مجله علمی – پژوهشی مهندسی عمران مدرس دوره ۲۴، شماره ۱، سال ۱۴۰۳ صفحات ۱۴۱ تا ۱۵۰



## بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی خمیر سیمان تقویت شده با نانوکامپوزیت اکسید تیتانیم- اکسید گرافن

آرمان سيفاللهي تيمورلويي'، ميثم جلالي'\*، على اصغر حبيبنژاد كورايم'

۱- گروه نانوفناوری، دانشکده فناوریهای نوین، دانشگاه علم و صنعت ایران ۲- دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران

Email: maisam\_jalaly@iust.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱٤۰۲/۰٥/۱٤ تاریخ پذیرش: ۱٤۰۲/۰۷/۲۷

#### چکیدہ

اگر چه سیمان و بتن به عنوان ماده مستحکم شناخته می شوند، اما شکنندگی ذاتی یک نقطه ضعف جدی برای عملکرد مکانیکی آن است. سطح ویژه بالای نانوساختارها و قابلیت استحکام بخشی آنها در زمینه های مختلف از جمله سیمان، موجب شده است تا سالیان اخیر از نانومواد مختلف برای رفع این نقطه ضعف استفاده شود. در این پژوهش اثر افزودن نانوکامپوزیت دوتایی نانوذرات دی اکسید تیتانیم – اکسید گرافن برای تقویت خواص مکانیکی سیمان پرتلند ارزیابی شد. نانوکامپوزیت GO–Tio در این تحقیق از روش خودآرایی الکترواستاتیک تهیه شد. خمیر سیمان با نسبت آب به سیمان پرتلند ارزیابی شد. نانوکامپوزیت GO–Tio در این تحقیق از روش خودآرایی الکترواستاتیک حاوی مقدار ثابت ۲۰۰۰ درصد وزنی GO و مقادیر مختلف ۲۰، ۱ و ۱۵ درصد وزنی ۲۵\_Tio به سیمان اضافه شدند. نمونه های مختلف خمیر سیمان تحت بررسی استحکام فشاری، تخلخل سنجی، و ریزساختار سنجی قرار گرفتند. مشخص شد نمونه حاوی تقویت کننده GO %. سیمان تحت بررسی استحکام فشاری، تخلخل سنجی، و ریزساختار سنجی قرار گرفتند. مشخص شد نمونه حاوی تقویت کننده GO %. بود. همین نمونه دارای کمترین رفتار مکانیکی را بروز داد، به طوری که استحکام فشاری آن نسبت به نمونه سیمان تقویت نشده ۵۵ درصد بیشتر بود. همین نمونه دارای کمترین میزان تخلخل بود. تصاویر ریزساختاری نیز نشان دادند که تخلخل کمتر و هیدراتاسیون بهتر، و در نتیجه، یکپارچگی کامل تر نمونه تقویت شده (ناشی از افزودن تقویت کننده) باعث شد خواص مکانیکی نمونه نیز رشد قابل توجهی حاصل نماید. یکپارچگی کامل تر نمونه تقویت شده (ناشی از افزودن تقویت کننده) باعث شد خواص مکانیکی نمونه نیز رشد قابل توجهی حاصل نماید.

**واژگان كليدي:** سيمان، نانوكامپوزيت، نانوذرات اكسيد تيتانيم، گرافن، خواص مكانيكي

#### ۱- مقدمه

سیمان پرتلند از مهمترین محصولات شیمیایی معدنی جهان است. گزارش شده است که از این ماده در سال ۲۰۱۱ حدود ۳٫٦ میلیارد تن تولید شده و همچنان با یک تقاضای روبهفزونی

مواجه است که این امر آثار زیست محیطی مرتبط با این صنعت جهانی را افزایش داده است. پس تحقیقات برای افزایش پایداری این کالا از اهمیت ویژه ای برخوردار است [1]. بتن یک ماده بسیار ناهمگن است که توسط مخلوطی از پودر سیمان و مجموعه ای از ذرات با اندازه های مختلف و آب با

Downloaded from mcej.modares.ac.ir on 2024-11-28

بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی خمیر سیمان تقویت شده با ...

خواص ذاتی فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی مختلف تولید می شود. محصول واکنش بین سیمان و آب، کلسیم سیلیکات هیدرات (C-S-H) و کلسیم هیدروکسید (CH) هستند که استحکام بتن و دیگر خواص مکانیکی بتن و همچنین تخلخل و غیره به آنها بستگی دارد. با وجود هیدراته شدن سیمان، برخی محصولات جانبی در کل بتن وجود دارند و کنترل واکنشهای موجود در بتن در این حالت، امری دشوار بوده و این یک مشکل همیشگی در فرآوردههای بتنی است. مشکل این یک مشکل همیشگی در فرآوردههای بتنی است. مشکل از آن است. ترک در سازههای بتنی و فرسایش زودرس به طور عمده به علت واکنشهای سیلیسی قلیایی است که باعث ایجاد ترک در بتن می شوند. غیر از موارد فوق، نفوذپذیری گازها از خوردگی و مشکل تقویت بتن می شود، باعث و خامت هر چه بیشتر موضوع خواهد شد [2].

