

تأثیر نانو کلونید اکسید گرافن و نانو دی اکسید تیتانیوم بر خواص مکانیکی و نفوذ یون کلراید در بتن

لیلا شهریاری^{۱*}، محمدامین عابدزاده^۲، حسین زارعی^۳

*- استادیار، گروه مهندسی عمران، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران Leila.Shahryari@iau.ac.ir

۲- کارشناس ارشد عمران گرایش مهندسی و مدیریت ساخت، دانشکده‌ی عمران، دانشگاه صنعتی شریف (پردیس کیش)، کیش، ایران
Abedzadeh.mohammadamin@yahoo.com

۳- کارشناس ارشد، گروه مهندسی عمران، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران Hosseinzarei.eng@gmail.com

چکیده

سازه‌های دریایی بتن مسلح که در مناطق ساحلی و خورنده با شند مورد هجوم یون‌های مخرب کلراید قرار می‌گیرند. علاوه بر این، امواج دریا و وزش طوفان‌های ساحلی با وارد آوردن تنش‌های موثر به بتن، موجب بروز خوردگی، ساییدگی، تغییرات متوالی خیس و خشک شدن و همچنین واکنش‌های شیمیایی یون‌های کلراید و سولفات در بتن می‌شوند. یکی از معضلات اصلی سازه‌های بتنی نزدیک به ساحل، نفوذپذیری بالای آن‌ها در برابر رطوبت و آب است که این ویژگی سبب بروز مشکلاتی نظیر خرابی و ترک خوردگی در تمامی بخش‌های بتن می‌شود. به‌ویژه، یون‌های کلراید و سولفات که از مهم‌ترین عوامل خوردگی بتن مسلح به شمار می‌روند، می‌توانند به راحتی به دلیل نفوذپذیری بالا وارد سازه شده و موجب آسیب‌های گسترده گردند. بنابراین باید با اتخاذ روش‌هایی بتوان میزان نفوذپذیری بتن را به حداقل رساند. در این تحقیق با هدف کاهش نفوذپذیری بتن و افزایش دوام آن در برابر نفوذ یون کلراید از ترکیب نانو کلونید اکسید گرافن و نانو دی اکسید تیتانیوم در بتن استفاده شد. آزمایش‌های انجام شده در این تحقیق شامل اسلامپ، مقاومت فشاری در سنین مختلف، میزان جذب آب در بتن سخت شده و دوام بتن در برابر نفوذ یون کلراید به روش RCMT می‌باشد. نتایج این تحقیق نشان داد که استفاده از ترکیب نانو کلونید اکسید گرافن و نانو دی اکسید تیتانیوم تأثیر محسوسی بر روی اسلامپ بتن نداشت. اما افزودن نانو کلونید اکسید گرافن آثار مخربی بر روی واکنش هیدراتاسیون سیمان داشته و میزان مقاومت فشاری بتن را کاهش داد. بطوریکه افزودن ۱/۵٪ نانو کلونید اکسید گرافن مقاومت فشاری ۹۰ روزه بتن را تا ۲۲/۵٪ کاهش داد. در حالیکه این مقدار نانو کلونید اکسید گرافن در بتن تا ۴۷٪ میزان مساحت نفوذ یون کلراید را در بتن کاهش داد.

کلمات کلیدی

نفوذ یون کلراید، روش RCMT، نانو کلونید اکسید گرافن، نانو دی اکسید تیتانیوم، سازه‌های دریایی.

بتن، به عنوان یکی از پرکاربردترین مصالح ساختمانی، نقش مهمی در ساخت سازه‌های دریایی ایفا می‌کند. اما تخریل بالای بتن، چالش‌های متعددی را در برابر دوام و ماندگاری آن به‌ویژه در محیط‌های مهاجم به همراه داشته است [۱]. سازه‌های بتنی دریایی نظیر اسکله‌ها، سازه‌های موج‌شکن، تأسیسات نفت و گاز و پل‌های ساحلی، بخش مهمی از زیربنای اقتصادی و صنعتی مناطق ساحلی و دریایی، به‌ویژه خلیج فارس و دریای عمان را تشکیل می‌دهند. با این حال، محیط‌های دریایی یکی از مهاجم‌ترین و چالش‌برانگیزترین محیط‌ها برای سازه‌های بتنی محسوب می‌شوند. حضور مداوم یون‌های کلراید، سولفات‌ها، دی‌اکسید کربن، سیکل‌های تر و خشک شدن، تغییرات دمایی شدید و رطوبت بالا، باعث تشدید واکنش‌های شیمیایی و تسریع خوردگی فولاد مدفون در بتن می‌گردد [۲]. نفوذ یون‌های کلراید به درون بتن، از اصلی‌ترین عوامل شروع و پیشرفت خوردگی میلگردهاست که منجر به کاهش دوام، ترک خوردگی، کاهش مقاومت، کاهش عمر مفید و افزایش هزینه‌های تعمیر و نگهداری سازه‌ها می‌شود. دوام پایین سازه‌ها در این محیط‌ها هزینه‌های بسیار زیادی را در تعمیر و نگهداری ایجاد کرده و نیازمند نوآوری‌های پیشرفته در ترکیبات بتن است. نفوذ آب و سایر مواد شیمیایی به درون بتن، منجر به فرآیندهای تخریبی ساختار شده و کاهش عمر مفید آن را به دنبال دارد [۳]. در چنین شرایطی، سازه‌های بتنی دچار خوردگی فولاد مدفون، ترک‌های ریز و عمیق، واکنش‌های قلیایی-سیلیسی و کاهش تدریجی مقاومت فشاری می‌شوند که فرسایش سازه و هزینه‌های سنگین تعمیرات را به همراه دارد. در برخی موارد شدت تخریب ناشی از این عوامل چنان قابل توجه است که خسارت‌های حاصل، با آسیب‌های ناشی از جنگ مقایسه می‌شود [۴].

نفوذپذیری بتن یکی از مهم‌ترین عوامل مرتبط با دوام آن به شمار می‌رود. ساختار متخلخل بتن، شامل ترک‌ها، منافذ موئینه و مجراهای داخلی، شرایطی را فراهم می‌آورد که مواد مخرب به راحتی در آن جریان یافته و باعث آسیب دیدن سازه شوند. با توجه به اهمیت کاهش نفوذپذیری در دوام بتن، بررسی عوامل مؤثر بر آن نظیر انتخاب سنگدانه‌های مناسب، میزان نرمی و دانه‌بندی سیمان، نسبت آب به سیمان، عمل‌آوری بتن و ضخامت مناسب کاور بتنی، از اهمیت بالایی برخوردار است [۵]. از سوی دیگر، با رشد صنعتی شدن مناطق ساحلی مانند سواحل جنوبی ایران، افزایش غلظت آلاینده‌ها نظیر دی‌اکسید کربن، شرایط تخریبی بیشتری برای سازه‌های بتنی ایجاد کرده است. این امر، ضرورت یافتن راهکارهایی برای افزایش دوام سازه‌ها را دوجندان می‌کند [۶]. شکل شماره ۱ تخریب بتن ستون اسکله و کاور بتن یک سازه دریایی تحت شرایط خوردنده [۷، ۸].



