تحقیقات بتن
سال دوازدهم، شمارهٔ اول
بهار ۹۸
ص ۱۱۸ – ۱۰۹
تاریخ دریافت: ۹۶/۹/۱۲
تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۰/۲۴

تأثیر نانو ذرات گرافن بر روی مشخصات مکانیکی و دوام بتن‌های ساخته شده با سیمان پرتلند

محمدرضا محمدی
محقق، گروه مهندسی عمران، دانشکده عمران، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.
جمال احمدی*
استادیار، گروه مهندسی عمران، دانشکده عمران، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.
سمیه محمدی
استادیار، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست (وابسته به سازمان حفاظت محیط زیست)، کرج، البرز، ایران

چکیده
نانو صفحات گرافن ساختار صفحه‌ای دارند که هیدروفوب بوده و آب به دلیل عدم کشش سطحی گرافن بر روی این صفحات جذب نمی‌شود. استفاده از این مواد به دلیل سطح ویژه بالا و دانسیته پایین در کمترین مقدار می‌تواند تاثیر چشمگیری در خواص بتن داشته باشد بدون آنکه وزن بتن را افزایش دهد. این در حالی است که به دلیل ذات هیدروفوب این ذرات، پراکنش یکنواخت آن در بتن مشکل‌ساز است. در این پژوهش به مطالعه تاثیر استفاده از این نانو ذرات بر روی ویژگی‌های بتن پرداخته شده است. برای این منظور و به دلیل عدم پراکنش مناسب گرافن، ابتدا نانوصفحات گرافن اکسید به روش هامر اصلاح شده از پولک های گرافیتی تهیه و بعد از پراکنش در بتن از طریق حرارت به گرافن احیاء گردیده است. در این پژوهش آزمایشگاهی از طرح های اختلاط بتنی شامل نمونه‌های بتنی با جایگزینی نانو اکسید گرافن در محیط های معمولی و شرایط اتوکلاو شده استفاده شده است. بر اساس نتایج آزمایش XRD پولک های گرافیتی به خوبی با استفاده از روش هامر اصلاح شده به نانوصفحات گرافن اکسید در داخل بتن تبدیل شده است. بر اساس نتایج بدست آمده، اندازه‌گیری خواص مکانیکی بتن، نشان دهنده افزایش و بهبود مشخصات مکانیکی بتن به مقدار قابل توجهی در نمونه‌های حاوی گرافن اکسید در محیط اتوکلاو شده می‌باشد. همچنین استفاده از این مواد موجب کاهش درصد جذب آب بتن شده‌است.

واژه‌های کلیدی: **بتن، گرافن اکسید، گرافن، مقاومت مکانیکی، جذب آب، مقاومت الکتریکی.**

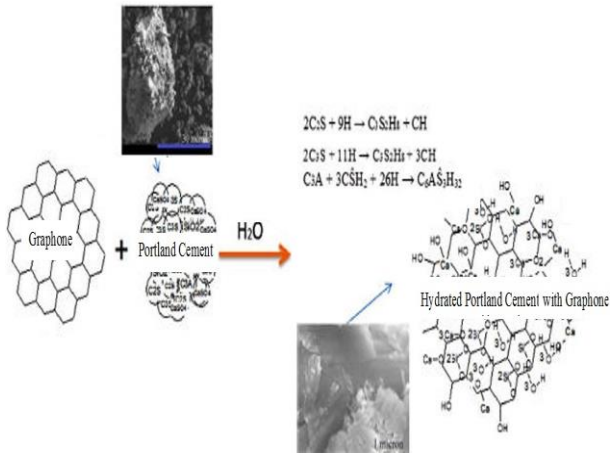
* نویسنده مسئول: j_ahmadi@znu.ac.ir

۱- مقدمه

از زمان ابداع و استفاده از سیمان‌های پرتلند، آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از فرآیند تولید سیمان متناسب با رشد چشمگیر استفاده از این ماده صنعتی افزایش شدیدی یافته‌است. از این‌رو همواره محققین در پی این بوده‌اند تا با افزودن مواد جدید به ترکیب بتن، در میزان مصرف سیمان به عنوان یک محصول استراتژیک صرفه‌جویی کرده و ضمن لحاظ محدودیت‌های اقتصادی و زیست محیطی مقاومت و دوام آن را بهبود بخشند. از جمله موفق‌ترین ابداعات در این زمینه پوزولان‌ها بوده‌اند که به عنوان جایگزین بخشی از سیمان مصرفی در بتن بکار رفته و در کنار تامین صرفه اقتصادی و بهبود عملکرد زیست محیطی، موجب اصلاح و بهبود مشخصات مکانیکی و دوام بتن شده‌اند. برای رسیدن به اهداف فوق تلاش‌های محققین محدود به پوزولان‌ها نشده و طیف وسیعی از مواد و آثارشان بر روی بتن در طی سالیان متمادی مورد ارزیابی قرار گرفته که از آن جمله می‌توان به نانو ذرات اشاره کرد.