در سالهای اخیر، استفاده از نانومواد در ساختار مواد سیمانی و بتنی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. اصلاح مواد مبتنی بر سیمان به کمک نانوفناوری می تواند نقش مهمی در استفاده بهینه از این چسب معدنی ایفا نماید. در درجه نخست، توانایی نانوذرات در پر کردن تخلخل در ساختار سیمان و ویژگیهای پوزولانی آنهاست که باعث تقویت بتن میشود. همچنین نانومواد به علت سطح ویژه بالا می توانند واکنش پذیری را در مقياس نانو افزايش دهند كه اين امر موجب تقويت هیدراتاسیون سیمان و در نتیجه بهبود خواص مکانیکی آن می شود [3]. چندین نوع از نانوذرات مختلف از جمله، SiO<sub>2</sub>، CaCO<sub>3</sub> ،Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ،TiO<sub>2</sub> ، نانولولههای کربنی (CNT)، و اکسید گرافن (GO) در مواد سیمانی برای بهبود عملکرد و دوام آنها مورد آزمایش قرار گرفتهاند [1 و 3]. نانوذرات به عنوان یک پرکننده منفذها عمل میکنند و شبکه C-S-H به علت واکنش شیمیایی آنها سختتر میشود. در نتیجه به عنوان برخی از اثرات مثبت افزودن نانومواد به سيمان مي توان به بهبود عملكرد مكانيكي، افزايش مقاومت خوردگي، كاهش انقباض و نفوذپذیری بتن، و افزایش طول عمر سازههای مبتنی بر سیمان اشاره کرد [4].

آرمان سیف اللهی تیمورلویی و همکاران در میان نانوساختارها، مورفولوژی رشته ای و ورقه ای اجازه می دهد تا آنها به عنوان مواد تقویت کننده ای که مانع رشد ترک و خوردگی می شوند، رفتار کنند. این اثر تقویتی به طور نسبی با نسبت ابعادی و استحکام کششی ماده تقویت کننده افزایش می یابد [5]. موفق ترین نانوذرات در فاز زمینه سیمان را می توان بر اساس مواد پایه کربنی و غیرکربنی طبقه بندی کرد. بهترین افزودنی های غیرکربنی شامل نانوذرات سیلیسی و اکسیدی مرسوم، حرارتی یا شیمیایی جدید به فاز زمینه هستند. در مورد نانومواد بر پایه کربنی، خواص اعطا شده بسیار امیدوارکننده و جذاب است و رفتارهای غیر معمول و پیچیده ای در سطح مولکولی دیده می شود [7].

گرافن یکی از آلوتروپهای کربن است و نشان دهنده واحد ساختاری اولیه گرافیت (دستهای از لایههای گرافن)، نانولولههای کربنی (لایههای گرافن پیچیده شده) و فولرینها (ورقه گرافن توپی شکل) میباشد. گرافن در حال حاضر مستحكم ترين ماده شناخته شده محسوب مي شود. استحكام کششی آن تقریبا ۱۰۰ تا ۳۰۰ برابر بیشتر از فولاد است، پس این ماده یک موضوع جذاب برای تحقیق در زمینه ساخت و ساز است [4]. یکی از مشتقات گرافن، صفحه کربنی اکسید شده است که به آن اکسید گرافن (GO) گفته می شود. وجود گروههای عاملی فراوان مانند هیدروکسیل، کربوکسیل، و اپوکسی باعث میشود GO بسیار فعال و آبدوست باشد که این امر منجر به پراکندگی همگن نانوصفحات GO در خمیر سيمان مي شود. اين نانوصفحات همچنين خواص بلورينگي سیمان پس از هیدراتاسیون را تحت تاثیر قرار میدهند و منجر به ایجاد خمیر سیمانی با افزایش استحکام خمشی و فشاری می شود. گزارش شده است که وجود اکسید گرافن در بتن، شدت قلههای موجود در الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) مربوط به بلورهای C-H حتی در ده دقیقهی اول را به طور چشم گیری افزایش میدهد که دلالت بر افزایش سرعت هیدراتاسیون دارد. همچنین اندازه بلورهای CH که توسط قلههای XRD اندازه گیری شد، نشان داد که اکسید گرافن تشکیل هسته ها و رشد بلورهای CH را به طور قابل ملاحظه ای

مجله علمي – پژوهشي مهندسي عمران مدرس

دوره بیست و چهارم / شماره ۱ / سال ۱٤۰۳

گرافن با مقدار ثابت برای دستیابی به بهترین پاسخ مکانیکی و فیزیکی مورد توجه قرار گرفت.

۲- روش تحقيق

در این پژوهش سیمان نوع ۲ مطابق با استاندارد ASTM C 150 مورد استفاده قرار گرفت و ترکیب آن با استفاده از روش فلوئورسانس اشعه ایکس (XRF) در جدول (۱) فهرست شده است. در همه آزمایشها از آب مقطر استفاده شد.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی سیمان مورد استفاده در کار حاضر (درصد

		ورىي).		
MgO	$Al_2O_3$	SiO <sub>2</sub>	CaO	Phase
3.3	3.8	22.4	60.4	Amount
LOI	SO <sub>3</sub>	MnO	K <sub>2</sub> O	$Fe_2O_3$
0.5	4.1	0.3	0.6	4.6

Table 1. Composition of the cement used in this work (wt. %)

پودر نانوذرات TiO<sub>2</sub> با فاز آناتاز با اندازه ذرات متوسط حدود ۲۰ nm از شرکت نانومواد گستران پارس تهیه شد. خلوص پودر مربوطه ۹۹ درصد اعلام شده است. همچنین نانو سوسپانسیون آبی اکسید گرافن (GO) از همان شرکت تهیه شد. اسید نیتریک ۲۰ درصد از شرکت تولیدی دکتر مجللی خریداری شد.

