

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

آرمان سیفاللهی تیمورلویی^۱، میثم جلالی^{۱*}، علی اصغر حبیب نژاد کورایم^۲

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 پذیرش: ۱۴۰۲/۰۷/۲۷

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۵/۱۴

چکیده

اگر چه سیمان و بتن به عنوان ماده مستحکم شناخته می‌شوند، اما شکنندگی ذاتی یک نقطه ضعف جدی برای عملکرد مکانیکی آن است. سطح ویژه بالای نانوساختارها و قابلیت استحکام بخشی آنها در زمینه‌های 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 $\text{TiO}_2\text{-GO}$ در این تحقیق از روش خودآرایی الکترواستاتیک تهیه شد. خمیر سیمان با نسبت آب به سیمان ۰/۳۸ آماده شد و در مدت زمان‌های ۷، ۱۴ و ۲۸ روز هیدراته شد. تقویت کننده نانوساختار حاوی مقدار ثابت ۰/۰۵ درصد وزنی GO و مقادیر مختلف ۰/۰۵، ۱ و ۱/۵ درصد وزنی TiO_2 به سیمان اضافه شدند. نمونه‌های مختلف خمیر سیمان تحت بررسی استحکام فشاری، تخلخل سنجی، و ریزساختار سنجی قرار گرفتند. مشخص شد نمونه حاوی تقویت کننده wt.% GO ۰/۰۵ TiO_2 بهترین 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.

واژگان کلیدی: سیمان، نانوکامپوزیت، نانوذرات اکسید تیتانیم، گرافن، خواص مکانیکی

۱- مقدمه

مواجهه 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 ویژه‌ای برخوردار است [1]. بتن یک ماده بسیار ناهمگن است که توسط مخلوطی از پودر سیمان و مجموعه‌ای از ذرات با اندازه‌های مختلف و آب با

سیمان پرتلند از مهم‌ترین محصولات شیمیایی معدنی جهان است. گزارش شده است که از این ماده در سال ۲۰۱۱ حدود ۳/۶ میلیارد تن تولید شده و همچنان با یک تقاضای روبه‌فزونی

خواص ذاتی فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی مختلف تولید می‌شود. 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 عمده در ساخت سازه‌های بتنی بروز ترک و مشکلات برآمده 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 می‌شوند. غیر از موارد فوق، نفوذپذیری گازها از طریق تخلخل و میکروترک‌ها در بتن، که منجر به مشکل خوردگی و مشکل تقویت بتن می‌شود، باعث وخامت 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 می‌تواند 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 می‌توانند واکنش‌پذیری را در مقیاس نانو افزایش دهند که این امر موجب تقویت هیدراتاسیون سیمان و در نتیجه بهبود خواص مکانیکی آن می‌شود [3]. چندین نوع از نانوذرات مختلف از جمله، SiO_2 ، CaCO_3 ، Al_2O_3 ، TiO_2 ، 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 سیمان می‌توان به بهبود عملکرد مکانیکی، افزایش مقاومت خوردگی، کاهش انقباض و نفوذپذیری بتن، و افزایش طول عمر سازه‌های مبتنی بر سیمان اشاره کرد [4].

در میان نانوساختارها، مورفولوژی رشته‌ای و ورقه‌ای اجازه می‌دهد تا آنها به عنوان مواد تقویت‌کننده‌ای که مانع رشد ترک و خوردگی می‌شوند، رفتار کنند. این اثر تقویتی به طور نسبی با نسبت ابعادی و استحکام کششی ماده تقویت‌کننده افزایش می‌یابد [5]. موفق‌ترین نانوذرات در فاز زمینه سیمان را می‌توان بر اساس مواد پایه کربنی و غیرکربنی طبقه‌بندی کرد. بهترین افزودنی‌های غیرکربنی شامل نانوذرات سیلیسی و اکسیدی هستند [6]. نانوذرات اکسیدی قادر به بهبود خواص الکتریکی 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 پیچیده‌ای در سطح مولکولی دیده می‌شود [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 مستحکم‌ترین ماده شناخته شده محسوب می‌شود. استحکام کششی آن تقریباً 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 می‌شود. 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 سیمان می‌شود. این نانوصفحات همچنین خواص بلورینگی سیمان پس از هیدراتاسیون را تحت تاثیر قرار می‌دهند و منجر به ایجاد خمیر سیمانی با افزایش استحکام خمشی و فشاری می‌شود. 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 چشم‌گیری افزایش می‌دهد که دلالت بر افزایش سرعت هیدراتاسیون دارد. همچنین اندازه بلورهای CH که توسط قله‌های XRD اندازه‌گیری شد، نشان داد که اکسید گرافن تشکیل هسته‌ها و رشد بلورهای CH را به طور قابل ملاحظه‌ای