تخلخل بتن تأثیر قابل توجهی روی جذب آب در ساختار بتن دارد. نفوذپذیری بالای بتن به مولکول‌ها و یون‌های واکنش‌زا اجازه ورود به درون بتن را داده که در نهایت ممکن است منجر به از بین رفتن پایداری شیمیایی محصولات سیمانی شود. درجه حرارت، مدت زمان عمل‌آوری و رطوبت عوامل کلیدی در ارتباط با شکل‌گیری ساختار شبکه منافذ داخلی بتن می‌باشند. نانو ذرات با اندازه چند نانومتر می‌تواند وارد این ساختار ناهمگن شده و کیفیت اتصالات منافذ به هم و در نتیجه پیوستگی شبکه داخلی منافذ را بطورچشم‌گیری تحت تاثیر قرار دهد [۱]. از عوامل دیگری که می‌تواند دوام بتن را تحت تاثیر منفی قرار دهد، وجود گرادیان دمایی در سطح داخلی و خارجی اعضای بتنی است. وجود گرادیان دمایی بالا به دلیل پایین بودن ضریب انتقال حرارتی بتن منجر به شکل‌گیری تنش‌های کششی در حجم بتن می‌شود که می‌تواند از مقاومت کششی بتن تجاوز کرده و منجر به ایجاد و گسترش ترک‌های حرارتی شود. به حداقل رساندن این گرادیان دمایی در بتن در شرایطی ممکن است که بتن بتواند گرمای تولید شده را (مانند فرآیند هیدراتاسیون) از طریق افزایش هدایت حرارتی منتقل و پخش نماید و موجب کاهش احتمال ترک‌خوردگی حرارتی بتن شود [۲]. در چند سال اخیر، فناوری نوظهور نانو امیدهای بسیاری برای بهبود خواص مواد مختلف در جهان پدیدآورده است. این فناوری خواص مواد با اندازه ذرات در ابعاد زیر ۱۰۰ نانومتر و چگونگی کاربرد آن‌ها را مورد بحث قرار می‌دهد. از آنجایی که بسیاری از ویژگی‌های بتن به عنوان یک ماده متخلخل از ساختارش در ابعاد میکرو و نانو نشأت می‌گیرد، امیدهایی برای استفاده از فناوری نانو در جهت بهبود خواص بتن بوجود آمده است. در این خصوص و با توجه به خواص موادی چون نانو ذرات گرافن می توان انتظار دست‌یابی به نتایج مطلوب را داشت [۳،۴].

اگر چه کربن می‌تواند با پیوند برقرار کردن با چهار اتم یک شبکه سه‌بعدی ایجاد کند، اما وقتی اتم کربن با سه اتم کربن پیوند برقرار می‌کند یک ورقه دوبعدی به نام گرافن ایجاد می‌شود. ورقه‌های گرافن از اتصال اتم‌های کربن در سلول‌های شش‌گوش تشکیل می شود که در آن هر اتم کربن با پیوند کوالانسی به سه اتم دیگر متصل شده است. هر ورق گرافن تنها به اندازه یک اتم ضخامت داشته و به عنوان یک مولکول مجزا در نظر گرفته می‌شود. گرافن ساختاری شبیه نانو لوله‌های کربنی دارد. تنها تفاوت گرافن با این نانو لوله‌ها در مسطح بودن می‌باشد. درحالیکه نانو لوله‌ها به شکل استوانه‌ای می‌باشند [۵،۲]. در زمینه استفاده از نانو گرافن در بتن اخیرا مطالعات محدودی در دنیا صورت گرفته است. از آنجاکه نانو گرافن و آثار آن کاملا شناخته شده نیست، بنابراین اکثر مقالات به بررسی تاثیرات اولیه استفاده از این ماده بر خمیر سیمان هیدراته پرداخته‌اند [۶]. شکل ۱ مورفولوژی کامپوزیت گرافن سیمان پرتلند هیدراته و ساختار نانوکامپوزیت را با استفاده از تصویربرداری SEM نمایش می‌دهد[۵].



شکل ۱- تصویر شماتیک از کامپوزیت گرافن سیمان هیدراته و ساختار نانوکامپوزیت [۵]

یافته‌ها جدید نشان می‌دهد که اختلاط مقادیر بسیار اندک از گرافن (در حد چند دهم درصد) در بتن باعث افزایش مقاومت و خواص هدایت حرارتی خمیر سیمان هیدراته شده و با کاهش پتانسیل ترک خوردگی حرارتی موجب بهبود دوام سازه‌های بتنی (بخصوص قطعات پیش ساخته بتنی با توجه به فرآیند استفاده از گرافن در بتن) می‌گردد [۷،۸،۹].

در این زمینه صداقت و همکاران [۵] بر روی خواص فیزیکی کامپوزیت سیمان و گرافن برای بتن‌های سازه‌ای تحقیقات قابل‌توجهی انجام داده‌اند. در پژوهش انجام شده تلاش بر روی درک تغییرات حرارتی و ریزساختاری در کامپوزیت گرافن-سیمان هیدراته متمرکز شده و نفوذ حرارتی و هدایت الکتریکی این کامپوزیت‌ها با درصدهای مختلف جایگزینی گرافن بجای سیمان اندازه‌گیری شده است. یافته‌های این تحقیق نشان می‌دهد که ترکیب گرافن باعث افزایش ویژگی‌های هدایت حرارتی سیمان هیدراته شده که در نتیجه موجب کاهش پتانسیل ترک‌خوردگی حرارتی بتن در نمونه‌های مورد مطالعه شده است. بر مبنای مطالعات انجام شده در سال ۲۰۰۶ عمق نفوذ آب، ضریب انتشار و عمق نفوذ یون کلرید با ۲/۵ درصد گرافن استفاده شده به میزان ۶۴ درصد، ۷۰ درصد و ۳۱ درصد کاهش یافته است [۹]. مینگ لی چائو و همکاران[1] [۱۰] در سال ۲۰۱۶ تحقیقاتی در ارتباط با تاثیر نانوگرافن بر روی خواص مکانیکی بتن انجام دادند. بر اساس نتایج گزارش شده، بالاترین مقاومت با محتوای ۰/۰۲ درصد از این ماده بود که در آن نتایج مربوط به مقاومت خمشی و فشاری ۲۸ روزه بهبود قابل توجه‌ای داشت. یکی از مشکلات اساسی استفاده از گرافن در بتن هیدروفوب (آب گریز) بودن ذرات گرافن و در نتیجه تمایل به کلوخه شدن آنها می‌باشد. روش‌های مختلفی مانند استفاده از مواد سورفکتانت (فعال سطحی) جهت حل این مشکل به کار گرفته شده است. در این تحقیق ابتدا نانو صفحات گرافن اکسید به روش هامرز اصلاح شده از پولک‌های گرافیتی تهیه و سپس این ذرات هیدروفیل بعد از پراکنش در آب به ساختار بتن اضافه شده و درنهایت از طریق احیای حرارتی به گرافن تبدیل شده‌اند. در ادامه نیز تاثیر استفاده از این مواد بر روی برخی خواص مکانیکی و دوام بتن‌های ساخته شده با سیمان پرتلند مورد مطالعه قرارگرفته است.