هیبرید GO–TiO از طریق روش خودآرایی الکترواستاتیکی تهیه شد. یک گرم پودر تیتانیا به مدت ده دقیقه در I۰۰ m آب مقطر تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس مقداری اسید نیتریک برای جذب <sup>+</sup>H (یعنی اعطای بار مثبت به سطوح ذرات) به این تعلیقه اضافه شد تا غلظت محلول به ۲ مولار برسد. سپس این محلول به مدت ۵ ساعت با همزن مغناطیسی در دمای اتاق هم زده شد و پس از آن، اجازه داده شد تا ذرات TiO<sub>2</sub> آب مقطر شستشو داده شد تا اسید اضافی باقی نماند. مقدار TiO متناسبی از محلول آبی GO با غلظت اسید اضافی باقی نماند. مقدار عامل دار شده در حین همزدن مغناطیسی اضافه و مجدد ٤ TiO مال دار شده در حین همزدن مغناطیسی اضافه و مجدد ٤ افزایش میدهد [8]. در تحقیقی که توسط Tang و همکارن انجام شد [9]، اضافه کردن اکسید گرافنِ عامل دارشده با سیلان به مقدار ۱۵٫۰ درصد وزنی سیمان، ۲۵٪ افزایش در استحکام فشاری و نیز اصلاح ریزساختار محصولات هیدراتاسیون سیمان را نشان داد. پژوهشگران دیگری نشان دادند که با افزودن ۰۰٫۰ درصد وزنی GO به خمیر سیمان، ویژگیهای استحکام خمشی و استحکام فشاری آن به ترتیب به میزان حدود ۶۰ و ۹۰ درصد افزایش یافت [10].

نانوذرات اکسید تیتانیم (TiO<sub>2</sub>) نیز پیشتر به عنوان پرکننده یا تقویت کننده در زمینه سیمانی و بتنی مورد استفاده قرار گرفته است. Nazari و همکاران [11] از نانوذرات تیتانیا (اکسید تیتانیم) با اندازه متوسط ۱۵ مر زمینه سیمان استفاده کردند که بهترین خواص مکانیکی در یک درصد وزنی بدست آمد. استحکام فشاری نمونههای آنها پس از ۷ روز از گذشت هیدارته شدن نمونهها، ۳۱/۹ MPa بود که در مقایسه با نمونه سیمان شاهد حدود ۱۷ درصد افزایش مشاهده شد. پژوهشگران دیگری [12] با استفاده از ۲ درصد نانو اکسید تیتانیم به یک ریزساختار چگالتر حاوی فازهای C-S-H و اترینگایت با پیوندهای مستحکمتر دست یافتند و استحکام فشاری خمیر سیمان را حدود ۱۰ درصد بهبود دادند.

همانگونه که مشاهده شد، استفاده از نانومواد اکسیدی از جمله اکسید تیتانیم برای بهبود خواص مکانیکی سیمان مورد توجه بوده است. همچنین بر استفاده از گرافن به عنوان یک ماده کربنی ویژه در تقویت خواص زمینههای سیمانی در سالهای اخیر تمرکز زیادی شده است. به تازگی برخی تحقیقات به سمت افزودن نانوساختارهای تلفیقی در کامپوزیتهای سیمانی سوق پیدا کردهاند که به صورت توأمان از مزایای استفاده از فازهای اکسیدی در کنار مواد کربنی از قبیل گرافن بهره ببرند. استفاده از ترکیب دوتایی GO–404 در سیمان یکی از این موارد است [13]. بنابراین در پژوهش حاضر به عنوان نخستین بار استفاده از ترکیب هیبریدی GO–204 به عنوان افزودنی در زمینه خمیر سیمان مورد توجه قرار گرفت. در این کار، بهینه کردن مقدار نانوذرات اکسید تیتانیم در خمیر سیمان حاوی

GO تهيه شد.

مقدار معینی از تعلیقهٔ GO–TiO<sub>2</sub>-GO به مدت ۵ دقیقه در آب مقطر تحت امواج فراصوت قرار گرفت و تعلیقه در مخزن مخلوط کن سیمان ریخته شد. فرآیند مخلوط کردن در سرعت ۲۰۰۰rpm شروع و مقدار لازم پودر سیمان به تعلیقه در مدت ۷۵ ثانیه اضافه شد و همزدن به مدت ۵ دقیقه ادامه یافت. خمیر سیمان تولید شده در قالبهای از پیش ساخته شده ریخته و یک روز برای خشک شدن نمونه ها در نظر گرفته شد. سپس نمونه ها در بازه های زمانی ۷، ۱۶ و ۲۸ روز در دمای  $O^{\circ}$  0 ± ۲۰ عمل آوری شده و پس از آن، نمونه ها از قالب تخلیه شدند.

جدول (۲) نسبت اختلاط برای ساخت نمونههای مختلف کامپوزیت خمیر سیمانی را نشان می دهد. نسبت آب به سیمان برای تمام نمونهها ۲۸۸، بود. مقدار اکسید گرافن در تمام نمونهها ثابت و برابر با ۲۰٬۰ درصد وزنی مقدار سیمان بود. مقدار TiO<sub>2</sub> به ترتیب صفر، ۲۰٬۵ ا و ۱٫۵ درصد وزنی سیمان انتخاب شد. یک نمونه شاهد (نمونه با کد C) فاقد هر گونه تقویت کننده گرافن و تیتانیا نیز برای مقایسه ساخته شد.