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

۲- روش تحقیق

در این پژوهش سیمان نوع ۲ مطابق با استاندارد ASTM C 150 مورد استفاده قرار گرفت و ترکیب آن با استفاده از روش فلورسانس 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 وزنی).

MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Phase
3.3	3.8	22.4	60.4	Amount
LOI	SO ₃	MnO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
0.5	4.1	0.3	0.6	4.6

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

پودر نانوذرات TiO₂ 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 ۶۰ درصد از شرکت تولیدی دکتر مجللی خریداری شد.

هیبرید TiO₂-GO از طریق روش خودآرایی الکترواستاتیکی تهیه شد. یک گرم پودر تیتانیا به مدت ده دقیقه در ۱۰۰ ml آب مقطر تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس مقداری اسید نیتریک برای جذب H⁺ (یعنی اعطای بار مثبت به سطوح ذرات) به این تعلیق 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 TiO₂ رسوب کنند. این ذرات جمع آوری شده و چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد تا اسید اضافی باقی نماند. مقدار متناسبی از محلول آبی GO با غلظت ۲ mg/ml به تعلیق TiO₂ عامل‌دار شده در حین هم‌زدن مغناطیسی اضافه و مجدد ۴ ساعت هم زده شد. بدین ترتیب تعلیق پایدار نانوذرات TiO₂-

افزایش می‌دهد [8]. در تحقیقی که توسط Tang و همکاران انجام شد [9]، اضافه کردن اکسید گرافن عامل‌دار شده با سیلان به مقدار ۰/۱۵ 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 ۰/۰۵ درصد وزنی GO به خمیر سیمان، ویژگی‌های استحکام خمشی و استحکام فشاری آن به ترتیب به میزان حدود ۴۰ و ۹۰ درصد افزایش یافت [10].

نانوذرات اکسید تیتانیم (TiO₂) 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 nm در 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 Fe₃O₄-GO در سیمان یکی از این موارد است [13]. بنابراین در پژوهش حاضر به عنوان نخستین بار استفاده از ترکیب هیبریدی TiO₂-GO 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 تهیه شد.

مقدار معینی از تعلیق $\text{TiO}_2\text{-GO}$ به مدت ۵ دقیقه در آب مقطر تحت امواج فراصوت قرار گرفت و تعلیق در مخزن مخلوط‌کن سیمان ریخته شد. فرآیند مخلوط‌کردن در سرعت ۲۰۰۰rpm شروع و مقدار لازم پودر سیمان به تعلیق در مدت ۷۵ ثانیه اضافه شد و هم‌زدن به مدت ۵ دقیقه ادامه یافت. خمیر سیمان تولید شده در قالب‌های از پیش ساخته‌شده ریخته و یک روز برای خشک شدن نمونه‌ها در نظر گرفته شد. سپس نمونه‌ها در بازه‌های زمانی ۷، ۱۴ و ۲۸ روز در دمای $25 \pm 5^\circ\text{C}$ عمل‌آوری شده و پس از آن، نمونه‌ها از قالب تخلیه شدند.

جدول (۲) نسبت اختلاط برای ساخت نمونه‌های مختلف کامپوزیت خمیر سیمانی را نشان می‌دهد. نسبت آب به سیمان برای تمام نمونه‌ها ۰/۳۸ بود. مقدار اکسید گرافن در تمام نمونه‌ها ثابت و برابر با ۰/۰۵ درصد وزنی مقدار سیمان بود. مقدار TiO_2 به ترتیب صفر، ۰/۰۵، ۱ و ۱/۵ درصد وزنی سیمان انتخاب شد. یک نمونه شاهد (نمونه با کد C) فاقد هر گونه تقویت‌کننده گرافن و تیتانیا نیز برای مقایسه ساخته شد.