۲- هدف و اهمیت تحقیق

با توجه به اهمیت روز افزون استفاده از نانو ذرات در بهبود ویژگی‌های بتن و با توجه به استفاده از نانو ذرات گرافن در بتن در برخی تحقیقات انجام یافته در چند سال اخیر، هدف این پژوهش بررسی تاثیر افزودن نانو صفحات گرافن سنتز حرارتی شده از نانواکسایدگرافن به روش هامرز به ترکیب بتن می‌باشد. بررسی‌های صورت گرفته در این پژوهش بیشتر بر روی اثر استفاده از این نانو ذرات بر روی خواص مکانیکی و نفوذپذیری بتن بوده که برای این منظور در برنامه مطالعات آزمایشگاهی از آزمایش-های تعیین مقاومت فشاری و کششی، نفوذپذیری و جذب آب، مدول الاستیسیته[2] و مقاومت الکتریکی نمونه‌های بتنی بهره گرفته شده است.

۳- مصالح و ساخت نمونه‌ها

سیمان به کار رفته در این پروژه آزمایشگاهی از نوع سیمان پرتلند تیپ ۱ می‌باشد. سنگدانه مصرفی در این پژوهش آزمایشگاهی از نوع ماسه طبیعی شسته و شن شکسته با حداکثر قطر سنگدانه ۲۰ میلیمتر می‌باشد. درصد جذب آب سنگدانه‌های درشت و ریز به ترتیب ۱/۶۱ و ۱/۸۲ درصد بوده و مدول نرمی آنها برابر ۲/۹۵ بوده است.

با توجه به اینکه نانو ذرات گرافن به علت ریزی فوق‌العاده زیاد و سطح ویژه بالا، باعث کاهش قابل توجه کارایی بتن می‌شوند، همچنین بمنظور اطمینان از پخش شدن ذرات در لجن نانو گرافن بایستی از ماده‌ای استفاده شود که در پراکندن ذرات مؤثر باشد. به این منظور از یک فوق روان کننده نسل سومی بر پایه پلی کربوکسیلات استفاده گردیده است. آب مصرفی برای ساخت نمونه‌ها نیز از آب شرب شهری می‌باشد [۱۳].

۳-۱- نانو صفحات گرافن اکسید

گرافن به دلیل خاصیت آبگریزی، پراکنش خوبی در آب نداشته و به صورت کلوخه‌های به هم چسبیده تبدیل می‌شود. لذا با اکسید کردن گرافن و القای گروه‌های عاملی اکسیژن دار قابلیت پراکنش آنرا افزایش داده و سپس با استفاده از احیای حرارتی در داخل بتن گرافن‌اکسید به گرافن تبدیل شده و خاصیت آبگریزی و هدایت الکتریکی آن بازگردانده می‌شود.

[1] Ming Li Chao et al.

[2] Elasticity module

در این پژوهش و برای سنتز گرافن‌اکسید از روش اصلاح شده هامر[1] استفاده شده است. برای این منظور پولک‌های گرافیت به عنوان ماده اولیه تولید گرافن اکسید مورد استفاده قرارگرفته است. در این فرآیند ابتدا گرافیت و اسید سولفوریک غلیظ (با نسبت ها و مقادیر مناسب) در یک بشر ریخته شده و همزده می‌شوند. سپس نیترات سدیم (به مقدار مورد نیاز) به آن اضافه گردیده و پس از یک ساعت هم زدن در حمام آب _ یخ، دمای آن به صفر درجه سانتیگراد کاهش می‌یابد. پس از آن پرمنگنات پتاسیم به تدریج و به مدت ۲ ساعت به آن اضافه شده و بعد از افزودن کامل پرمنگنات پتاسیم مورد نیاز، دمای مخلوط واکنش تا ۳۵ درجه سانتیگراد افزایش داده می‌شود. در گام بعدی این مخلوط به مدت ۲ ساعت در این دما هم زده شده و آب دو بار تقطیر به ظرف واکنش افزوده شده و سپس در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده می‌شود. در نهایت واکنش با اضافه کردن آب دوبار تقطیر و آب اکسیژنه ۳۰٪ به مقدار کافی متوقف می‌گردد. برای تولید گرافن اکسید تک‌لایه، سوسپانسیون[2] حاصل در 35 kHz و به مدت ۳۰ دقیقه التراسونیک[3] می‌گردد. گرافن اکسید تولید شده با محلول 3% HCl در آب، شستشو داده شده و با کمک قیف بوخنر صاف می‌گردد. در مرحله بعد سوسپانسیون حاصل با آب مقطر دوبار تقطیر شستشو داده می‌شود. لازم به ذکر است سوسپانسیون به دست آمده پس از هر بار شستشو، با روش فیلتراسیون صاف گردیده است. در نهایت ماده قهوه‌ای رنگ حاصل به مدت ۲۴ ساعت در آون خلأ با دمای ۴۰ درجه سانتیگراد قرار گرفته و خشک می‌شود [۱۱].

در این پژوهش از روش تهیه گرافن از گرافن اکسید به روش احیای حرارتی در داخل ساختار بتن، استفاده گردیده است. برای این منظور از روش‌های که در آنها از عمل آوری تسریع شده بتن در دما و فشار بالا (اتوکلاو) استفاده می‌شود، بهره گرفته شده است (استاندارد ASTM C 648-98).