**جدول ۲**. طرح اختلاط نمونههای کامپوزیت پایه سیمان.

TiO <sub>2</sub> to	GO to	Water to	Sample
cement	cement	cement	code
weight ratio	weight ratio	weight ratio	coue
0	0	0.38	С
0	0.05	0.38	GT0
0.5	0.05	0.38	GT0.5
1	0.05	0.38	GT1
1.5	0.05	0.38	GT1.5

Table 2. Various cement-based composite samples.

از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل TiO2 از میکروسکوپ الکترونی عبوری (Ti GO و نانوکامپوزیت -TiO2 برای تهیه تصاویر از نانوصفحات GO و نانوکامپوزیت -GO استفاده شد. میکروسکوپ الکترونی عبوری با تفنگ الکترونی گرما-یونی و رشته هگزابوراید لانتانیم با منبع ولتاژ kV الکترونی گرما-یونی و رشته مگزابوراید لانتانیم با منبع ولتاژ kV الکترونی کرما-یونی و رشته مگزابوراید لانتانیم با منبع ولتاژ if kV الکترونی گرما-یونی و رشته مگزابوراید لانتانیم با منبع ولتاژ kV الکترونی گرما-یونی و رشته مگزابوراید لانتانیم با منبع ولتاژ if kV الکترونی روبشی if kV الکترونی دولت (JEOL 7001F FEG مدل SEM) از سطوح شکست نمونههای فشاری کامپوزیت با تفکیکپذیری بالا مجهز به نمونه ایکترونی در ولتاژ ۱۹ کیلو ولت به دست آمد. لازم به

ذکر است به منظور انجام تصویربرداری مناسب و بهبود کیفیت تصویر سطح شکست قبل از تصویربرداری SEM با یک لایه نازک Pt / Pd پوشش داده شد. برای انجام آزمون فشار، از دستگاه STB504 با ظرفیت NN ۵۰ برای اندازه گیری دقیق نیروی فشاری استفاده شد. آزمونهای استحکام فشاری بر اساس روش تجویز شده توسط استاندارد ASTM C109 با نرخ جابهجایی ASTM C109 انجام شد. برای انجام این آزمون، نمونههایی با ابعاد T mm/min اندازه گیری تخلخل نمونههای سنج هلیم مدل PO-R30 برای اندازه گیری تخلخل نمونههای مکعبی (Tm ۵۱×۵۱×۱۰) استفاده شد. پس از ۲۸ روز عمل آوری، نمونهها در دمای C<sup>0</sup> ۱۰۰ خشک شدند. با نفوذ گاز هلیم در داخل منافذ، هوا با هلیم جایگزین و میزان گاز بی اثر اندازه گیری شد. با دانستن چگالی توده و تخلخل واقعی، درصد

### ۳- نتایج و بحث

شکل (۱-a) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از نانوذرات اولیه اکسید تیتانیم با ساختار آناتاز و شکل (۱-d) تصویر TEM از نانوصفحات گرافن اولیه خریداری شده را نشان میدهد. مشاهده میشود که نانوذرات TiO2 بیشتر دارای شکل شبهکروی و اندازه ذره متوسط nm ۳۰-۲۰ هستند. همچنین اکسید گرافن تهیهشده از تعداد صفحات بسیار کمی برخوردار (٤-۳ صفحه کربنی) بوده و صفحات شفاف گرافن با عرض پهن (۳-۳ μm) به خوبی قابل مشاهده است.

در تلفیق این دو ماده به شکلی که در بخش ۲ توضیح داده شد، از شیوه جذب الکترواستاتیک برای اتصال نانوذرات TiO<sub>2</sub> روی صفحات گرافنی بهره گرفته شد. در این کار، پودر TiO<sub>2</sub> در اسید نیتریک فرآوری شد تا پروتون به صورت گروه عاملی <sup>+</sup>H روی سطح نانوذرات تجمع کرده و آن را به صورت شیمیایی باردار نمایند. از سوی دیگر، کلوئید GO که به صورت شیمیایی تولید می شود، به دلیل تشکیل و وجود گروههای هیدروکسیل (-OH)روی سطح آن، دارای بار منفی ذاتی می باشد. پس ترکیب این دو ماده باردار با بار مخالف تحت چندین ساعت

#### مجله علمي – پژوهشي مهندسي عمران مدرس

دوره بيست و چهارم / شماره ۱ / سال ۱٤٠٣

شكل ۲. (a) تصوير ديجيتال از تعليقهٔ نانوكامپوزيت GO\_-GO. (b) تصوير

TEM از نانوكامپوزيت GO-TiO2.

(a)

همزدن موجب اتصال و جذب آنها به یکدیگر از طریق الکترواستاتیک میشود.

شکل ۱. (a) تصویر TEM از نانوذرات اکسید تیتانیم. (b) تصویر TEM از نانوصفحات اکسید گرافن.



Fig. 1. TEM image of (a) TiO<sub>2</sub> naniparticles and (b) GO nanosheets.

شکل (a-۲) کلوئید تهیهشده از هیبرید GO-TiO<sub>2</sub>-GO است که پایداری خوبی را تا ساعتها پس از تولید از خود نشان داد. تصویر TEM از ذرات نانوکامپوزیت GO-TiO<sub>2</sub> در شکل (۲-(b) مشاهده می شود که به تله افتادن ذرات اکسید تیتانیم در تور گرافنی به خوبی نشان داده شده است.