شکل ۱ تخریب بتن ستون اسکله و کاور بتن یک سازه دریایی تحت شرایط خوردنده [۱، ۲، ۳]

Figure 1 Deterioration of concrete pier columns and concrete cover of a marine structure under corrosive conditions [1,2,3]

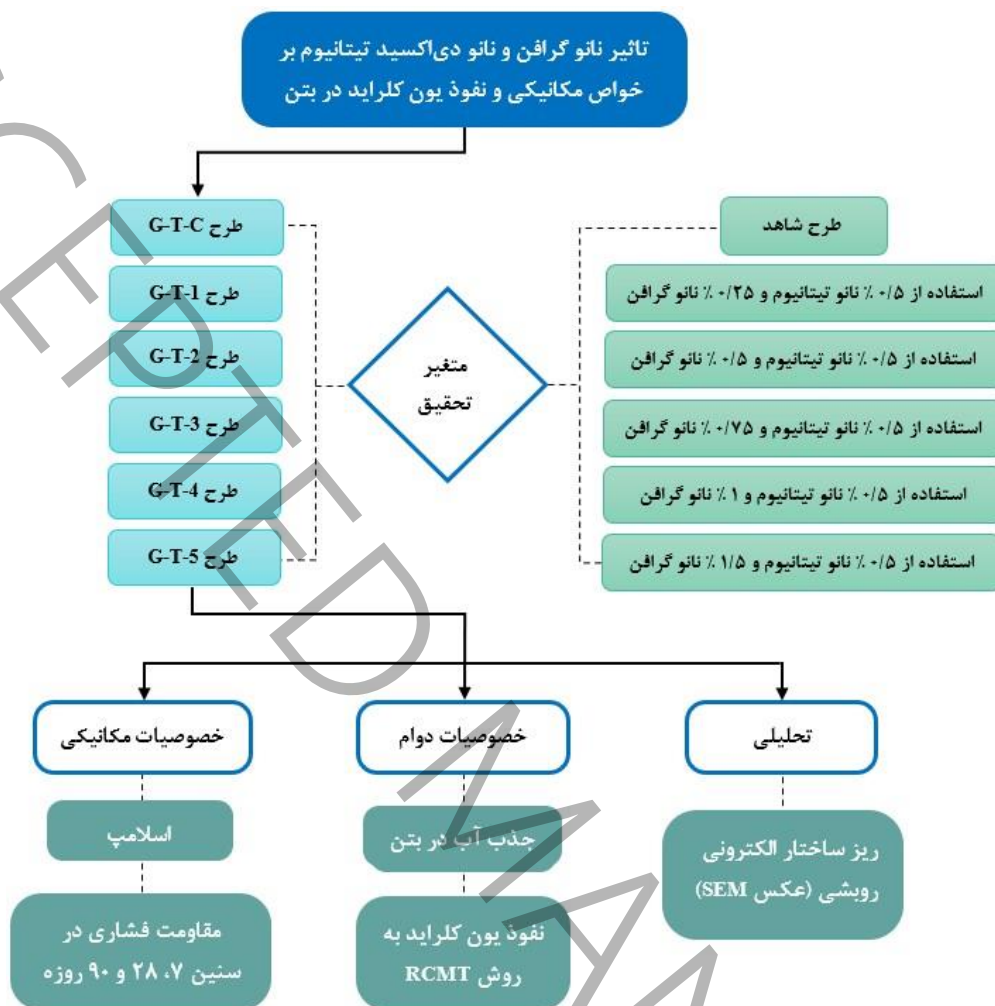
یکی از مهم‌ترین راهکارهای مطرح در سال‌های اخیر برای مقابله با آسیب‌های محیط دریایی، بهبود ساختار داخلی بتن و کاهش نفوذپذیری به کمک فناوری‌های نوین، به‌ویژه فناوری نانو است. نانوذرات با اندازه بسیار کوچک و سطح فعال بالا، توانایی پر کردن منافذ ریز و ترک‌های موئینه در ماتریس سیمان را داشته و به‌واسطه ایجاد ساختار متراکم‌تر، مسیر حرکت مواد مهاجم همچون یون‌های کلراید را مسدود می‌کنند. این ویژگی منجر به کاهش چشمگیر نفوذپذیری و بهبود خواص مکانیکی بتن می‌شود [۹]. از جمله نانوذرات مورد توجه می‌توان به نانو ذرات گرافن و نانو دی‌اکسید تیتانیوم اشاره کرد. نانو ذرات گرافن به دلیل ساختار لایه‌ای و خواص مکانیکی ممتاز خود، افزون بر بهبود مقاومت فشاری و کششی بتن، نقش موثری در کاهش ترک خوردگی و افزایش دوام داراست. نانو دی‌اکسید تیتانیوم

نیز با ایجاد واکنش‌های شیمیایی اصلاح‌کننده و خواص فوتوکاتالیستی، علاوه بر بهبود تراکم، موجب افزایش مقاومت بتن در برابر مواد شیمیایی مخرب می‌شود [۱۰].

مطالعات انجام‌شده نشان می‌دهند که استفاده از نانوذرات مختلف تأثیر قابل توجهی بر خواص مکانیکی، دوام و ریزساختار بتن دارد. لئو و همکاران (۲۰۲۳) نشان دادند که چهار نوع نانو ذره شامل نانو اکسید تیتانیوم، سیلیس، روی و آلومینیوم با مقادیر بهینه و کنترل‌شده می‌توانند خواصی مانند زمان سخت‌شدگی، مقاومت فشاری و فرایند هیدراتاسیون را بهبود دهند، در حالیکه مصرف بیش از حد موجب کاهش سیالیت و کلوخه شدن می‌شود [۱۱]. ونگ‌کیو و همکاران (۲۰۲۲) تأثیر اکسید گرافن را بررسی کردند و دریافتند که افزودن درصد کمی از این ماده باعث افزایش قابل توجه مقاومت مکانیکی می‌گردد [۱۲]. دوو هونجی یانگ و همکاران (۲۰۲۲) گزارش کردند که نانو کلئید اکسید گرافن با مقادیر بهینه می‌تواند مدول الاستیسیته و مقاومت کششی را افزایش دهد، اما مقادیر بیش از حد نتایج معکوسی خواهد داشت [۱۳]. در مطالعات لی جی وای و همکاران (۲۰۲۱)، نانولوله‌های کربنی توانستند رفتار مکانیکی بتن را بهبود بخشند و عملکرد مطلوبی در پراکندگی و کاهش تخلخل داخلی بتن نشان دهند [۱۴]. پن ژو و همکاران (۲۰۲۱) نیز تأیید کردند که اکسید گرافن به میزان کم، باعث افزایش چشمگیر مقاومت فشاری و خمشی بتن شده و فرایند هیدراتاسیون را ارتقا می‌دهد [۱۵]. مطالعات خزایی فیاض جهانی و همکاران (۲۰۲۱) و احسانی و همکاران (۲۰۲۰) نشان دادند که دی‌اکسید تیتانیوم با درصدهای کم باعث بهبود قوام، یکنواختی و خودتمیزشوندگی بتن می‌شود. اما استفاده بیش از اندازه تأثیرات منفی بر استحکام بتن دارد [۱۶، ۱۷]. نظری و همکاران (۲۰۲۰) درصد بهینه‌ای برای دی‌اکسید تیتانیوم در بتن خودتراکم معرفی کردند که باعث افزایش سرعت هیدراتاسیون و مقاومت خمشی در سنن اولیه می‌شود [۱۸]. سالمی و همکاران (۲۰۲۰) گزارش کردند که ترکیب نانو سیلیس و الیاف پلی‌پروپیلن موجب افزایش دوام بتن در برابر چرخه ذوب و انجماد می‌گردد، که نانو سیلیس عملکرد بهتر نشان داد [۱۹]. مطالعات لی و همکاران (۲۰۱۹) نشان داد که دی‌اکسید تیتانیوم در برابر نفوذ آب دریا، تجمع نمک کلرید و سایش مقاومت بتن را بهبود می‌بخشد [۲۰]. سنگیز و همکاران (۲۰۱۹) با بررسی نانو الیاف گرافن، افزایش چشمگیر مقاومت خمشی بتن را تأیید کردند [۲۱]. دوی و همکاران (۲۰۱۹) برای درصدهای مختلف اکسید گرافن در بتن، بهبود مقاومت فشاری و کششی را گزارش کردند [۲۲]. اسماعیلی و همکاران (۲۰۱۸) تأثیر مکانیزم سه‌گانه نانو دی‌اکسید تیتانیوم در ماتریس بتن را بررسی کردند که موجب افزایش مقاومت فشاری و تراکم خمیر سیمان شد [۲۳]. محمدی و همکاران (۲۰۱۸) تأیید کردند که استفاده از نانو کلئید اکسید گرافن و اکسید گرافن مقاومت مکانیکی بتن را بهبود می‌دهد، اما نانو کلئید اکسید گرافن تأثیر بیشتری دارد [۲۴]. سنگلاکپام و همکاران (۲۰۱۷) نیز نشان دادند که استفاده از اکسید گرافن نفوذناپذیری بتن را در برابر حملات سولفاتی و کربنات افزایش می‌دهد [۲۵]. بیرقی و همکاران (۲۰۱۶) دریافتند که افزودن نانو اکسید تیتانیوم و پلی‌پروپیلن مقاومت فشاری بتن ژئوپلیمری را افزایش می‌دهد [۲۶]. به طور کلی، تحقیقات نشان می‌دهند که افزودن نانو اکسید گرافن و سایر نانوذرات در مقادیر بهینه می‌تواند خواص مکانیکی بتن از جمله مقاومت فشاری و خمشی را به طور محسوسی تقویت کند، اما مصرف بیش از حد آن‌ها باعث کاهش عملکرد خواهد شد.