۳-۲- ساخت و نگهداری نمونه‌ها

در این پژوهش آزمایشگاهی ۴ طرح اختلاط بتنی مطابق جدول شماره ۱ مورد مطالعه قرار گرفته است. آزمایش‌های مقاومت فشاری، مقاومت کششی به روش دو نیم شدن، مقاومت خمشی و مدول الاستیسته در سنین مختلف بر روی نمونه‌ها انجام یافته و نتایج در ادامه ارائه شده است. طرح اول از جدول ۱ نسبت‌های اختلاط نمونه‌های شاهد را نشان می‌دهد. نمونه‌های ساخته شده از طرح در شرایط عمل‌آوری اتوکلاو[4] شده پس از ساخت قرار می‌گیرند. طرح دوم دارای همان نسبت‌های اختلاط طرح اول بوده با این تفاوت که بجای اتوکلاو نمونه‌ها برای عمل‌آوری در دمای معمولی و در شرایط رطوبتی اشباع نگهداشته شده‌اند. طرح سوم شامل نمونه‌های بتنی با جایگزینی نانو اکسید گرافن به مقدار ۰/۰۵ درصد وزنی جایگزین سیمان بوده و طرح چهارم شامل نمونه‌های بتنی حاوی نانوگرافن به مقدار ۰/۰۵ وزنی جایگزین سیمان در شرایط محیطی اتوکلاو می‌باشد.

جدول شماره ۱- طرح‌های اختلاط و مقادیر نانو اکسید گرافن و گرافن (نسبت‌ها بر اساس کیلوگرم در مترمکعب)

طرح اختلاط	مقدار سیمان	نسبت آب به سیمان	سنگدانه	نانو اکسید گرافن	نانو گرافن
				درصد	درصد
C_1	350	0.5	1850	0	0
C_2	350	0.5	1850	0	0
C_3	349.82	0.5	1850	0.05	0
C_4	349.82	0.5	1850	0	0.05

همانگونه که اشاره شده برای تبدیل نانواکسید گرافن به نانوگرافن در داخل بتن نمونه‌های ساخته شده از طرح اختلاط C_4 تحت عمل‌آوری تحت فشار و دمای بالا (اتوکلاو) قرار گرفته‌اند. برای ایجاد امکان مقایسه، نمونه‌های ساخته شده از طرح C_1 نیز تحت شرایط عمل‌آوری مشابه قرار گرفته‌اند. در مخلوط‌های دارای نانو گرافن اکساید قبل از اختلاط این مواد با سایر اجزای بتن، در دستگاه اولتراسونیک حمامی، به مدت یک ساعت با آب طرح اختلاط ترکیب شده و مقدار بسیار کمی فوق‌روان‌کننده که با باردار کردن ذرات به پخش بهتر آن‌ها کمک می‌کند، به آن افزوده شده و مخلوط حاصل هم خورده تا لجن گرافن به‌دست آید. برای ساخت بتن نیز پس از اختلاط سنگدانه‌ها در داخل مخلوط‌کن بخشی از آب لازم برای طرح اختلاط به آن اضافه

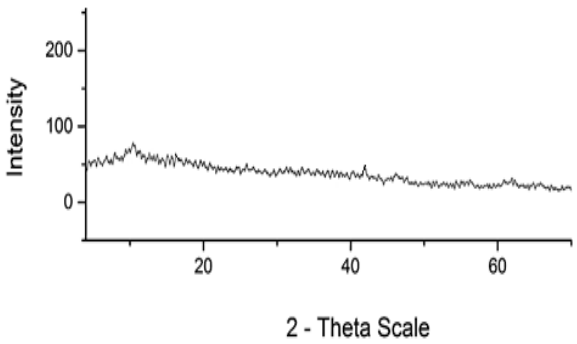
[1] Hummer
[2] Suspension
[3] Ultrasonic
[4] Autoclave

می‌گردد. در همین زمان لجن نانوگرافن‌اکساید آماده شده به همراه سیمان و مابقی آب اختلاط به مخلوط اضافه می‌شود. پس از اطمینان از اختلاط کامل اجزا و رسیدن بتن به اسلامپ مناسب نمونه‌های مورد نظر قالب‌گیری شده است. نمونه‌ها پس از قالب‌گیری برای ۲۴ ساعت در شرایط آزمایشگاه نگهداری شده‌اند. پس از طی این مدت قالب‌ها باز شده و نمونه‌ها پس از ثبت مشخصات به اتاق عمل‌آوری منتقل گردیده‌اند.

٤- بررسی و ارائه نتایج

٤-١- بررسی ویژگی‌های گرافن اکسید سنتز[1] شده

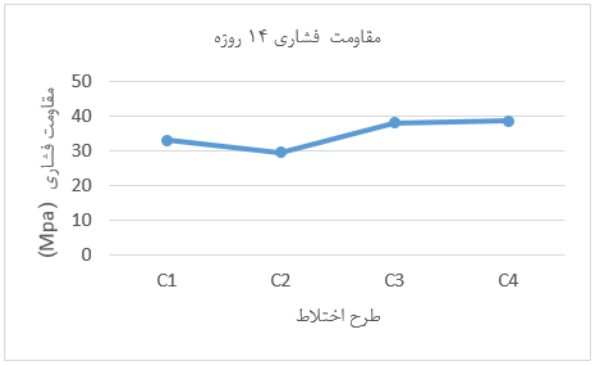
همانطور که در قسمت‌های قبل اشاره شد گرافن در داخل آب تمایل به کلوخه شدن دارد. بنابراین با اکسید کردن گرافن قابلیت پراکنشی آنرا افزایش داده و سپس با احیای حرارتی، گرافن اکسید به گرافن در داخل بتن تبدیل شده و خاصیت آبگریزی و هدایت الکتریکی آن دوباره احیا می‌شود. نتایج آنالیز XRD انجام شده بر روی نمونه‌های حاوی گرافن در شکل ۲ نشان داده شده است. مطابق شکل ۲، پیک مشخصه گرافن اکسید در ۲θ=۱۰/۲۸ ظاهر شده است که نشان دهنده سنتز موفق گرافن اکسید می‌باشد. با استفاده از داده‌های گزارش شده [۵]، گرافن در ۲θ=۲۶/۵ پیک نشان می‌دهد که با اکسید شدن این پیک، به سمت ۲θ پایین‌تر به دلیل ورود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار و افزایش فاصله بین صفحات گرافنی جا به جا می‌شود.



