water Vapor in Cement Mortar", *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, Issue 6, Pp.955-962, (2002).
50. Quenard, D. and Sallee, H., "Water Vapour Adsorption and Transfer in Cement-based Materials: A Network Simulation", *Materials and Structures*, Vol. 25, Issue 9, Pp.515-522, (1992).
51. Yavuz, H., "Effect of Freeze-thaw and Thermal Shock Weathering on the Physical and Mechanical Properties of an Andesite Stone", *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, Vol. 70, Issue 2, Pp. 187-192, (2011).
52. Benavente, D., del Cura, M.G., Bernabéu, A. and Ordóñez, S., "Quantification of Salt Weathering in

- Porous Stones Using an Experimental Continuous Partial Immersion Method", *Engineering Geology*, Vol. 59, Issue 3, Pp. 313-325, (2001).
53. Beck, K. and Al-Mukhtar, M., "Evaluation of the Compatibility of Building Limestones from Salt Crystallization Experiments", *Geological Society, London, Special Publications Vol. 333, Issue 1*, Pp. 111-118, (2010).
54. Scherer, G. W., "Stress from Crystallization of Salt", *Cement and concrete research*, 34, No. 9, Pp. 1613-1624, (2004).
55. Weiss, T., Rasolofosaon, P. N. J. and Siegesmund, S., "Ultrasonic Wave Velocities as a Diagnostic Tool for the Quality Assessment of Marble", *Geological Society, London, Special Publications*, No. 205, Pp. 149-164, (2002).
56. Pamplona, M., Ahmad, A., Simon, S., Abel, E. and Theissen. A., "Ultrasonic Pulse Velocity-a Tool for the Condition Assessment of Outdoor Marble Sculptures", In *Proceeding 8th Int. Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, (2010).
57. Yasar, E. and Erdogan, Y., "Correlating Sound Velocity with the Density, Compressive Strength and Young's Modulus of Carbonate Rocks", *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, Vol. 41, No. 5, Pp. 871-875, (2004).
58. Cultrone, G., Luque, A. and Sebastián. E., "Petrophysical and Durability Tests on Sedimentary Stones to Evaluate their Quality as Building Materials", *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, Vol. 45, No. 4, Pp. 415-422, (2012).