هدف این تحقیق، استفاده از نانو تکنولوژی جهت افزایش دوام و کاهش نفوذپذیری بتن با تأکید بر کاهش نفوذپذیری بتن است. این تحقیق تلاش دارد تا با استفاده از مواد و روش‌های جدید، به کاهش خسارت‌های ناشی از خوردگی، ترک‌خوردگی و عدم مقاومت بتن در برابر شرایط سخت محیطی کمک کند. از اهداف اصلی این تحقیق می‌توان به کاهش نفوذپذیری بتن، افزایش مقاومت مکانیکی و دوام آن برای طراحی سازه‌های مقاوم برای محیط‌های مهاجم اشاره کرد. با توجه به محدودیت‌های موجود در بتن‌های معمولی، بهره‌گیری از فناوری نانو امکان ارتقای خواص بتن و دستیابی به محصولات با عملکرد بهتر و چندان‌منظوره را فراهم می‌کند. یکی از نوآوری‌های این تحقیق، مطالعه مکانیزم تأثیر نانو کلئید اکسید گرافن و نانو دی‌اکسید تیتانیوم بر خواص بتن و ارزیابی تعامل این دو ماده در بهبود نفوذناپذیری و افزایش دوام سازه‌های بتنی است. این ترکیب نوین با هدف کاهش تخلخل، پر کردن منافذ موئینه و خنثی‌سازی عوامل مهاجم از طریق تغییرات در ساختار سیمانی بتن طراحی شده و به عنوان یک راهکار پیشرفته در مقابله با مشکلات دوام سازه‌های بتنی مورد آزمون قرار گرفته است. در نهایت، این تحقیق با بررسی روابط میان عواملی نظیر طراحی مناسب، انتخاب مصالح نانو، و شرایط محیطی خاص، تلاش دارد تا مسیرهایی کاربردی برای کاهش خسارت‌های ناشی از خوردگی و تخریب سازه‌های بتنی ارائه دهد. از مهم‌ترین دستاوردهای این تحقیق، می‌توان به ارائه راهکارهایی نوین برای طراحی سازه‌های آب‌بند و مقاوم در برابر خوردگی اشاره کرد.

که نقش عمده‌ای در کاهش هزینه‌های نگهداری سازه‌ها و توسعه پایدار در صنعت ساختمان خواهند داشت. شکل شماره ۲ فلوجارت روند انجام این تحقیق را نشان می‌دهد.



شکل ۲ فلوجارت مراحل آزمایشگاهی در این تحقیق

Figure 2 Flowchart of laboratory steps in this research

۲- مواد و مصالح

۱-۲ - شن

شن مصرفی جهت ساخت بتن مورد آزمایش در این تحقیق، مخلوط نخودی و بادامی با حداکثر اندازه ۱۹ میلیمتر بود و از معدن دوکوهک استان فارس تهیه گردید. وزن مخصوص ظاهری در حالت اشباع با سطح خشک، ۲۶۳۰ کیلوگرم در هر متر مکعب و میزان جذب آب آن برابر با ۱/۵٪ تعیین گردید. جدول شماره ۱ سایر مشخصات فیزیکی این محصول را نشان می‌دهد.

جدول ۱ مشخصات شن مصرفی مورد استفاده در ساخت بتن

Table 1 Specifications of sand used in concrete production

وزن مخصوص SSD	میزان جذب آب	حداکثر قطر سنگدانه	نوع سنگدانه
kg/m ³	%	mm	شن
۲۶۳۰	۱/۵	۱۹	

۲-۲ - ماسه

ماسه مصرفی جهت ساخت بتن در این تحقیق از معادن موجود در منطقه دوکوهک فارس تهیه گردید. حداکثر اندازه اسمی این ماسه ۰-۴/۷۵ میلیمتر بود و وزن مخصوص ظاهری آن در حالت اشباع با سطح خشک، ۲۶۰۰ کیلوگرم در متر مکعب و مقدار جذب آب ۲/۳٪ و مدول نرمی ۳/۱ تعیین گردید. جدول شماره ۲ سایر مشخصات فیزیکی این محصول را نشان می‌دهد.

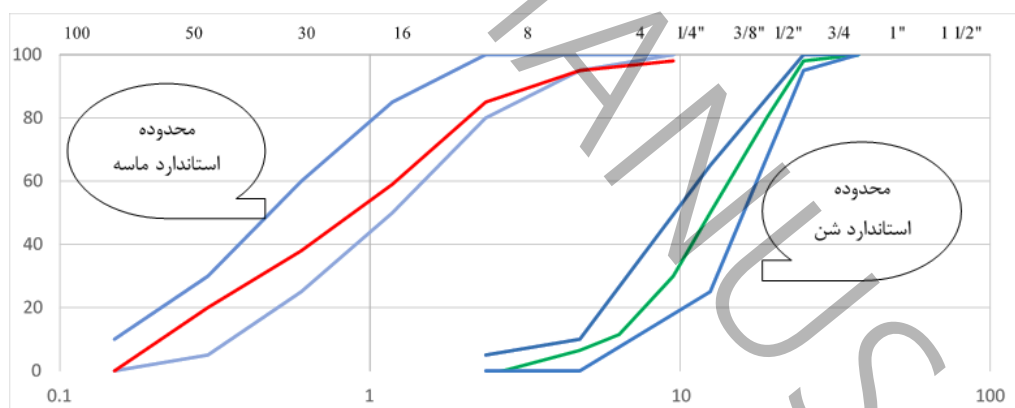
جدول ۲ مشخصات ماسه مصرفی مورد استفاده در ساخت بتن

Table 2 Specifications of sand used in concrete manufacturing

نوع سنگدانه	حداکثر قطر سنگدانه mm	مدول نرمی	وزن مخصوص SSD	جذب آب
			kg/m ³	%
ماسه	۴/۷۵	۳/۱	۲۶۰۰	۲/۳

۳-۲ - دانه بندی

در آزمایش دانه بندی سنگدانه‌ها، مصالح سنگی با ایجاد لرزه توسط الک‌های مختلف شماره‌بندی شده عبور داده می‌شوند و اندازه دانه‌های روی هر الک و مقدار آن مشخص می‌گردد. قابل ذکر است که برای دانه بندی مصالح درشت دانه یا شن از دستگاه یکنواخت کننده دانه استفاده می‌شود. مطابق با استاندارد ASTM-C136 دانه بندی از الک‌های سیمی استاندارد با سوراخ‌های مربعی استفاده گردید که در شکل شماره ۳ نشان داده شده است. با محاسبه مقادیر درصد تجمعی میزان عبور کرده از هر الک که بر اساس شماره‌بندی استاندارد روی یکدیگر قرار گرفته‌اند، می‌توان این مقادیر را با منحنی استاندارد ASTM-C33 مقایسه نمود [۲۰]. در منحنی دانه‌بندی، محور عمودی نمایش دهنده درصد تجمعی عبور داده شده از هر الک و محور افقی بیانگر اندازه یا شماره الک می‌باشد.