شکل ۲- طیف XRD مربوط به گرافن اکسید سنتز شده

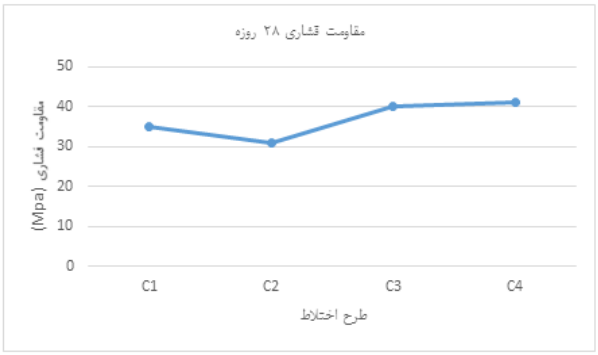
٤-٢- نتایج آزمایش مقاومت فشاری

برای طرح‌های اختلاط ارائه شده در جدول ۱، آزمایش مقاومت فشاری در سنین ۱۴ و ۲۸ روزه انجام گردیده است. نمودار شکل ۳ و ۴ نشان دهنده مقاومت نمونه‌های بتنی در سنین ۱۴ و ۲۸ روز می‌باشد. از نتایج آزمایش مشاهده می‌شود که در سنین آزمایش افزودن نانواکسید گرافن و نانو گرافن هر چند به مقدار بسیار کم به بتن موجب افزایش قابل توجه مقاومت فشاری نمونه‌های بتنی شده است.



شکل ۳- روند کسب مقاومت فشاری نمونه‌های بتنی در سنین ۱۴روزه

مقایسه بین مقاومت نمونه‌های حاکی از بالاتر بودن مقاومت نمونه‌های حاوی نانو گرافن به خصوص در سنین اولیه می‌باشد. این روند با افزایش سن نمونه تغییر قابل‌توجهی نداشته است. همانطور که از تصاویر بالا مشخص است، نمونه حاوی گرافن، که در شرایط اتوکلاو شده قرار گرفته‌اند، نسبت به نمونه حاوی نانو اکسیدگرافن افزایش ۱ تا ۳ درصد داشته و درصورت مقایسه با نمونه بتنی شاهد با عمل‌آوری عادی و شرایط اتوکلاو شده، افزایش ۲۷ تا ۲۹ درصد داشته است.



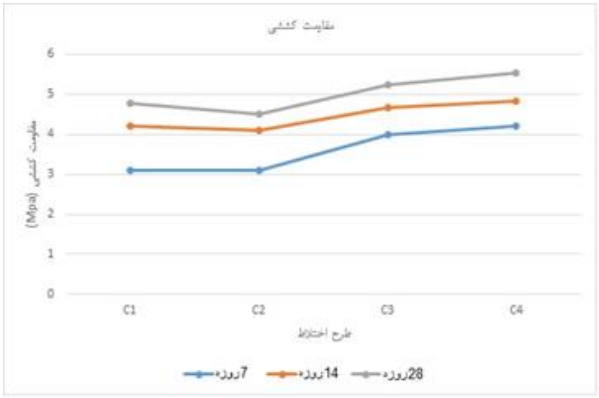
شکل ۴- روند کسب مقاومت فشاری نمونه‌های بتنی در سنین ۲۸ روزه

٤-٣- آزمایش مقاومت کششی

برای طرح‌های مورد مطالعه، آزمایش مقاومت کششی در سنین ۷ و ۱۴ و ۲۸ روزه انجام گردیده است. نمودار شماره ۵ نشان‌دهنده

[1] Synthesis

روند کسب مقاومت نمونه‌های بتنی تا سن ۲۸ روز می‌باشد. از نتایج آزمایش دیده می‌شود که در سن ۷ روزه افزودن نانو اکسید گرافن و نانو گرافن به بتن، بیشترین تاثیر خود را به جا گذاشته و موجب افزایش مقاومت کششی نمونه‌های بتنی شده است. تاثیر آن در سن پایین بخاطر افزایش سرعت هیدراتاسیون و در نتیجه افزایش مقاومت در برابر ترک خوردگی در سنین اولیه بتن می‌باشد.



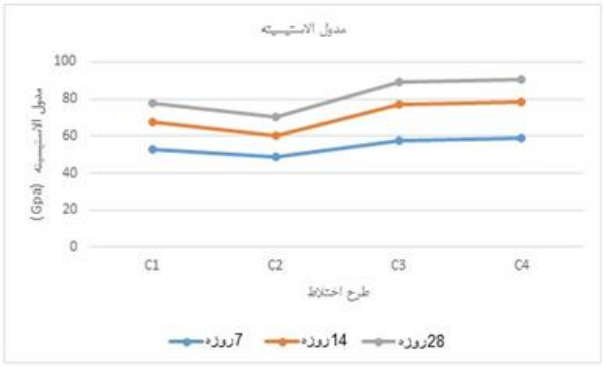
شکل ۵- روند کسب مقاومت کششی نمونه‌های بتنی در سنین ۷ و ۱۴ و ۲۸ روزه

در این بخش نیز همانند مقاومت فشاری افزودن مقادیر بسیار جزئی گرافن و گرافن اکساید موجب بهبود قابل توجه مقاومت کششی شده است. لازم به یادآوری است که در اینجا نیز تاثیر این مواد در کوتاه‌مدت به مراتب بالاتر از اثرگذاری دراز مدت می‌باشد. همانطور که در شکل ۵ مشخص است، نمونه حاوی اکسیدگرافن که در شرایط اتوکلاو قرار گرفته‌اند، نسبت به نمونه حاوی نانواکسیدگرافن در سن ۲۸ روزه افزایش حدودا ۵ درصدی داشته است. مقدار افزایش مقاومت کششی نسبت به نمونه‌های فاقد ذرات نانو نزدیک به ۲۳ درصد می‌باشد. دلیل این افزایش را می‌توان مرتبط با افزایش روند هیدراتاسیون و انتقال حرارت گرافن و اکسیدگرافن و احتمالا شکل‌گیری نانو ورقه‌های گرافن در داخل ریزساختار بتن دانست، که موجب کاهش میکروترک‌های حرارتی شده و با بهبود مشخصات مکانیکی خمیر سیمان هیدراته، در نهایت افزایش مقاومت را موجب می‌شود.