**Fig. 2.** (a) Digital image of TiO<sub>2</sub>-GO suspension. (b) TEM image of TiO<sub>2</sub>-GO nanocomposite.

Graphene Nanosheets

200 nm

همان طور که در بخش روش تحقیق توضیح داده شد، نمونه های مختلف سیمانی با ترکیب مندرج در جدول (۲) ساخته شدند و در سنین ۷، ۱۶ و ۲۸ روز هیدار ته شده و خواص مختلف آنها مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل (۳) منحنی های تنش – کرنش حاصل از آزمون فشار برای نمونه های حاوی درصدهای مختلف تقویت کننده در سن ۲۸ روز (به

بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی خمیر سیمان تقویت شده با ...

عنوان نمونه) را نشان می دهد. مدول الاستیک منحنی های تنش- کرنش تحت فشار با محاسبه شیب قسمت خطی آنها استخراج شد. همان طور که مشاهده می شود با افزایش درصد وزنی نانوذرات اکسید تیتانیم تغییر قابل توجهی در مدول الاستیک منحنی ها ایجاد نشده و مدول الاستیک برای تمام نمونه ها در محدوده GPa ۲۹ بدون تغییر مانده است.

**شکل ۳.** منحنی تنش – کرنش حاصل از آزمون فشار برای نمونههای مختلف پس از ۲۸ روز هیدراتاسیون.



Fig. 3. Compressive stress-strain curves of different samples at 28 days of hydration.

بیشترین نقطه تنش در نمودار مربوط به آزمون فشار برای نمونههای سیمانی (بر خلاف مواد فلزی) با شکسته شدن (و خرد شدن) نمونهها همراه است، البته تکههای خرد شده نیز همچنان زیر بار فشاری به تحمل بارگذاری ادامه میدهند و نمودار به صورت نزولی ادامه مییابد. پس کرنش در نقطه تنش حداکثر را به عنوان کرنش شکست معرفی میکنیم. مقادیر کرنش شکست در نمودار تنش – کرنش به ترتیب < GT1 کرنش شکست در نمودار تنش – کرنش به ترتیب د است که با نزدیک شدن به درصد بهینه نانوذرات اکسید تیتانیم در که با نزدیک شدن به درصد بهینه نانوذرات اکسید تیتانیم در برای نمونه غیرکامپوزیتی (C)، یک نزول شدید پس از نقطه پیک منحنی دیده میشود که نشان دهنده شکنندگی (تردی) نسبت به سایر نمونهها بسیار بارز و روشن است. با محاسبه سطح زیر منحنی تنش – کرنش تا نقطه پیک نمودار (شکست)،

چقرمگی نمونه ها محاسبه می شود. وجود نانو کامپوزیت –TiO<sub>2</sub> در نمونه CTI چقرمگی خمیر سیمان (نمونه C) را تا حدود ۱۰۵ درصد افزایش داده است. بنابراین می توان نتیجه گرفت شکل پذیری خمیر سیمان با افزودن تقویت کننده هیبریدی بهبود پیدا کرده است.

شکل (٤) تغییرات استحکام فشاری نمونههای حاوی مقادیر مختلف افزودنی را در سنین ۷، ۱٤ و ۲۸ روز نشان میدهد. مشاهده میشود که همه نمونهها با افزایش سن هیدراتاسیون از ۷ تا ۲۸ روز با افزایش استحکام فشاری مواجه بودند که این امر به تکمیل واکنش،های هیدراتاسیون و تولید کاملتر محصولات این واکنشها و شکلیافتگی بیشتر ساختار سیمان مىباشد. همچنين، مشخص است كه با افزايش مقدار نانوذرات اکسید تیتانیم تا ۱ درصد وزنی استحکام فشاری افزایش یافت که به علت پرکنندگی و افزایش شتاب هیدراتاسیون سیمان اتفاق افتاد ولی با افزایش درصد وزنی از ۱ تا ۱٫۵ شاهد کاهش استحكام فشارى هستيم كه مىتوان نتيجه گرفت استفاده بيش از حد از نانوذرات اکسید تیتانیم در کنار نانوصفحات اکسید گرافن، کلوخهای شدن آنها در خمیر سیمان و کاهش اثرگذاری آنها را در پی خواهد داشت. بنابراین، نمونه GT1 بهترین نمونه از حیث خواص استحکامی بهدست آمد. بیشترین میزان تاثیر تقویت کننده روی استحکام فشاری در سن ۷ روز متعلق به نمونه GT1 حاوی wt.% ه.، اکسید گرافن و Mt.% نانوذرات TiO<sub>2</sub> بود که استحکام فشاری آن (۳۲،۵ MPa) نسبت به نمونه سیمان تقویتنشده (۲۱ MPa برای نمونه C) حدود ٥٥ درصد افزایش نشان داد.