شکل ۳ دانه بندی شن و ماسه مورد استفاده جهت ساخت بتن و انطباق آن با محدوده استاندارد ASTM-C33

Figure 3: Sand and gravel grading used to make concrete and its compliance with the ASTM-C33 standard range

۴-۲ - سیمان

سیمان مصرفی در این تحقیق تیپ ۲ فارس می‌باشد. چگالی این سیمان ۳/۱۰ گرم بر سانتیمتر مربع است. ساختار شیمیایی این سیمان در جدول شماره ۵ که منطبق بر شناسه منتشر شده از طرف شرکت سازنده این سیمان می‌باشد ارائه شده است.

جدول ۳ ساختار شیمیایی سیمان مصرفی

Table 3 Chemical structure of cement used

Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	C ₃ S	CaO	SO ₃	MgO
%۳/۹۵	%۴/۷۰	%۲/۹۰	% ۲۲/۶۸	% ۶۰/۴۶	% ۱/۳۵	% ۲/۲۰

۵-۲ - آبروان کننده

استفاده از محصولات روان کننده یا کاهنده آب، به جهت افزایش کیفیت خصوصیات مکانیکی و دستیابی به روانی مطلوب بسیار مرسوم بوده و مورد استفاده قرار می گیرد [۲۷]. در این تحقیق برای ساخت بتن و تامین روانی مدنظر از آبروان کننده بر پایه پلی-کربوکسیلات، استفاده گردید. خصوصیات فیزیکی این ماده مطابق جدول شماره ۴ می باشد.

جدول ۴ خصوصیات فیزیکی ابروان کننده مصرفی

Table 4 Physical properties of the superlubricant used

رنگ	وزن مخصوص	استاندارد	یون کلر	pH	حالت فیزیکی	مقدار جایگزینی
بی رنگ	۱/۱ gr/cm ³	ASTM C1017	کمتر از ۰/۱	۵/۵۸	مایع	۱٪ تا ۳٪ وزن سیمان

۶-۲ - نانو دی اکسید تیتانیوم

نانو مواد به کار رفته در این مطالعه، به صورت اکسید و به شکل پودری می باشد که توسط شرکت آمریکایی Us Research Tinomaterials تولید شده است. این نانو اکسید تیتانیوم دارای خلوص بیش از ۹۹٪ است که دارای فاز آناتاز می باشد و حداکثر اندازه آن یک نانومتر است. بدلیل آنکه نانو دی اکسید تیتانیوم ماده ای آب دوست است و احتمال تشکیل کلوخه را در بتن افزایش می دهد، ابتدا آن را با روان کننده ترکیب و بوسیله همزن با دور تند مخلوط گردید تا ذرات آن با روان کننده حل شده و در ترکیب بتن بطور یکسان و یکنواخت پخش شود. سایر مشخصات فیزیکی این محصول مطابق با جدول شماره ۵ می باشد.

جدول ۵ مشخصات نانو دی اکسید تیتانیوم مورد استفاده در این تحقیق

Table 5: Specifications of titanium oxide nano powder used in this research

فاز	رنگ ظاهری	مساحت سطح ویژه	چگالی	pH	اندازه ذرات	خلوص ماده
		gr/m ²	gr/cm ³		nm	%
آناتاز	سفید	<۲۴۰	۰/۰۶ - ۰/۰۴	۵/۵ - ۶	۱	۹۹



شکل ۴ نانو اکسید تیتانیوم مورد استفاده در این تحقیق
Figure 4 titanium oxide nano powder used in this research

۷-۲ - نانو کلئوئید اکسید گرافن

نانو کلئوئید اکسید گرافن از اتم‌های کربن به صورت ساختار شش ضلعی تشکیل شده است. این ساختار به دلیل امکان تعامل بیشتر اتم‌ها با مولکول‌های اطراف، نسبت سطح به حجم بالا و استحکام کششی فوق العاده، برای ساخت نانوکامپوزیت‌ها بسیار مناسب هستند. نانو کلئوئید اکسید گرافن نیز با ویژگی‌هایی چون مقاومت بالا، هدایت حرارتی عالی، انعطاف پذیری، مدول الاستیسیته بالا و سازگاری با محیط زیست، ماده‌ای ارزشمند محسوب می‌شود. نانو کلئوئید گرافن به طور خاص نماد شیمیایی استاندارد و مشخصی ندارد. زیرا شامل ذرات بسیار ریز گرافن است که در یک محیط مایع معلق هستند [۲۹]. در این تحقیق نانو کلئوئید اکسید گرافن مصرفی از نوع تک لایه و بصورت مایع با غلظت ۵٪ استفاده شد که توسط شرکت دانش بنیان نانو مقیاس برهان / ایران ارائه می‌شود. مشخصات فیزیکی و شیمیایی و تصویر این محصول به ترتیب به شرح جدول و شکل شماره ۶ و ۷ و ۵ می‌باشد.

جدول ۶ مشخصات فیزیکی نانو کلئوئید اکسید گرافن مصرفی

Table 6 Physical characteristics of the graphene oxide nano colloid used

نماد	Graphene
شکل ظاهری	مایع
رنگ	سیاه
خلوص	۵٪
تعداد لایه	۱
هدایت حرارتی	۳۰۰۰ m/k
نام شرکت ارائه دهنده محصول	نوآوران نانو مقیاس برهان / ایران

جدول ۷ ساختار شیمیایی نانو کلئوئید اکسید گرافن مصرفی

Table 7 Chemical structure of the consumed graphene oxide nanocolloid

C	O	S	H	N
٪ ۷۲	٪ ۲۶	٪ ۰/۵	٪ ۰/۹	٪ ۰/۶



شکل ۵ نانو کلونید اکسید گرافن مصرفی بصورت مایع با غلظت ۵٪

Figure 5 Graphene oxide nano colloid used as a liquid with a concentration of 5%.

۳- برنامه آزمایشگاهی

برنامه آزمایشگاهی ساخت بتن در این تحقیق مجموعاً متشکل از ۶ سری طرح مخلوط و ۶۶ آزمون می‌باشد. آزمایشات انجام شده شامل اسلامپ، مقاومت فشاری در سنین مختلف، میزان جذب آب اولیه و نهایی بتن سخت شده (۳۰ دقیقه و ۷۲ ساعت) و اندازه‌گیری میزان نفوذ یون کلراید در بتن به روش RCMT می‌باشد. آزمایش مقاومت فشاری بتن در سنین ۷، ۲۸ و ۹۰ روزه انجام شد و از هر رده طرح مخلوط ۳ آزمون مورد آزمایش قرار گرفت و میانگین نتایج آن بعنوان مقاومت فشاری نهایی در نظر گرفته شد. بدین ترتیب جمعاً ۵۴ آزمون مکعبی ۱۵×۱۵×۱۵ سانتیمتری برای آزمایش مقاومت فشاری، تعداد ۶ آزمون مکعبی ۱۰×۱۰×۱۰ سانتیمتری ۲۸ روزه برای تعیین میزان جذب آب بتن سخت شده، تعداد ۶ آزمون استوانه‌ای برش خورده به قطر ۱۰ و ضخامت ۵ سانتیمتری برای آزمایش دوام در برابر نفوذ یون کلراید به روش RCMT تهیه و ساخته شد. جدول شماره ۸ استاندارد روش انجام آزمایش، تعداد نمونه به تفکیک هر آزمایش، ابعاد و نوع نمونه بتن و شرح آزمایش را نشان می‌دهد.