جدول ۲. طرح اختلاط نمونه‌های کامپوزیت پایه سیمان.

TiO ₂ to cement weight ratio	GO to cement weight ratio	Water to cement weight ratio	Sample code
0	0	0.38	C
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 Philips CM20 برای تهیه تصاویر از نانوصفحات GO و نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-GO}$ استفاده شد. میکروسکوپ الکترونی عبوری با تفنگ الکترونی گرما-یونی و رشته هگزابوراید لانتانیم با منبع ولتاژ ۲۰۰ kV استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM، مدل JEOL 7001F FEG) از سطوح شکست نمونه‌های فشاری کامپوزیت با تفکیک‌پذیری بالا مجهز به تفنگ الکترونی در ولتاژ ۱۵ 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 ۵۰ kN برای اندازه‌گیری دقیق نیروی فشاری استفاده شد. آزمون‌های استحکام فشاری بر اساس روش تجویز شده توسط استاندارد ASTM C109 با نرخ جابه‌جایی ۲ mm/min انجام شد. برای انجام این آزمون، نمونه‌هایی با ابعاد $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ ساخته شد. از تخلخل سنج هلیم مدل PO-R30 برای اندازه‌گیری تخلخل نمونه‌های مکعبی ($15 \times 15 \times 15 \text{ mm}^3$) استفاده شد. پس از ۲۸ روز عمل‌آوری، نمونه‌ها در دمای 100°C خشک شدند. با نفوذ گاز هلیم در داخل منافذ، هوا با هلیم جایگزین و میزان گاز بی‌اثر اندازه‌گیری شد. با دانستن چگالی توده و تخلخل واقعی، درصد تخلخل نمونه محاسبه می‌شود.

۳- نتایج و بحث

شکل (۱-ا) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از نانوذرات اولیه اکسید تیتانیم با ساختار آاناتاز و شکل (۱-ب) تصویر TEM از نانوصفحات گرافن اولیه خریداری شده را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که نانوذرات TiO_2 بیشتر دارای شکل شبه‌کروی و اندازه ذره متوسط ۲۰-۳۰ nm هستند. همچنین اکسید گرافن تهیه‌شده از تعداد صفحات بسیار کمی برخوردار (۳-۴ صفحه کربنی) بوده و صفحات شفاف گرافن با عرض پهن ($2\text{-}3 \mu\text{m}$) 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_2 روی صفحات گرافنی بهره گرفته شد. در این کار، پودر TiO_2 در اسید نیتریک فرآوری شد تا پروتون به صورت گروه عاملی H^+ روی سطح نانوذرات تجمع کرده و آن را به صورت مثبت باردار نمایند. از سوی دیگر، کلئید GO که به صورت شیمیایی تولید می‌شود، به دلیل تشکیل وجود گروه‌های هیدروکسیل (OH^-) روی سطح آن، دارای بار منفی ذاتی می‌باشد. پس ترکیب این دو ماده باردار با بار مخالف تحت چندین ساعت

شکل ۲. (a) تصویر دیجیتال از تعلیق نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-GO}$. (b) تصویر TEM از نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-GO}$.