در مجموع و با توجه به اصلاح قابل توجه مقاومت کششی بتن توسط نانو ذرات گرافن، استفاده از این نانو ذرات می‌تواند نوید بخش اصلاح اساسیترین ضعف بتن یعنی مقاومت کششی باشد.

٤-٤- آزمایش مدول الاستیسیته بتن

برمبنای نتایج بدست آمده از آزمایش اندازه‌گیری مدول الاستیسیته دینامیکی در نمونه‌های بتنی مورد مطالعه، مقدار و تغییرات مدول الاستیسیته مورد بررسی قرار گرفته و مقادیر مدول الاستیسیته اندازه‌گیری شده در شکل ۶ ارائه گردیده است.



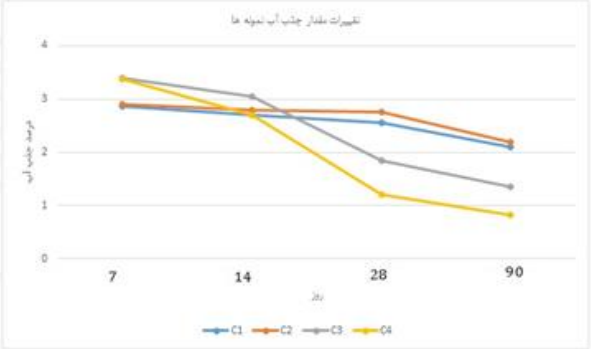
شکل ۶- تغییرات مدول الاستیسیته نمونه‌های بتنی

همانطور که انتظار می‌رود مدول ارتجاعی بتن با افزایش سن بیشتر شده است. با توجه به شکل ۶ ملاحظه می‌شود که در نمونه حاوی نانواکسیدگرافن در سن ۲۸ روزه این کمیت مکانیکی بیشترین افزایش را به مقدار حدودا ۱۵ درصد داشته است. در نمونه‌های حاوی نانوگرافن که در شرایط اتوکلاو نیز قرار داشتند این افزایش در سن ۲۸ روزه به نزدیک به ۱۷ درصد رسیده و اگر با نمونه شاهدی که در شرایط اتوکلاو قرار داشته مقایسه شود در سن ۱۴ روزه بیشترین تاثیر را به میزان حدودا ۲۶ درصد داشته است.

اصولا وجود میکروترکها به ویژه در ناحیه انتقالی دلیل اصلی رفتار غیر خطی بتن و افت مدول الاستیسیته به ویژه در سطح تنش‌های بالا شناخته شده‌اند. این در حالی است که وجود گرافن و گرافن‌اکساید به دلیل کاهش پتانسیل ترک خوردگی حرارتی و همچنین احتمالا با خاصیت مهار موثر ترک‌ها و حفرات مویینه توسط صفحات نانو (تسلیح این نواحی) موجب کاهش قابل‌توجه احتمال ایجاد و گسترش ترک در بتن شده و در نهایت موجب جلوگیری از افت و به بیان دیگر افزایش مدول ارتجاعی و مشخصات مکانیکی بتن می‌شود. با یادآوری این نکته که بسیاری از ویژگی‌های بتن نظیر تغییرات ابعادی متاثر از مدول‌الاستیسیته می‌باشد، می‌توان به اهمیت کاربردی این مواد به ویژه در بتن‌های پیش‌ساخته که امکان ایجاد شرایط عمل‌آوری کنترل شده در آنها میسر می‌باشد، اشاره کرد.

٤-٥- نتایج آزمایش جذب آب

با توجه به نقش حیاتی قابلیت نفوذپذیری بتن به عنوان عامل کلیدی در کنترل نفوذ و تهاجم عوام آسیب رسان به بتن بر روی دوام و پایایی بتن، در این مطالعات بر روی تمامی نمونه‌های ساخته شده آزمایش جذب آب طبق استاندارد BSI1881 در سنین ۷، ۱۴، ۲۸ و ۹۰ روزه انجام شده و نتیجه آن در نمودار شکل ۷ ارائه گردیده است.



شکل ۷- نمودار نتایج آزمایش جذب آب نمونه‌های بتنی در سنین مختلف

در این آزمایش نیز استفاده از نانواکسیدگرافن و نانوگرافن بر کاهش میزان جذب آب نمونه‌های بتنی مؤثر بوده است. با این تفاوت که نانوگرافن اثر بیشتری در کاهش میزان جذب آب در مقایسه با نانواکسیدگرافن داشته است. از آنجا که میزان جذب آب بیشتر مرتبط با حفرات و شبکه منافذ منقطع و سطحی داخل بتن می‌باشد و همانطور که از نمودار ۷ مشخص است، در نمونه‌های حاوی نانواکسیدگرافن، در سنین پایین تاثیر قابل توجه نداشته ولی این روند در سن ۲۸ روزه نمونه‌های بتنی تغییر کرده و باعث کاهش جذب آب تا میزان ۲۸ درصد نسبت به نمونه شاهد شده است که شکل‌گیری نانو صفحات گرافنی و تشکیل ژل سیلیکات به همراه کاهش میکروترک‌های حرارتی را می‌توان دلیل اصلی این پدیده دانست. در نمونه‌های حاوی نانوگرافن که در شرایط اتوکلاو قرار داشتند هم مانند نمونه‌های حاوی نانواکسیدگرافن در سن ۷ روزه تغییرات قابل‌توجهی در درصد جذب آب نمونه‌ها مشاهده نمی‌شود، ولی از آن به بعد روند کاهش جذب آب شروع شده و در سن ۲۸ روزه حدودا ۵۳ درصد نسبت به نمونه شاهد، کاهش جذب مشاهده شده است که تفاوت آن نسبت به نمونه حاوی نانواکسیدگرافن و عملکرد بهتر آن را می‌توان بخاطر حفظ خاصیت آب‌گریزی (هیدروفوب) نانوذرات‌گرافن ترکیبی در داخل بتن همانند خود نانو ذرات گرافن دانست.