جدول ۸ شرح آزمایش، نوع و تعداد نمونه و شماره استاندارد آزمایش بکار رفته در این تحقیق

Table 8: Description of the experiment, type and number of samples, and standard test number used in this study

ردیف	شماره استاندارد	تعداد نمونه	ابعاد نمونه (mm)	نوع نمونه	شرح آزمایش
۱	ASTM-C143	-	-	-	اسلامپ
۲	BS-EN-12390-3	۵۴	۱۵۰×۱۵۰×۱۵۰	مکعبی	مقاومت فشاری
۳	ASTM-C642	۶	۱۰۰×۱۰۰×۱۰۰	مکعبی	جذب آب بتن
۴	ASHTO-T357	۶	۱۰۰×۵۰	استوانه‌ای (برش خورده)	نفوذ یون کلراید

در این آزمایش برای ساخت بتن، کلیه سنگ دانه‌ها به حالت مرطوب با سطح خشک (SSD) درآمدند تا آب اضافه‌ای به بتن ندهد و آب بتن تازه را جذب نکند. سپس شن، ماسه و نیمی از آب به داخل میکسر ریخته و به مدت ۶۰ ثانیه مخلوط شدند. پس از آن سیمان و پودر سنگ اضافه و به مدت ۶۰ ثانیه دیگر مخلوط شدند. در انتها نانو دی‌اکسید تیتانیوم با آبر روان کننده مخلوط گردید و به همراه نانو کلونید اکسید گرافن و باقیمانده آب مصرفی به آرامی به مخلوط بتن اضافه گردید و تمامی مصالح به مدت ۳ دقیقه دیگر با یکدیگر

مخلوط شدند. قابل ذکر است که سرعت دوران میکسر بتن ۱۵ دور در دقیقه تنظیم شد و در مجموع مصالح ۵ دقیقه با یکدیگر مخلوط شدند. در پایان، آزمایش اسلامپ و وزن مخصوص بتن تازه برای تمامی طرح‌ها انجام شد. به منظور جلوگیری از چسبندگی بتن به جدار قالب، ابتدا جداره‌های داخلی قالب با یک لایه‌ی نازک روغن معدنی آغشته گردید و سپس بتن در داخل قالب ریخته شد. بدین ترتیب بتن طی سه لایه درون قالب ریخته شد و به هر لایه ۲۵ ضربه دورانی شکل وارد شد تا تراکم لازم بدست آمد. سپس نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند و پس از آن به در موعدهای مقرر در حوضچه آب عمل‌آوری شدند.

۴- طرح مخلوط

مبنای طرح اختلاط بکار گرفته شده برای ساخت بتن در این تحقیق، تجربه آزمایشگاهی و مطالعات پیشین سایر تحقیقات بوده که بر اساس نوع مصالح مورد استفاده اعم از سیمان و سنگدانه بهینه‌یابی شده است [۳-۵]. در این طرح مخلوط عیار سیمان مصرفی در نمونه شاهد ۴۰۰ کیلوگرم در هر متر مکعب مفروض گردید. حداکثر اندازه سنگدانه مورد استفاده ۱۹ میلی‌متر و نسبت آب به سیمان ۰/۴ در نظر گرفته شد. میزان استفاده از آبروان کننده در بتن طبق دستورالعمل شرکت سازنده محصول و روش سعی و خطا آزمایشگاهی، ۱٪ وزنی عیار سیمان مصرفی در بتن تعیین شد. در ادامه جهت افزایش نفوذناپذیری بتن از نانو کلونید اکسید گرافن و نانو دی‌اکسید تیتانیوم استفاده شد. بدین ترتیب ابتدا برای یافتن موثرترین دوز مصرفی نانو دی‌اکسید تیتانیوم در بتن از نسبت‌های ۰/۱٪، ۰/۳٪، ۰/۵٪، ۰/۷٪ و ۱٪ وزنی سیمان در بتن استفاده شد. سپس نمونه‌ها پس از ۷ روز عمل‌آوری تحت آزمایش مقاومت فشاری قرار گرفتند و مشخص گردید که افزودن مقادیر بیش از ۰/۵٪ وزنی سیمان در بتن اثر محسوس و موثری بر روی مقاومت فشاری بتن نیز نخواهد داشت. بنابراین میزان استفاده از نانو دی‌اکسید تیتانیوم در بتن در تمامی طرح مخلوط‌ها نسبت ۰/۵٪ وزنی سیمان بصورت ثابت در نظر گرفته شد. در ادامه برای افزایش نفوذناپذیری بتن از نانو کلونید اکسید گرافن بصورت محلول مایع (با غلظت ۰/۵٪) با آب و روان کننده بتن ترکیب شده و به مخلوط بتن تازه اضافه گردید. دوز مصرفی این ماده به میزان ۰/۲۵٪، ۰/۵٪، ۰/۷۵٪، ۱٪ و ۱/۵٪ وزنی آب طرح مخلوط بتن در نظر گرفته شد که این نسبت‌ها بر اساس سایر مطالعات صورت گرفته در تحقیقات قبلی و توصیه شرکت ارائه دهنده محصول تعیین و انتخاب شده است. جدول شماره ۹ میزان مصالح مصرفی برای طرح مخلوط‌های مورد بررسی در مقیاس یک متر مکعب نشان می‌دهد.

جدول ۹ طرح اختلاط و مقادیر وزنی مصالح برای ساخت هر متر مکعب بتن

Table 9 Mixing plan and weight values of materials for making each cubic meter of concrete

ردیف	نام	سیمان	شن	ماسه	آبر روان کننده	آب	نانو تیتانیوم	نانو کلونید اکسید گرافن
		kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³
۱	G-T-C	۴۰۰	۶۰۰	۱۲۰۰	۴	۱۶۰	۲	۰
۲	G-T-1	۴۰۰	۶۰۰	۱۲۰۰	۴	۱۶۰	۲	۰/۴
۳	G-T-2	۴۰۰	۶۰۰	۱۲۰۰	۴	۱۶۰	۲	۰/۸
۴	G-T-3	۴۰۰	۶۰۰	۱۲۰۰	۴	۱۶۰	۲	۱/۲
۵	G-T-4	۴۰۰	۶۰۰	۱۲۰۰	۴	۱۶۰	۲	۱/۶
۶	G-T-5	۴۰۰	۶۰۰	۱۲۰۰	۴	۱۶۰	۲	۲/۴

۵- یافته‌ها

۱-۵ - اسلامپ

آزمایش اسلامپ جهت مشخص نمودن روانی و شکل‌پذیری بتن تازه در قالب انجام می‌شود. با توجه به آنکه از نانو کلئوید اکسید گرافن بصورت مایع در بتن استفاده شده، انتظار می‌رفت تا میزان اسلامپ طرح GT-4,5 بیشتر از GT-1,2 باشد. از طرفی نتیجه سایر تحقیقات گذشته نشان می‌دهد که استفاده از نانو مواد در بتن، موجب کاهش اسلامپ و روانی می‌شود [۳۰]. اما با توجه به نتایج بدست آمده مشخص شد که استفاده از نانو کلئوید اکسید گرافن به همراه نانو دی اکسید تیتانیوم در صورتی که با روان کننده به خوبی مخلوط شود و نسبت آب به سیمان کنترل شود، تاثیر محسوسی بر روی اسلامپ بتن نخواهند داشت. نتایج این بخش از تحقیق نشان داد که میزان اسلامپ در تمامی طرح مخلوط‌های مورد آزمایش در یک محدوده یکسان قرار دارد. میزان اختلاف اندکی که در نتایج این بخش وجود دارد می‌تواند ناشی از خطای انسانی، دستگاهی و مصالح آزمایشگاهی باشد. جدول شماره ۱۰ نتایج اسلامپ طرح‌ها را نشان می‌دهد.