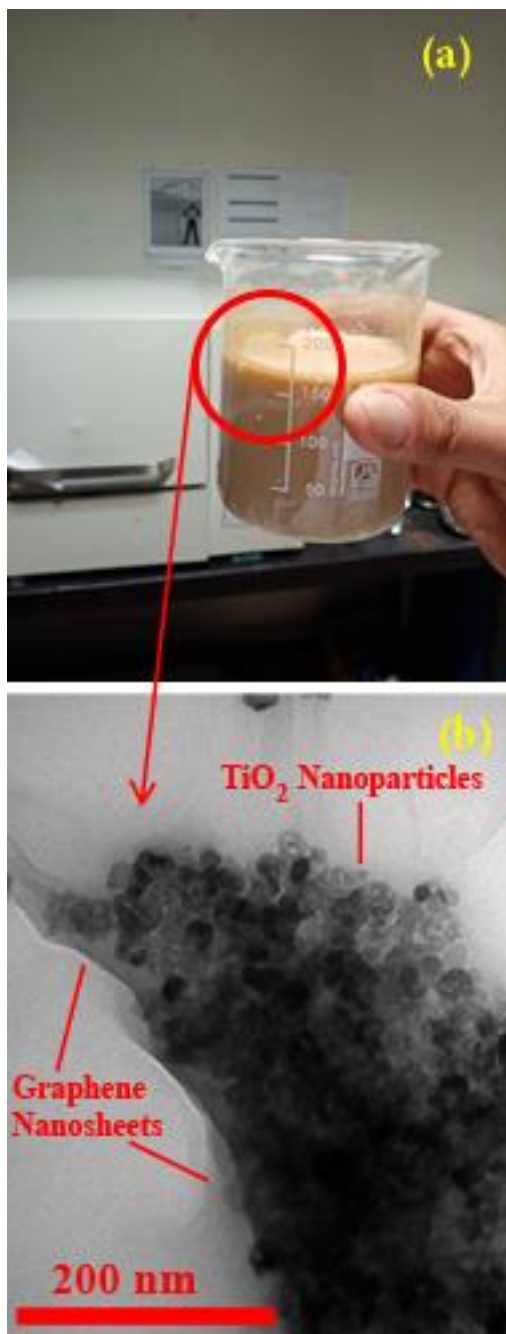


Fig. 2. (a) Digital image of $\text{TiO}_2\text{-GO}$ suspension. (b) TEM image of $\text{TiO}_2\text{-GO}$ nanocomposite.

همان‌طور که در بخش روش تحقیق توضیح داده شد، نمونه‌های مختلف سیمانی با ترکیب مندرج در جدول (۲) ساخته شدند و در سنین ۷، ۱۴ و ۲۸ روز هیدراته شده و خواص مختلف آنها مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل (۳) منحنی‌های تنش-کرنش حاصل از آزمون فشار برای نمونه‌های حاوی درصد‌های مختلف تقویت کننده در سن ۲۸ روز (به

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.

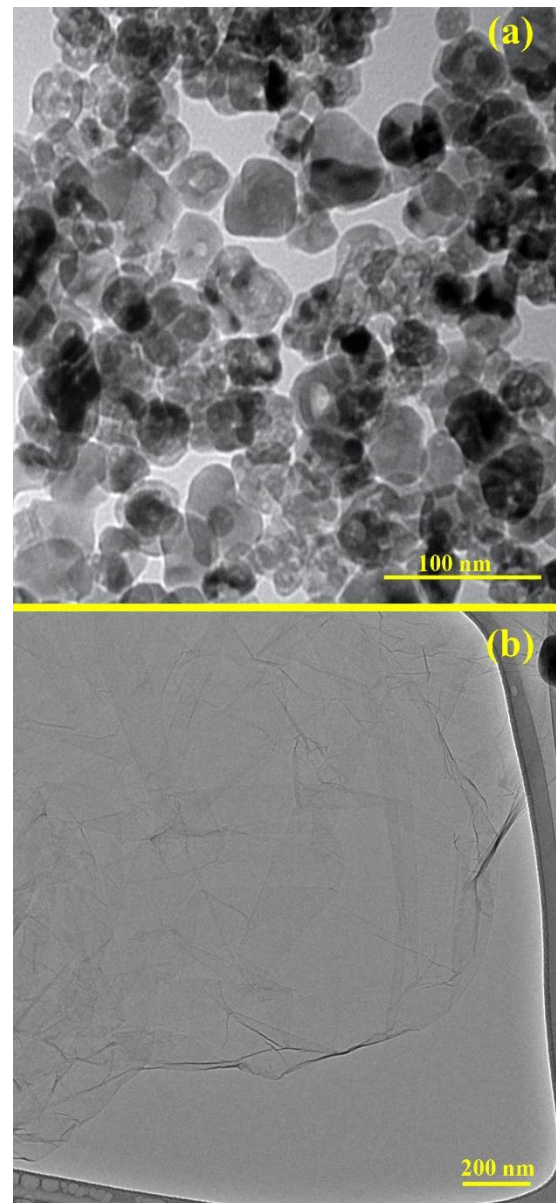


Fig. 1. TEM image of (a) TiO_2 nanoparticles and (b) GO nanosheets.