مطابق شکل (٤)، نمونه GTO که حاوی ۰۰، درصد وزنی GO و فاقد نانوذرات TiO2 است، نسبت به نمونه C (نمونه کنترل) افزایش محسوسی در استحکام فشاری نشان نداده است (بین ٥ تا ۹ درصد برای سنین مختلف) که این امر ممکن است به علت مقدار بسیار پایین تقویت کننده GO و البته تجمع نانوصفحات گرافنی در کنار یکدیگر (به جای پخش مناسب در زمینه) باشد. اما نمونه GT1 نسبت به نمونه GTO حدود که درصد افزایش استحکام فشاری را در سن ۷ روز نشان داد که دوره بیست و چهارم / شماره ۱ / سال ۱٤۰۳

این امر، اثر مثبت افزودن نانوذرات TiO<sub>2</sub> را به کامپوزیت سیمان– اکسید گرافن را نشان میدهد. همانگونه که گفته شد، نمونه GT1.5 با کاهش استحکام مواجه شد و این امر به کلوخهای شدن بیش از حد تقویت کننده در این درصد وزنی نسبت داده شد.

**شکل ٤**. استحکام فشاری خمیر سیمان حاوی مقادیر مختلف تقویت کننده در سنین مختلف هیدراتاسیون.



**Fig. 4.** Flexural strength of the cement paste containing different amounts of TiO<sub>2</sub>-GO nanocomposite at different ages of hydration.

کیفیت پراکندگی و پخش نانومواد در مواد پایه سیمانی به طور مستقیم با اثربخشی آنها در بهبود خواص مکانیکی و دیگر خواص ارتباط دارد [14 و 15]. كلوخهاي شدن احتمالي نانوصفحات اکسید گرافن در خمیر سیمان به علت وجود مقدار زیاد کاتیون های دو ظرفیتی کلسیم است که در ترکیبات CH و C-S-H وجود دارند [16]. مشاهده شد که GO به تنهایی نتوانست اثر قابل توجهی بر رفتار مکانیکی سیمان بگذارد که این امر می تواند از عدم پخش مناسب آن در زمینه سیمانی نشأت گرفته باشد. اما وقتی نانوذرات TiO<sub>2</sub> (با بار مثبت) در كنار GO به تركيب اضافه شدند، موجب افزايش خواص مکانیکی شدند که توزیع بهتر تقویت کننده در زمینه را نوید میدهد. این امر را میتوان به دو دلیل زیر منتسب کرد: ۱-ایجاد «فاصله فضایی» میان نانوصفحات گرافنی: به واسطه نشاندن نانوذرات TiO<sub>2</sub> با اندازه mn ۳۰–۲۰ روی سطح GO یک فاصله فضایی بین این نانوصفحات به صورت فیزیکی ایجاد میشود و نانوذرات اکسید تیتانیم میتوانند از کلوخهای شدن نانوصفحات GO جلوگیری کنند؛ ۲- ایجاد «دافعه الكترواستاتيكي» ميان ذرات تقويتكننده: به واسطه وجود

نانوذرات TiO<sub>2</sub> با بار سطحی مثبت روی نانوصفحات GO، یک دافعه الکترواستاتیک میان آنها و یونهای <sup>+C</sup>a<sup>2+</sup> که به وفور در سیمان وجود دارند، ایجاد میشود.

در كاميوزيتهاي سيماني ارتباط تنگاتنگي ميان كاهش تخلخل و افزایش استحکام مکانیکی وجود دارد [17 و 18]. شکل (٥) میزان تخلخل نمونههای سیمان ساده و سیمان تقویت شده با نانوکامپوزیت حاوی مقادیر مختلف در سن ۲۸ روز را نشان میدهد. همانطور که مشخص است، با افزایش میزان تقویت کننده میزان تخلخل در سیمان خشکشده کاهش یافته است و نمونه GT1 (سيمان تقويتشده با نانوكامپوزيت -GT1 % wt. 0.05 wt.% GO) با نشان دادن تخلخل ۲۹ درصد نسبت به نمونه مرجع با ٤٠ درصد تخلخل، كمترين ميزان تخلخل در بین نمونهها را دارا میباشد. علت این امر پُرکنندگی بالا و افزایش محصولات هیدراتاسیون در اثر افزایش شتاب هیدراتاسیون ناشی از وجود نانوذرات اکسید تیتانیم و اکسید گرافن است. هر چه نمونه با تخلخل کمتری تولید شود، قطعه از صلبیت بالاتری برخوردار بوده و استحکام مکانیکی بیشتری خواهد داشت. مشاهده شد که نمونه GT1 دارای کمترین تخلخل و بیشترین استحکام فشاری بود. همچنین این نمونه کاهش قابل ملاحظهای در میزان تخلخل نسبت به نمونه GTO (نمونه فاقد تیتانیا) در سن ۲۸ روز نشان داد که این امر تاثیر مثبت افزوده شدن نانوذرات تيتانيا بر كم شدن تخلخل و به دنبال آن افزایش استحکام مکانیکی را آشکار میکند. فراتر از درصد بهینه و در مقادیر بیشتر تقویت کننده (نمونه GT1.5)

شکل ۵. میزان تخلخل نمونههای مختلف سیمانی پس از ۲۸ روز



Fig. 5. The porosity of the cement paste containing different samples hydrated for 28 days.

بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی خمیر سیمان تقویت شده با ...