جدول ۱۰ مقایسه روانی طرح مخلوط‌های مورد مقایسه

Table 10 Comparison of flowability of the compared mixtures

نام طرح بتن	G-T-C	G-T-1	G-T-2	G-T-3	G-T-4	G-T-5
اسلامپ بتن / cm	۷	۶	۶	۷	۷	۶

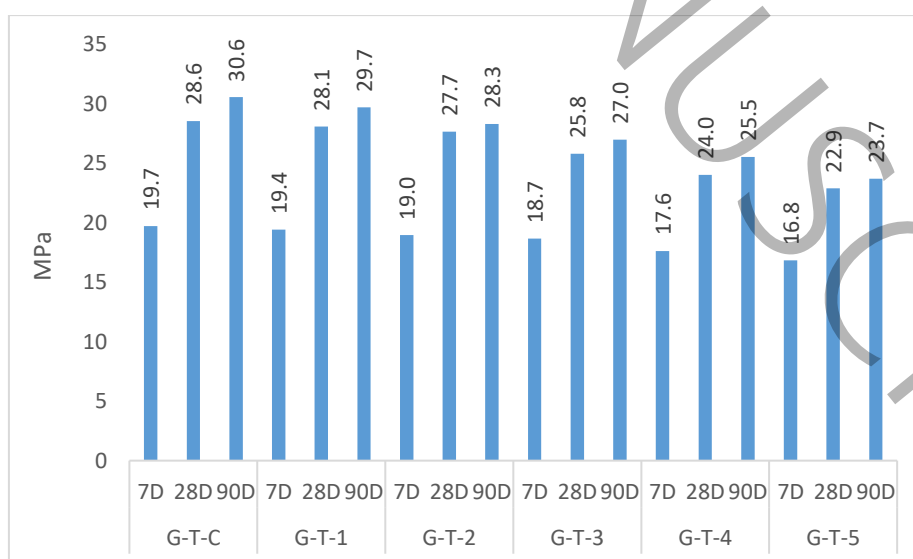
۲-۵ - مقاومت فشاری

پیشینه تحقیق نشان می‌دهد که عمدتاً استفاده از پودر نانو ذرات گرافن در بتن باعث افزایش مقاومت فشاری بتن می‌گردد [۳۱]. با توجه به سختی بالای گرافن و افزایش تراکم ناشی از افزودن نانو مواد در بتن انتظار می‌رفت با افزایش مقدار این ماده، میزان مقاومت فشاری بتن افزایش یابد. اما نتایج بدست آمده در این بخش از تحقیق، فرضیه افزایش مقاومت فشاری با افزودن نانو کلئوید اکسید گرافن در بتن را رد کرد. بنظر می‌رسد استفاده از نانو کلئوید اکسید گرافن مایع در کسب این نتیجه عامل تاثیر گذاری بوده است. در حالیکه در سایر تحقیقات گذشته استفاده از پودر نانو ذرات گرافن را دلیل افزایش مقاومت فشاری بتن گزارش کرده‌اند [۳۲]. لذا می‌توان دریافت که استفاده از نانو کلئوید اکسید گرافن بصورت مایع در بتن بدلیل کاهش سطح مخصوص و کاهش پیوستگی و نیز ایجاد نا همگنی قطعاً در کاهش چسبندگی و اصطکاک بین عناصر بتن در مقایسه با نمونه شاهد نقش مخربی داشته است. از طرفی اندازه ریز ذرات پودر گرافن می‌تواند تراکم بتن را افزایش داده و موجب افزایش مقاومت فشاری بتن گردد. همچنین این احتمال وجود دارد که واکنش نانو کلئوید اکسید گرافن مایع در بتن باعث تخریب کلسیم سیمان شده و محتوای هیدروکسید کلسیم بتن را کاهش دهد. بر این اساس، می‌توان بخشی از کاهش مقاومت فشاری بتن را می‌توان به این واکنش مخرب نسبت داد.

نظر به آنچه از نتایج آزمایش مقاومت فشاری بتن و آهنگ گیرش سیمان در سنین مختلف بدست آمده، مشخص شد که با افزایش میزان نانو کلئوید اکسید گرافن بصورت مایع در بتن، میزان مقاومت فشاری کاهش یافته است. در طرح کنترل مقادیر زیادی از سیلیکات کلسیم هیدراته تشکیل خواهد شد که موجب گیرش مقاومت بتن می‌شود. اما با افزایش مقدار نانو کلئوید اکسید گرافن مایع، میزان سیلیکات کلسیم هیدراته شده کاهش می‌یابد که این مهم در کاهش مقاومت فشاری بتن تاثیر زیادی دارد. جدول و شکل شماره ۱۱ و ۶ میزان مقاومت فشاری طرح‌های مختلف را در سنین ۷، ۲۸ و ۹۰ روزه را نشان می‌دهد. شکل شماره ۷ و ۸ و ۹ مربوط به شکست نمونه دارای ۱/۵٪ نانو کلئوید اکسید گرافن مایع در بتن است که نشان می‌دهد بتن از ناحیه خمیره سیمان شکسته شده، در حالیکه از حداکثر ظرفیت باربری و مقاومت درشت‌دانه (شن) استفاده نشده است. این مهم دلالت بر ضعف در ناحیه خمیره سیمان به دلایلی که به آن اشاره شد، دارد. همچنین بیشترین افت مقاومت فشاری مربوط به طرح GT-5 در سن ۹۰ روز و کمترین افت مقاومت فشاری مربوط به طرح GT-1 در سن ۷ روز می‌باشد.

جدول ۱۱ نتایج آزمایش مقاومت فشاری
Table 11 Compressive strength test results

نام طرح	سن نمونه	مقاومت فشاری مکعبی (MPa)			میانگین مقاومت نمونه مکعبی	میانگین مقاومت نمونه استوانه‌ای	تغییرات %
G-T-C	۷ روزه	۲۰/۳	۱۹/۳	۱۹/۶	۱۹/۷	۱۴/۷	-
	۲۸ روزه	۲۷/۷	۲۸/۴	۲۹/۶	۲۸/۶	۲۳/۶	-
	۹۰ روزه	۳۰/۴	۳۱/۳	۳۰	۳۰/۶	۲۵/۶	-
G-T-1	۷ روزه	۱۸/۵	۱۹/۵	۲۰/۳	۱۹/۴	۱۴/۴	-۱/۵
	۲۸ روزه	۲۸/۸	۲۸/۲	۲۷/۳	۲۸/۱	۲۳/۱	-۱/۶
	۹۰ روزه	۳۰/۲	۲۸/۹	۳۰	۲۹/۷	۲۴/۷	-۲/۸
G-T-2	۷ روزه	۱۹/۱	۱۸/۲	۱۹/۶	۱۹/۰	۱۴/۰	-۳/۹
	۲۸ روزه	۲۷/۳	۲۷/۶	۲۸/۱	۲۷/۷	۲۲/۷	-۳/۲
	۹۰ روزه	۲۸/۵	۲۹	۲۷/۴	۲۸/۳	۲۳/۳	-۷/۴
G-T-3	۷ روزه	۱۹/۳	۱۸/۲	۱۸/۵	۱۸/۷	۱۳/۷	-۵/۴
	۲۸ روزه	۲۵	۲۵/۶	۲۶/۸	۲۵/۸	۲۰/۸	-۹/۷
	۹۰ روزه	۲۷/۶	۲۶/۲	۲۷/۲	۲۷/۰	۲۲/۰	-۱۱/۷
G-T-4	۷ روزه	۱۸/۱	۱۷/۲	۱۷/۶	۱۷/۶	۱۲/۶	-۱۰/۶
	۲۸ روزه	۲۳/۲	۲۴/۷	۲۴/۲	۲۴/۰	۱۹/۰	-۱۵/۹
	۹۰ روزه	۲۵/۴	۲۶/۲	۲۵	۲۵/۵	۲۰/۵	-۱۶/۵
G-T-5	۷ روزه	۱۶/۸	۱۷/۶	۱۶/۱	۱۶/۸	۱۱/۸	-۱۴/۷
	۲۸ روزه	۲۲/۸	۲۳/۸	۲۲/۱	۲۲/۹	۱۷/۹	-۱۹/۸
	۹۰ روزه	۲۳/۵	۲۳/۳	۲۴/۳	۲۳/۷	۱۸/۷	-۲۲/۵