شکل (۲-ا) کلئوئید تهیه‌شده از هیبرید $\text{TiO}_2\text{-GO}$ است که پایداری خوبی را تا ساعت‌ها پس از تولید از خود نشان داد. تصویر TEM از ذرات نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-GO}$ در شکل (۲-ب) مشاهده می‌شود که به تله افتادن ذرات اکسید تیتانیم در تور گرافنی به خوبی نشان داده شده است.

چقرمگی نمونه‌ها محاسبه می‌شود. وجود نانوکامپوزیت TiO_2 -GO در نمونه GT1 چقرمگی خمیر سیمان (نمونه C) را تا حدود ۱۰۵ درصد افزایش داده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت شکل‌پذیری خمیر سیمان با افزودن تقویت کننده هیبریدی بهبود پیدا کرده است.

شکل (۴) تغییرات استحکام فشاری نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف افزودنی را در سنین ۷، ۱۴ 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 واکنش‌های هیدراتاسیون و تولید کامل‌تر محصولات این واکنش‌ها و شکل‌یافتگی بیشتر ساختار سیمان می‌باشد. همچنین، مشخص است که با افزایش 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 استحکام فشاری هستیم که می‌توان نتیجه گرفت استفاده بیش 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 به دست آمد. بیشترین میزان تاثیر تقویت کننده روی استحکام فشاری در سن ۷ روز متعلق به نمونه GT1 حاوی ۰/۰۵ wt.% اکسید گرافن و ۱ wt.% نانوذرات TiO_2 بود که استحکام فشاری آن (۳۲/۵ MPa) نسبت به نمونه سیمان تقویت نشده (۲۱ MPa برای نمونه C) حدود ۵۵ درصد افزایش نشان داد.

مطابق شکل (۴)، نمونه GT0 که حاوی ۰/۰۵ درصد وزنی GO و فاقد نانوذرات TiO_2 است، نسبت به نمونه C (نمونه کنترل) افزایش محسوسی در استحکام فشاری نشان نداده است (بین ۵ 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 GT0 حدود ۴۵ درصد افزایش استحکام فشاری را در سن ۷ روز نشان داد که

عنوان نمونه) را نشان می‌دهد. مدول الاستیک منحنی‌های تنش- کرنش تحت فشار با محاسبه شیب قسمت خطی آنها استخراج شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش درصد وزنی نانوذرات اکسید تیتانیم تغییر قابل توجهی در مدول الاستیک منحنی‌ها ایجاد نشده و مدول الاستیک برای تمام نمونه‌ها در محدوده ۲۵ GPa بدون تغییر مانده است.

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

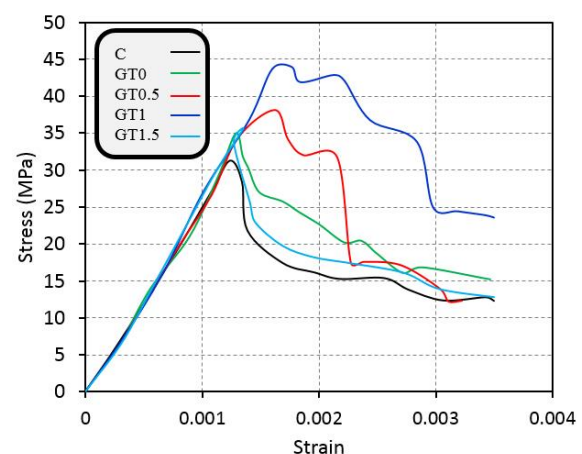


Fig. 3. Compressive stress-strain curves of different samples at 28 days of hydration.