٤-٦- آزمایش مقاومت الکتریکی

به علت حرکت یون‌ها در داخل بتن، بتن دارای خاصیت هدایت الکتریکی می‌باشد. مقدار مقاومت الکتریکی بتن بستگی مستقیم به نفوذپذیری بتن و شرایط محیطی بتن (مقدار یون‌های نفوذی و رطوبت بتن) دارد و مسلما هرچه نفوذپذیری بتن بیشتر باشد، یون‌ها به راحتی و با سرعت بیشتری می‌توانند به داخل محیط بتن راه یابند. هرچه سهولت جریان یون‌های نفوذی در داخل شبکه منافذ بتن بیشتر باشد، مقاومت الکتریکی بتن کمتر خواهد بود لذا بتن‌هایی که دارای مقاومت الکتریکی بالایی هستند، در برابر نفوذ یون‌های مهاجم نظیر کلراید و در نتیجه شروع آسیب دیدگی بتن و خوردگی فولاد عملکرد به مراتب بهتری خواهند داشت [۱۲]. بر این مبنا و در این پژوهش، آزمایش مقاومت الکتریکی ۹۰ روزه بر روی نمونه‌های بتنی نمایش داده شده در جدول شماره ۱ انجام گردیده و نتایج آن در نمودار شماره ۸ ارائه گردیده است.

افزودن نانواکسیدگرافن به بتن موجب افزایش مقاومت الکتریکی نمونه‌ها شده است. ولی نمونه حاوی نانوگرافن موجب کاهش قابل‌توجه مقاومت الکتریکی بر طبق انتظار قبلی شده است. همانطور که از نمودار شکل ۸ مشخص است، افزودن نانواکسیدگرافن موجب افزایش حدودا ۷۹ درصدی مقاومت الکتریکی در نمونه‌های حاوی نانواکسیدگرافن هنگام جایگزینی ۰/۰۵ درصدی این مواد با سیمان شده است. ولی نمونه حاوی نانو گرافن به علت رسانا بودن ذرات گرافن موجب کاهش مقاومت الکتریکی بتن شده است.

شکل ۸- نتایج آزمایش مقاومت الکتریکی در سن ۹۰ روز

گرافن ساختار لانه‌زنبوری دارد و به دلیل داشتن الکترون‌های آزاد خاصیت رسانای الکتریکی بالایی از خود نشان می‌دهد. به همین دلیل تا حدود ۳۸ درصد کاهش مقاومت الکتریکی داشته است. ولی با مقایسه مقاومت‌های نمونه‌های حاوی نانو اکسیدگرافن و گرافن، مشاهده می‌شود که این نمونه‌ها عملکردی متضاد و غیر همسو داشته‌اند. به‌هرحال هرچند بهره‌گیری از گرافن موجب کاهش مقاومت در برابر جریان عوامل آسیب‌رسان به داخل بتن شده است ولی از دیگرسو به دلیل کاهش شدید نفوذپذیری به دلیل گسسته‌تر کردن شبکه منافذ داخلی بتن و به دلیل اهمیت بیشتر کاهش نفوذپذیری در قیاس با افزایش هدایت الکتریکی و همینطور ویژگی هیدروفوب بودن گرافن، برآیند استفاده از این مواد در نهایت می‌تواند موجب بهبود عملکرد دوام و افزایش پایایی نمونه‌های بتنی در محیط های مهاجم و آسیب رسان باشد.

۵- جمع بندی

نانو مهندسی شامل تکنیک‌های دست‌کاری ساختار در مقیاس نانومتری به منظور ایجاد نسل جدید و مناسب کامپوزیت‌های سیمانی با رفتار مکانیکی ایده‌آل است و می‌توان بتن با خواص جدید و حتی هوشمند را به وجود آورد. بر این مبنا و در این پژوهش تلاش گردیده است تا با توجه به ویژگی‌های نانو ذرات‌گرافن تاثیر استفاده از این مواد در بتن ساخته شده با سیمان پرتلند بررسی گردد. بر این اساس و بر مبنای نتایج بدست آمده:

- در تمام سنین افزودن نانواکسیدگرافن و نانوگرافن به بتن موجب افزایش مقاومت فشاری نمونه‌های بتنی شده است. همچنین مقایسه بین میزان تاثیر نانواکسیدگرافن و نانوگرافن در مقاومت فشاری نیز حکایت از تاثیر بیشتر نانوگرافن در افزایش مقاومت نسبت به نانواکسیدگرافن دارد.

- از نتایج آزمایش‌ها مشاهده می‌شود که در سن ۷ روزگی افزودن نانواکسیدگرافن و نانوگرافن به بتن، بیشترین تاثیر خود را به جا گذاشته و موجب افزایش مقاومت کششی نمونه‌های بتنی شده است. مقایسه بین مقاومت نمونه‌های طرح حکایت از برتری نسبی استفاده از نانوگرافن در کسب مقاومت کششی به خصوص در سنین پایین دارد. نرخ این روند (افزایش مقاومت) در سنین ۱۴ و ۲۸ کمتر شده است.

- در نمونه‌های حاوی نانواکسیدگرافن در سن ۲۸ روزه مدول الاستیسیته بیشترین افزایش را داشته است. در نمونه‌های حاوی نانوگرافن نیز که در شرایط اتوکلاو قرار داشتند این افزایش در سن ۲۸ روزه قابل‌توجه بوده است.

- در نمونه‌های حاوی نانواکسیدگرافن، در سنین پایین استفاده از این ماده موجب تغییر خاصی در جذب آب ایجاد نکرده است. در حالیکه این روند در سن ۲۸ روز تغییر کرده و باعث کاهش قابل توجه جذب آب نسبت به نمونه‌های شاهد شده است.