سوزنی شکل است یک فاز مضر محسوب می شود و موجب شکنندگی و کاهش استحکام قطعه سیمانی خواهد شد. وجود این فاز سوزنی شکل با قطر حدود mn ۱۰۰ در زمینه سیمان در شکل (T-d) قابل رویت است. از سوی دیگر، در شکل (T-o و b) ریزساختار نمونه تقویت شده (GT1) را نشان می دهد که ژلهای H-S-d و بلورهای تشکیل شده دارای ساختاری با تراکم زیاد می باشند و در عین حال، بلورهای سوزنی کاهش پیدا کردهاند. این ساختار از تخلخل بسیار کمتری برخوردار است. در واقع، نانو کامپوزیت اکسید تیتانیم اکسید گرافن، به عنوان فاز تقویت کننده در زمینه سیمان، موجب پرکنندگی بهتر حفرهها شده و با افزایش شتاب هیدراتاسیون، ساختاری یکپارچهتر را فراهم آورده است که این ساختار می تواند در برابر انتشار ترک مقاومت بیشتری نشان داده و تقویت خواص تخلخل دوباره افزایش یافت که احتمالا به علت کلوخهای شدن ذرات تقویتکننده بوده است. اثر تقویت کننده نانوساختار بر هیدراتاسیون سیمان و مورفولوژی بلورهای هیدراته توسط SEM مورد بررسی قرار گرفت.

مقطع شکست خمیر سیمان ساده (نمونه C) و نمونه GT1 در سن ۲۸ روز در شکل (٦) نشان داده شده است. بلورهای هیدراتاسیون نمونه سیمانی ساده که معمولا از فازهای CH، -C هیدراتاسیون نمونه سیمانی ساده که معمولا از فازهای CH، -C -A اترینگایت و مونوسولفونات تشکیل میشود، در شکل (T-a و d) مشاهده میشود. بر اساس شکل (T-a)، منافذ و تخلخل زیادی در خمیر سیمان خشکشده وجود دارد و دانههای سیمان از یکدیگر جدا شده و ناپیوستگی زیادی در ساختار مشاهده میشود که این امر تاثیر بسیار منفی روی خواص مکانیکی خمیر سیمان دارد. در بین فازهای موجود در ساختار سیمان، فاز اترینگایت که عموماً دارای مورفولوژی





Fig. 6. FESEM images of fractured surface from (a, b) sample C and (c, d) sample GT1.

7. M. I. Katsnelson, "Graphene: carbon in two dimensions", Materials Today, 10, 20-27, 2007.

8. C. Lin, W. Wei, Y. H. Hu, "Catalytic behavior of graphene oxide for cement hydration process", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 89, 128-133, 2016.

9. L. Tang, J. Liu, N. Wang, L. Ye, "Pre-Study of Graphene-Enhanced Cementitious Materials", Technical Report, Chalmers University of Technology, 2014.

10. Q. Wang, J. Wang, C. Lu, B. Liu, K. Zhang, C. Li, "Influence of graphene oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement", New Carbon Materials, 30, 349-356, 2015.

11. A. Nazari, S. Riahi, S. Riahi, S. F. Shamekhi A. Khademno, "Assessment of the effects of the cement paste composite in presence  $TiO_2$  nanoparticles", Journal of American Science, 6, 43-46, 2016.

12. L. Wang, H. Zhang, Y. Gao, "Effect of  $TiO_2$  nanoparticles on physical and mechanical properties of cement at low temperatures", Advances in Materials Science and Engineering, Article ID 8934689, 2018.

13. S. I. Ghazanlou, M. Jalaly, S. Sadeghzadeh, A. H. Korayem, "High-performance cement containing nanosized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–decorated graphene oxide", 260, 120454, 2020.

14. L. Zhao, X. Guo, C. Ge, Q. Li, L. Guo, X. Shu, et al., "Mechanical behavior and toughening mechanism of polycarboxylate superplasticizer modified graphene oxide reinforced cement composites", Composites Part B: Engineering, 113, 308-316, 2017.

15. X. Li, A. H. Korayem, C. Li, Y. Liu, H. He, J. G. Sanjayan, et al., "Incorporation of graphene oxide and silica fume into cement paste: A study of dispersion and compressive strength", Construction and Building Materials, 123, 327-335, 2016.

16. X. Li, Z. Lu, S. Chuah, W. Li, Y. Liu, W. H. Duan, et al., "Effects of graphene oxide aggregates on hydration degree, sorptivity, and tensile splitting strength of cement paste", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 100, 1-8, 2017.

17. S. Sharma, N. Kothiyal, "Influence of graphene oxide as dispersed phase in cement mortar matrix in defining the crystal patterns of cement hydrates and its effect on mechanical, microstructural and crystallization properties", RSC Advances, 5, 52642-52657, 2015.

18. M. E. Abrishami, V. Zahabi, "Reinforcing graphene oxide/cement composite with  $NH_2$  functionalizing group", Bulletin of Materials Science, 39, 1073-1078, 2016. 19. T. M. Fayyad, J. M. Lees, "Experimental investigation of crack propagation and crack branching in lightly reinforced concrete beams using digital image correlation", Engineering Fracture Mechanics, 182, 487-505, 2017.

20. J. Beaudoin, P. Gu, R. Myers, "Flexural strength of cement paste composites containing micron and submicron nickel particulates", Cement and concrete research, 27, 23-27, 1997.