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 $GT1 > GT0.5 > GT0 > C$ دیده می‌شوند و بیانگر آن است که با نزدیک شدن به درصد بهینه نانوذرات اکسید تیتانیم در خمیر سیمان (۱ درصد وزنی)، شکل‌پذیری افزایش یافته است. برای نمونه غیرکامپوزیتی (C)، یک نزول شدید پس از نقطه پیک منحنی دیده می‌شود که نشان دهنده شکنندگی (تردی) زیاد ماده است. با این حال، شکست آهسته‌تر نمونه بهینه GT1 نسبت به سایر نمونه‌ها بسیار بارز و روشن است. با محاسبه سطح زیر منحنی تنش- کرنش تا نقطه پیک نمودار (شکست)،

نانوذرات TiO_2 با بار سطحی مثبت روی نانوصفحات GO، یک دافعه الکترواستاتیک میان آنها و یونهای Ca^{2+} که به وفور در سیمان وجود دارند، ایجاد می‌شود.

در کامپوزیت‌های سیمانی ارتباط تنگاتنگی میان کاهش تخلخل و افزایش استحکام مکانیکی وجود دارد [17 و 18]. شکل (۵) 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 (سیمان تقویت‌شده با نانوکامپوزیت TiO_2 -1 wt.% GO) با نشان دادن تخلخل ۲۹ درصد نسبت به نمونه مرجع با ۴۰ درصد تخلخل، کمترین میزان 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 تیتانیوم 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 GT0 (نمونه فاقد تیتانیا) در سن ۲۸ روز نشان داد که این امر تاثیر مثبت افزوده شدن نانوذرات تیتانیا بر کم 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 هیدراتاسیون.

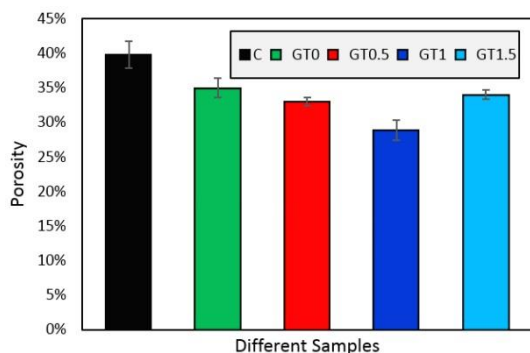


Fig. 5. The porosity of the cement paste containing different samples hydrated for 28 days.

این امر، اثر مثبت افزودن نانوذرات TiO_2 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 ۴. استحکام فشاری خمیر سیمان حاوی مقادیر مختلف تقویت کننده در سنین مختلف هیدراتاسیون.

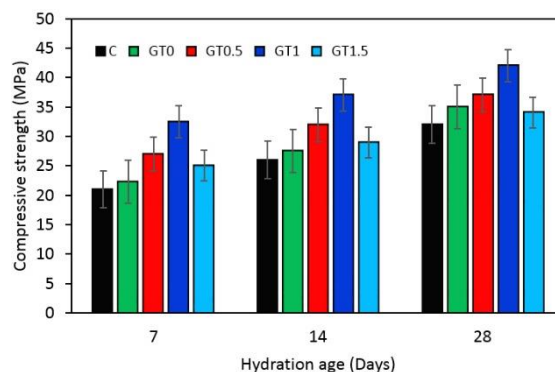


Fig. 4. Flexural strength of the cement paste containing different amounts of TiO_2 -GO nanocomposite at different ages of hydration.

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]. کلوخه‌ای شدن احتمالی نانوصفحات اکسید گرافن در خمیر سیمان به علت وجود مقدار زیاد کاتیون‌های 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 می‌تواند از عدم پخش مناسب آن در زمینه سیمانی نشأت گرفته باشد. اما وقتی نانوذرات TiO_2 (با بار مثبت) در کنار GO به ترکیب اضافه شدند، موجب افزایش 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 نشان دادن نانوذرات TiO_2 با اندازه ۲۰-۳۰ nm روی سطح GO یک فاصله فضایی بین این نانوصفحات به صورت فیزیکی ایجاد می‌شود و نانوذرات اکسید تیتانیوم می‌توانند از کلوخه‌ای شدن نانوصفحات GO جلوگیری کنند؛ ۲- ایجاد «دافعه الکترواستاتیکی» میان ذرات تقویت کننده: به واسطه وجود