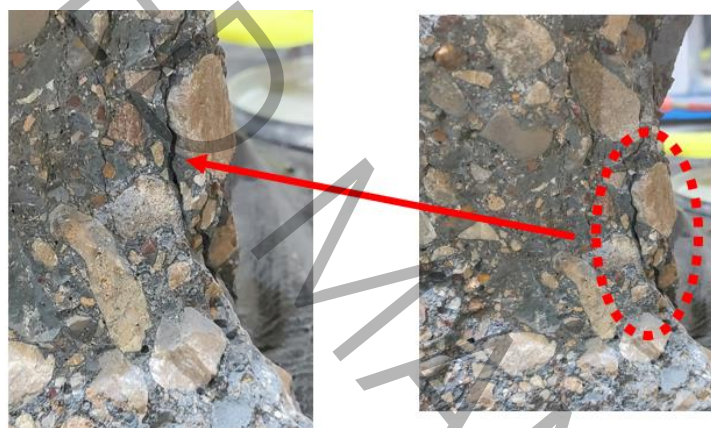


شکل ۶ نتایج آزمایش مقاومت فشاری
Figure 6 Compressive strength test results



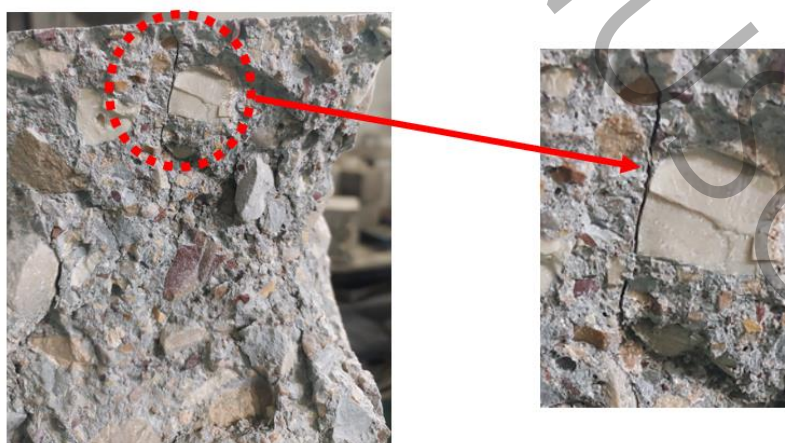
شکل ۷ شکست نمونه شاهد از سنگدانه

Figure 7 Breaking of control sample of aggregate



شکل ۸ شکست نمونه دارای نانو کلئوئید اکسید گرافن از ناحیه خمیر سیمان و سالم ماندن درشت دانه

Figure 8: Fracture of the sample containing graphene oxide nano colloid from the cement paste area and the coarse grain remaining intact.



شکل ۹ شکست نمونه دارای دی اکسید گرافن از ناحیه خمیره سیمان و سالم ماندن درشت دانه بتن

Figure 9: Failure of the sample containing graphene dioxide from the cement paste area and the coarse-grained concrete remaining intact.

۳-۵- جذب آب بتن سخت شده

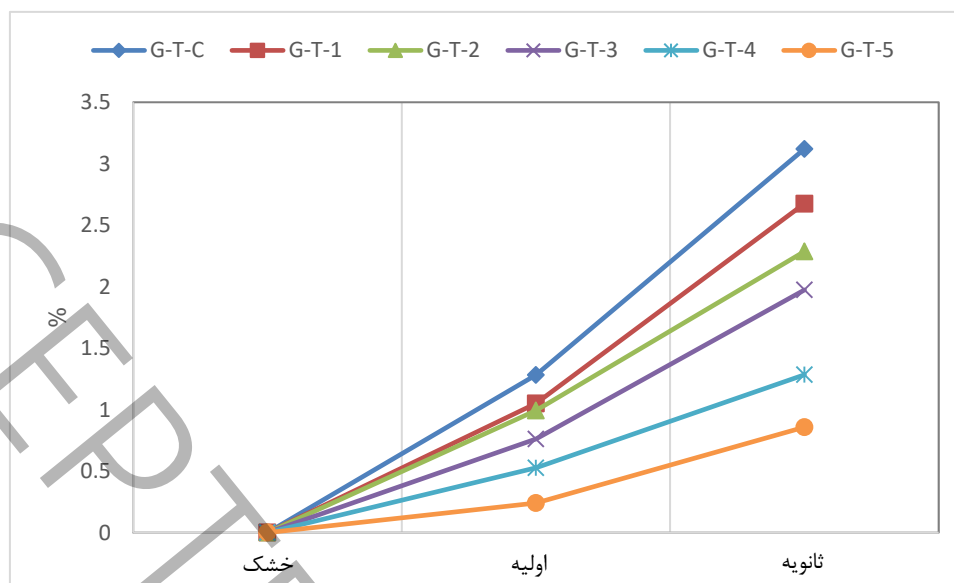
میزان جذب آب در بتن سخت شده معیاری برای تعیین تخلخل در ساختار بتن و فضای مویینه آن است [۳۳]. نتایج این بخش از تحقیق نشان داد که با افزایش درصد نانو کلئوید اکسید گرافن مایع در بتن میزان جذب آب بتن کاهش می‌یابد. این مهم دلالت بر نفوذناپذیری بتن در اثر استفاده از نانو مواد در بتن دارد که به نوعی باعث آب‌بند شدن بتن شده است. بطوریکه بیشترین میزان درصد جذب آب اولیه و ثانویه پس از طرح کنترل، مربوط به طرح GT-1 و کمترین میزان جذب آب مربوطه به طرح GT-5 می‌باشد. این مهم به علت خاصیت آبریزی و جذب آب بسیار کم نانو کلئوید اکسید گرافن است.

آبا به منظور سنجش کیفیت بتن در آزمایش جذب آب، بتن‌های با جذب آب ۵٪ و بالاتر را در رده ضعیف، ۳٪ تا ۵٪ را در رده متوسط و کمتر از ۳٪ را در رده خوب دسته‌بندی کرده است. همچنین در این آیین نامه، برای پایایی بتن در محیط‌های خورنده و دریایی مانند سازه‌های بتنی در تماس با خلیج فارس و دریای عمان، حداکثر میزان جذب آب را در قسمت‌هایی که در ناحیه جزر و مد و ناحیه پاشش فوق العاده شدید و سازه‌های نگهدارنده‌های آب و تصفیه خانه فاضلاب ۳/۵٪ تعیین کرده است [۳۴]. بنابراین با توجه به نتایج کسب شده از این آزمایش مشخص گردید که طرح‌های دارای نانو دی‌اکسید تیتانیوم و نانو کلئوید اکسید گرافن می‌توانند در افزایش دوام بتن در محیط‌های خورنده نقش مهمی را ایفا کنند. جدول و شکل شماره ۱۲ و ۱۰ میزان جذب آب را در بتن سخت شده نشان می‌دهد.