- در نمونه‌های حاوی نانو گرافن که در شرایط اتوکلاو قرار داشته‌اند هم مانند نمونه‌های حاوی نانواکسیدگرافن در سن ۷ روزه تغییرات خاصی در درصد جذب آب مشاهده نشده است. ولی از سن ۱۴ روز روند کاهش جذب آب در این نمونه‌ها شروع شده و در سن ۲۸ روز به مقدار قابل‌توجهی مقدار جذب آب نسبت به نمونه شاهد کمتر شده است که تفاوت آن نسبت به نمونه حاوی نانواکسیدگرافن و عملکرد بهتر آن را می‌توان بخاطر خاصیت هیدروفوب بودن آن دانست. در نهایت نیز افزودن نانواکسیدگرافن به بتن موجب افزایش مقاومت الکتریکی نمونه‌ها شده است. این در حالی است که در نمونه‌های حاوی نانو گرافن به علت رسانا بودن ذرات گرافن کاهش مقاومت الکتریکی بتن مشاهده شده است.

-این پژوهش طبق قرارداد شماره ۱۰۸۴۵۴ (مورخ ۱۳۹۵/۱/۱۶ – ۲۰۵۷/پ.م) توسط ستاد ویژه توسعه فناوری نانو انجام و مورد حمایت مالی قرار گرفته است [۵].

٦- مراجع

[1] Cardenas, H. E., "Nanomaterials in Concrete: Advances in Protection, Repair, and Upgrade," DEStech Publications, Inc., Lancaster, 2012.

[2] Meghana, S., Kabra, P., Chakraborty, S., Padmavathy, N., "Understanding the pathway of antibacterial activity of copper oxide nanoparticles " . The Royal Society of Chemistry 2015. RSC Adv.5, 12293–12299, 2015.

[۳]. تقی اسکویی، م – روند تحقیقات در زمینه گرافن - ماهنامه فناوری نانو - سال هشتم اسفند۱۳۸۸- شماره ۱۲، پیاپی۱۴۹.

[4] Du, H., Pang, S.D., "Enhancement of barrier properties of cement mortar with graphene nanoplatelet" Cement and Concrete Reserch, 76, 10–19, 2015.

[5] Sedaghat, A.; Ram, M.K.; Zayed, A.; Kamal, R.; Shanahan, N., "Investigation of physical properties of graphene-cement composite for structural applications", Open Journal of Composits and Materials, 4, 12, 2014.
[6] Horszczaruk, E.; Mijowska, E.; Kalenczuk, R.J.; Aleksandrzak, M.; Mijowska, S., "Nanocomposite of cement/graphene oxide–Impact on hydration kinetics and Young's modulus", Construction and Building Materials, 78, 234–242, 2015.
[7] Shahil K. M. F., and Balandin, A., "Thermal Properties of Graphene and Multilayer Graphene: Applications in Thermal Interface Materials" , Solid State Communica- tions, Vol. 152, No. 15, pp. 1331-1340,2012.
http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2012.04.034.
[8] Chu, K., Li,W., Dong, H., "Role of graphene waviness on the thermal conductivity of graphene composites"Appl. Phys, A-Mater, 111, 221–225, 2013.
[9] H, Li., M, Zhang and J, Ou., "Abrasion Resistance of Con- crete Containing Nano-Particles for Pavement," Wear, Vol. 260, No. 11, 1262-1266, 2006.
[10] Pan, Z., He, L., Qiu, L., Korayem, A.H., Li, G., Zhu, J.W., Collins, F., Li, D., Duan, W.H., Wang, M.C., "Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide–cement composite", Cement and Concrete. Compositse, 58,140-147, 2016.
[11] Park, S., and R. S. Ruoff., "Chemical methods for the production of graphenes", Nature Nanotechnology, 2009.
[12] Ranjbar, N., Mehrali, M., Mehrali, M., Alengaram, U.J., Jumaat, M.Z., "Graphene nanoplatelet-fly ash based geopolymer composites", Cement and Concrete Research, 76, 222–231, 2015.
[۱۳]. محمدی، محمدرضا «تأثیر نانو ذرات گرافن بر روی مشخصات مکانیکی و دوام بتن‌های ساخته شده با سیمان پرتلند» پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه زنجان، ۱۳۹۵.

The Effect of Graphene Nano Particle on the Mechanical and Durability Properties of Portland Cement Concrete

Mohammadreza Mohammadi
M.Sc. Eng. researcher, Civil Engineering Department, Faculty of Engineering, University of Zanjan, Zanjan, Iran.
Jamal Ahmadi *
Assistant Prof, Civil Engineering Department, Faculty of Engineering, University of Zanjan, Zanjan, Iran.
Somayeh Mohammadi
Assistant Prof. Department of environmental engineering, college of environment,karaj, alborz, Iran.

Abstract

Graphene Nano sheets have the planar structure. These nanoparticles are hydrophobia so the water molecules cannot adsorbed on graphene surface due to the absence of surface tension. Low quantity application of these materials due to high value of specific surface and low density can have significant effects on the concrete properties without having any considerable effect of concrete weight. However, because of hydrophobia nature of these nano particles, its uniform dispersion in concrete body is an essentially problem. In this research, it is attempted to study the effects of Graphene Nano sheets on the concrete properties. For this goal and due to non-uniform dispersion of these nanoparticles, graphene oxide nano sheets were first prepared from the nano graphene according to modified Hummer method and then, after uniform dispersion in concrete, graphene is recovered through heat. In this laboratory investigation the graphene oxide nano sheets are used in the concrete mix designs with ordinary and autoclaved curing condition. According to the obtained results from the x-ray analysis, the graphene oxide nano sheets are successfully converted to graphene nano sheets in the concrete by applying modified Hummer synthesizing method. The results show that the mechanical properties of the specimens which contain graphene oxide in the autoclaved curing condition, increases considerable. Also, the usage of these nanoparticles could improve the water absorption properties of concrete specimens.

Keywords: Concrete, Graphene Nano Sheets, Mechanical Properties, Water Absorption, Electrical Resistance.

* Corresponding Author: j_ahmadi@znu.ac.ir