سوزنی شکل است یک فاز مضر محسوب می‌شود و موجب شکنندگی و کاهش استحکام قطعه سیمانی خواهد شد. وجود این فاز سوزنی‌شکل با قطر حدود ۱۰۰ nm در زمینه سیمان در شکل (۶-ب) قابل رویت است. از سوی دیگر، در شکل (۶-ج و د) ریزساختار نمونه تقویت‌شده (GT1) را نشان می‌دهد که ژل‌های C-S-H و بلورهای تشکیل‌شده دارای ساختاری با تراکم زیاد می‌باشند و در عین حال، بلورهای سوزنی کاهش پیدا کرده‌اند. این ساختار از تخلخل بسیار کمتری برخوردار است. در واقع، نانوکامپوزیت اکسید تیتانیوم-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 می‌تواند در برابر انتشار ترک مقاومت بیشتری نشان داده و تقویت خواص مکانیکی سیمان را به دنبال داشته باشد [13، 19 و 20].

تخلخل دوباره افزایش یافت که احتمالاً 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 (۶) نشان داده شده است. بلورهای هیدراتاسیون نمونه سیمانی ساده که معمولاً از فازهای C-S-H، اترینگایت و مونوسولفونات تشکیل می‌شود، در شکل (۶-ا و ب) مشاهده می‌شود. بر اساس شکل (۶-ا)، منافذ و تخلخل زیادی در خمیر سیمان خشک‌شده وجود دارد و دانه‌های سیمان از یکدیگر جدا شده و ناپوستگی زیادی در ساختار مشاهده می‌شود که این امر تأثیر بسیار منفی روی خواص مکانیکی خمیر سیمان دارد. در بین فازهای موجود در ساختار سیمان، فاز اترینگایت که عموماً دارای مورفولوژی

شکل ۶. تصویر FESEM از سطح شکست از نمونه C (a,b) و نمونه GT1 (c,d).

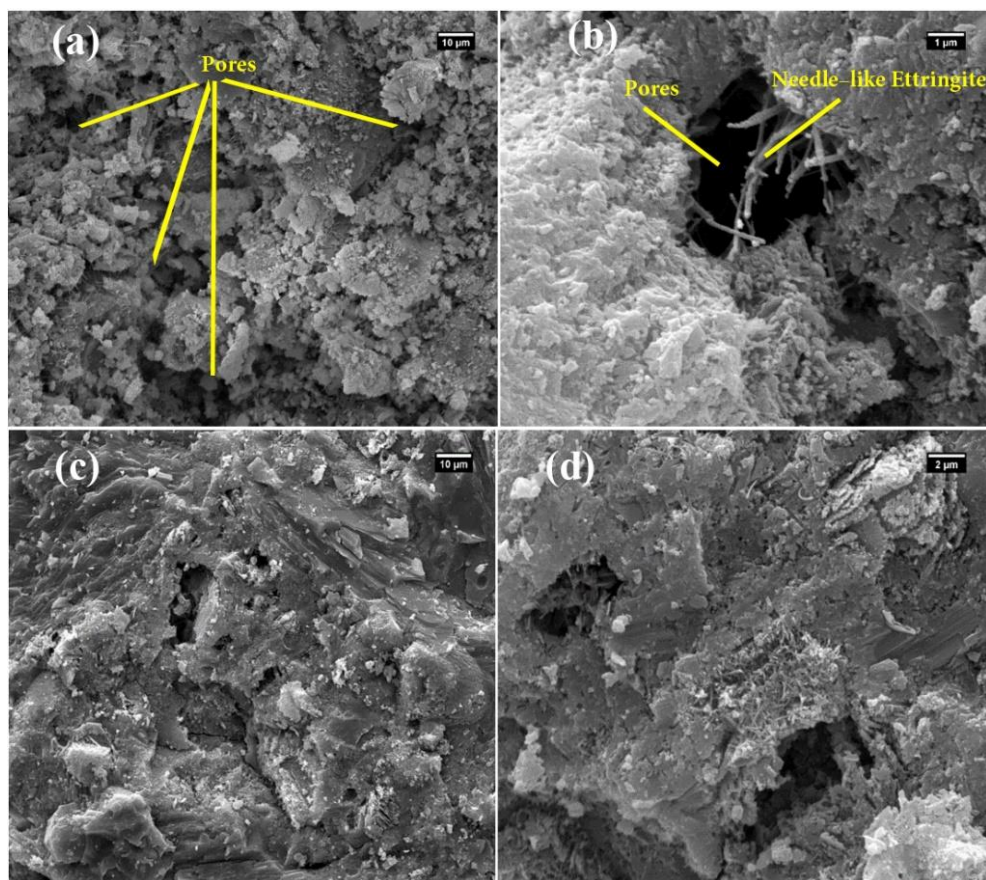


Fig. 6. FESEM images of fractured surface from (a, b) sample C and (c, d) sample GT1.