#### ٥- نتيجه گيري

تقويت كننده نانوكاميوزيتي TiO<sub>2</sub>-GO به صورت موفقيت آميز با روش خودآرایی الکترواستاتیک تهیه شد. از این ماده نانوساختار براي تقويت خواص مكانيكي زمينه سيماني بهره برده شد. نمونههای سیمانی حاوی مقدار ثابتی اکسید گرافن بودند (۰،۰۰ درصد وزنی)، اما مقدار اکسید تیتانیم متغیر بود (۰، ۰،۵ ، ۱ و ۱،۵ درصد وزنی). ارزیابی استحکام فشاری نمونهها نشان داد که مدول یانگ تاثیر قابل توجهی از افزودن تقويت كنندة نانوساختار نيذيرفت. استحكام فشارى نمونهها تا ۱ درصد وزنی TiO<sub>2</sub> افزایش یافت و سیس دچار کاهش شد. از این رو نمونه GT1 که دارای wt.% GO ه.٬۰۰ ۲iO<sub>2</sub>–۰٬۰۰ این به عنوان تقویت کننده بود، بهترین نمونه از حیث خواص مكانيكي تشخيص داده شد. همين نمونه كمترين ميزان تخلخل را در آنالیز تخلخل سنجی گازی نشان داد. تصاویر میکروسکویی از سطح شکست نمونه تقویتشده نشان داد که علاوه بر پُرکنندگی مناسب تقویت کننده در حفرهها و روزنههای زمینه، ساختار سیمان تقویت شده به یکیارچگی بسیار بیشتری دست یافت و این امر شرایط برای تعویق در انتشار ترک و استحکام بالاتر نمونه را به دنبال داشت.

## مراجع

1. T. Mendes, D. Hotza, and W. Repette, "Nanoparticles in cement based materials: a review", Reviews on Advanced Materials Science, 40, 89-96, 2015.

2. S. Maheswaran, B. Bhuvaneshwari, G. Palani, R. Nagesh, S. Kalaiselvam, "An overview on the influence of nano silica in concrete and a research initiative", Research Journal of Recent Sciences, 2, 17-24, 2013.

3. A. Romani, "Graphene oxide as a cement reinforcing additive, preliminary study", MSC Thesis, Politecnico Di Milano, 2015.

4. G. Bastos, F. Patiño-Barbeito, F. Patiño-Cambeiro, J. Armesto, "Nano-Inclusions Applied in Cement-Matrix Composites: A Review", Materials, 9, 1015, 2016.

5. Z. Metaxa, M. Konsta-Gdoutos, S. Shah, "Carbon nanofiber-reinforced cement-based materials", Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, 114-118, 2010.

6. M. J. Hanus, A. T. Harris, "Nanotechnology innovations for the construction industry", Progress in Materials Science, 58, 1056-1102, 2013.

# An investigation into the physical and mechanical properties of cement paste reinforced by TiO<sub>2</sub>–GO nanocomposite

A. Seifollahi<sup>1</sup>, M. Jalaly<sup>1,\*</sup>, A. H. Korayem<sup>2</sup>

1. Department of Nanotechnolohy, School of Advanced Technologies, Iran University of Science and Technology

2. School of Civil Engineering, Iran University of Science and Technology

Email: maisam\_jalaly@iust.ac.ir

#### Abstract

Portland cement is a crucial mineral chemical that is globally produced in large quantities. It has been reported that in 2011, approximately 3.6 billion tons of Portland cement were produced, and its demand continues to grow. However, this industry's expansion has resulted in increased environmental risks. Therefore, it is important to conduct research to enhance the sustainability of this product. The utilization of nanomaterials in cement and concrete materials has received significant attention in recent years. Employing nanotechnology to modify cement-based materials can significantly enhance the efficacy of this inorganic binder. Primarily, nanoparticles possess the capability to fill the porosity within the cement structure and exhibit pozzolanic properties that reinforce concrete. Additionally, the high specific surface area of nanomaterials facilitates increased reactivity at the nanoscale, thereby enhancing cement hydration and subsequently improving its mechanical properties. Despite cement and concrete being known for their strength, they are also inherently brittle, which hinders their mechanical performance. In recent years, various nanomaterials have been utilized to address this weakness due to their high specific surface area and strengthening capability in different matrices, including cement. This study aims to evaluate the impact of incorporating a binary nanocomposite of titanium dioxide nanoparticles and graphene oxide to enhance the mechanical properties of the Portland cement. For hybridization, electrostatic adsorption mechanism was used to connect TiO<sub>2</sub> nanoparticles on graphene sheets and synthesize TiO2-GO nanocomposite. In this work, TiO2 powder was processed in nitric acid to accumulate protons in the form of  $H^+$  functional group on the surface of nanoparticles and make it positively charged. On the other hand, chemically produced GO suspension has an intrinsic negative charge due to the formation and presence of hydroxyl groups (OH<sup>-</sup>) on its surface. Therefore, the combination of these two charged substances with the opposite charge under several hours of stirring causes them to be connected and attracted to each other through electrostatics. Cement paste with a water-to-cement ratio of 0.38 was prepared and hydrated for different durations (7, 14, and 28 days). Nanostructured reinforcement with a fixed concentration of 0.05 wt.% GO and varying concentrations of 0.5, 1, and 1.5 wt.% TiO<sub>2</sub> were added to the cement. The resulting cement paste samples were analyzed for compressive strength, porosity, and microstructure. The study revealed that the sample containing 1 wt.% TiO<sub>2</sub>-0.05 wt.% GO exhibited the best mechanical behavior, with a 55% higher compressive strength compared to the unreinforced cement sample. Furthermore, this sample had the lowest porosity. Microstructural analyses indicated that the reinforced sample had a reduced porosity, improved hydration acceleration, and enhanced overall integrity of the structure, leading to the significant improvements in its mechanical properties.

Keywords: Cement, Nanocomposite, TiO<sub>2</sub> nanoparticles, Graphene, Mechanical properties