۵- نتیجه گیری

تقویت کننده نانوکامپوزیتی $\text{TiO}_2\text{-GO}$ به صورت موفقیت آمیز با روش خودآرایی الکترواستاتیک تهیه شد. از این ماده نانوساختار برای تقویت خواص مکانیکی زمینه سیمانی بهره برده شد. نمونه های سیمانی حاوی مقدار ثابتی اکسید گرافن بودند (۰/۰۵ درصد وزنی)، اما مقدار اکسید تیتانیم متغیر بود (۰، ۰/۰۵، ۱ و ۱/۵ درصد وزنی). ارزیابی استحکام فشاری نمونه ها نشان داد که مدول یانگ تاثیر قابل توجهی از افزودن تقویت کننده نانوساختار نپذیرفت. استحکام فشاری نمونه ها تا ۱ درصد وزنی TiO_2 افزایش یافت و سپس دچار کاهش شد. از این رو نمونه GT1 که دارای ۰/۰۵ wt.% GO - ۱ wt.% TiO_2 به عنوان تقویت کننده بود، بهترین نمونه از حیث خواص مکانیکی تشخیص داده شد. همین نمونه کمترین میزان تخلخل را در آنالیز تخلخل سنجی گازی نشان داد. تصاویر میکروسکوپی از سطح شکست نمونه تقویت شده نشان داد که علاوه بر پُرکنندگی مناسب تقویت کننده در حفره ها و روزنه های زمینه، ساختار سیمان تقویت شده به یکپارچگی بسیار بیشتری دست یافت و این امر شرایط برای تعویق در انتشار ترک و استحکام بالاتر نمونه را به دنبال داشت.

مراجع

- M. I. Katsnelson, "Graphene: carbon in two dimensions", *Materials Today*, 10, 20-27, 2007.
- 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.
- L. Tang, J. Liu, N. Wang, L. Ye, "Pre-Study of Graphene-Enhanced Cementitious Materials", Technical Report, Chalmers University of Technology, 2014.
- 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.
- 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.
- 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.
- S. I. Ghazanlou, M. Jalaly, S. Sadeghzadeh, A. H. Korayem, "High-performance cement containing nanosized Fe_3O_4 -decorated graphene oxide", 260, 120454, 2020.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- M. E. Abrishami, V. Zahabi, "Reinforcing graphene oxide/cement composite with NH_2 functionalizing group", *Bulletin of Materials Science*, 39, 1073-1078, 2016.
- 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.
- J. Beaudoin, P. Gu, R. Myers, "Flexural strength of cement paste composites containing micron and sub-micron nickel particulates", *Cement and concrete research*, 27, 23-27, 1997.
- T. Mendes, D. Hotza, and W. Repette, "Nanoparticles in cement based materials: a review", *Reviews on Advanced Materials Science*, 40, 89-96, 2015.
- 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.
- A. Romani, "Graphene oxide as a cement reinforcing additive, preliminary study", *MSC Thesis, Politecnico Di Milano*, 2015.
- G. Bastos, F. Patiño-Barbeito, F. Patiño-Cambeiro, J. Armesto, "Nano-Inclusions Applied in Cement-Matrix Composites: A Review", *Materials*, 9, 1015, 2016.
- 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.
- 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_2 -GO nanocomposite

A. Seifollahi¹, M. Jalaly^{1,*}, A. H. Korayem²

1. Department of Nanotechnology, 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_2 nanoparticles on graphene sheets and synthesize TiO_2 -GO nanocomposite. In this work, TiO_2 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^-) 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_2 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_2 -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_2 nanoparticles, Graphene, Mechanical properties