جدول ۱۲ نتایج آزمایش میزان جذب آب در بتن سخت شده

Table 12 Results of water absorption test in hardened concrete

نام طرح	وزن نمونه خشک	وزن نمونه اشباع		میزان جذب آب (%)	
		۳۰ دقیقه	۷۲ ساعت	۳۰ دقیقه	۷۲ ساعت
	گرم	گرم	گرم	%	%
G-T-C	۲۰۸۰	۲۱۰۷	۲۱۴۷	۱/۲۸	۳/۱۲
G-T-1	۲۰۷۳	۲۰۹۵	۲۱۳۰	۱/۰۵	۲/۶۸
G-T-2	۲۰۹۴	۲۱۱۵	۲۱۴۳	۰/۹۹	۲/۲۹
G-T-3	۲۰۸۶	۲۱۰۲	۲۱۲۸	۰/۷۶	۱/۹۷
G-T-4	۲۰۷۶	۲۰۸۷	۲۱۰۳	۰/۵۳	۱/۲۸
G-T-5	۲۰۸۰	۲۰۸۵	۲۰۹۸	۰/۲۴	۰/۸۶



شکل ۱۰ نتایج آزمایش میزان جذب آب در بتن سخت شده
Figure 10 Results of water absorption test in hardened concrete

۴-۵ - نفوذ یون کلراید

این آزمایش با هدف توسعه مدلی برای پیش‌بینی خوردگی بتن و ارزیابی مقاومت آن در برابر نفوذ کلراید به روش شبیه‌سازی حالت ناپایدار (RCMT) انجام شد [۳۵]. در این روش، نمونه‌های بتنی استوانه‌ای با ابعاد ۱۰ سانتیمتر قطر و ۵ سانتیمتر ضخامت مطابق استاندارد ASHTO-T357 مورد آزمایش قرار گرفتند. مراحل آزمایش شامل شستشو و تمیز کردن نمونه‌ها، خشک کردن کامل سطح، قرار دادن در محفظه خلاء برای اشباع شدن با آب، قرار دادن در غلاف لاستیکی جهت ایزولاسیون سطح پیرامونی، افزودن محلول سدیم هیدروکسید یا آنولیت با غلظت ۰.۳٪ به داخل غلاف و تماس با قسمت بالایی نمونه و در نهایت قرار دادن نمونه در ظرف حاوی محلول نمک ۱۰٪ به گونه‌ای که وجه پایینی نمونه با محلول نمک در تماس باشد. برای شروع آزمایش، الکترودها به مولد جریان مستقیم متصل شده و ولتاژ اعمالی اولیه ۶۰ ولت تنظیم می‌شود. جریان عبوری اندازه‌گیری شده و در صورت لزوم ولتاژ تنظیم می‌شود تا نرخ جریان کاهش یابد و از گرم شدن نمونه جلوگیری شود. پس از حدود ۱۸ ساعت، دستگاه خاموش و نمونه‌ها از غلاف خارج می‌شوند. شکل شماره ۱۱ آزمایش نفوذ یون کلراید در بتن به روش RCMT را نشان می‌دهد.

در پایان آزمایش می‌توان ضریب مهاجرت را مطابق رابطه (۱) محاسبه کرد [۳۶]:

$$D_{nssm} = \frac{0.0239 \times (273 + T)^L}{(U - 2) \times t} \times \left[(X_d - 0.0238) \times \sqrt{\frac{(273 + T) T \times d}{U - 2}} \right] \quad (1)$$

D_{nssm} : ضریب مهاجرت حالت غیر پایدار

U : ولتاژ اعمال شده

T : مقدار میانگین دمای اولیه و نهایی در محلول آنولیت بر حسب سانتی‌گراد

L : ضخامت نمونه بر حسب میلی‌متر

X_d : مقدار میانگین عمق نفوذ بر حسب میلی‌متر

t : مدت زمان انجام آزمایش بر حسب ساعت

برای آنکه عمق نفوذ کلراید اندازه‌گیری شود، نمونه‌ها را پس از اتمام آزمایش به دو نیم تقسیم کرده، سپس محلول نیترات نقره با غلظت ۱۰٪ بر روی سطح شکسته شده اسپری گردید. بدین ترتیب عمق بتن که تغییر رنگ پیدا می‌کند به عنوان عمق نفوذ کلراید با استفاده از رابطه (۲) بدست می‌آید.

$$M = \frac{h}{V \times t} \quad (2)$$

در این رابطه M نرخ نفوذ یون کلر بر حسب میلیمتر بر ولت ساعت، h میانگین عمق نفوذ یون کلر بر حسب میلیمتر، V ولتاژ اعمال شده به آزمون‌ها بر حسب ولت، t مدت زمان آزمایش بر حسب ساعت می‌باشد.

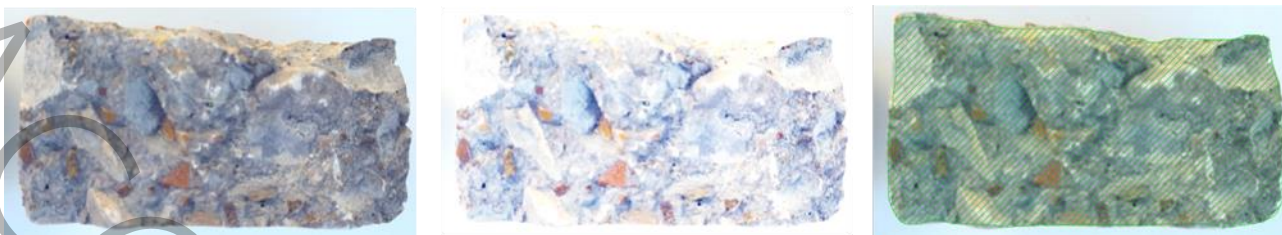


شکل ۱۱ آزمایش تست نفوذ یون کلراید در بتن به روش RCMT
Figure 11 Chloride ion penetration test in concrete using the RCMT method

در این تحقیق میزان نفوذ یون کلراید در بتن بر اساس ضریب انتشار، نرخ نفوذ، حداکثر عمق نفوذ و میانگین عمق نفوذ ارزیابی شده است. نتایج بدست آمده به شرح جدول شماره ۱۳ می‌باشد. همچنین شکل شماره ۱۲ تا ۱۷ وضعیت نمونه‌ها را پس از نفوذ یون کلراید نمایش می‌دهد که در کنار آن از تصاویر دارای افکت نوری و هاشور خورده برای نمایش واضح‌تر استفاده شده است. نتایج این بخش از تحقیق نشان داد که با افزایش مقدار نانو کلئوید اکسید گرافن در بتن، میزان نفوذ یون کلراید در بتن کاهش می‌یابد. این مهم بر دو عامل استوار است. اول آنکه با افزایش مقدار نانو کلئوید اکسید گرافن در بتن میزان تراکم بتن افزایش یافته و یون کلراید با شار عبوری کمتری در بتن نفوذ پیدا می‌کند. دوم آنکه گرافن یک نوع عنصر فلز محسوب می‌شود و عنصر فلز مانعی برای انتشار یون کلراید در بتن می‌شود. همچنین تغییرات بین نمونه‌ها نشان می‌دهد که استفاده به اندازه و بهینه نانو کلئوید اکسید گرافن می‌تواند دارای اهمیت باشد. بطوریکه در طرح GT-1, 2, 3, 4 در مقایسه با طرح GT-C میزان مساحت نفوذ یون کلراید در بتن بطور محسوسی کاهش یافته است. اما در طرح GT-5 در مقایسه با طرح GT-4 که نیم درصد نانو کلئوید اکسید گرافن بیشتری در آن استفاده شده، تنها ۲٪ شرایط را بهبود بخشیده است. بنابراین نمونه GT-5 در مقایسه با GT-4 علرغم آنکه میزان بیشتری نانو کلئوید اکسید گرافن در آن مصرف شده اما تاثیر چندانی در مهار نفوذ یون کلراید نداشته است. لازم به ذکر است که میزان مساحت نفوذ یون کلراید در نمونه‌های GT-1, 2, 3, 4, 5 در مقایسه با طرح GT-C به ترتیب ۱۴٪، ۲۳٪، ۳۹٪ و ۴۵٪ کاهش یافته است.

جدول ۱۳ نتایج آزمایش نفوذ یون کلراید در بتن به روش RCMT
Table 13 Results of chloride ion penetration test in concrete using RCMT method

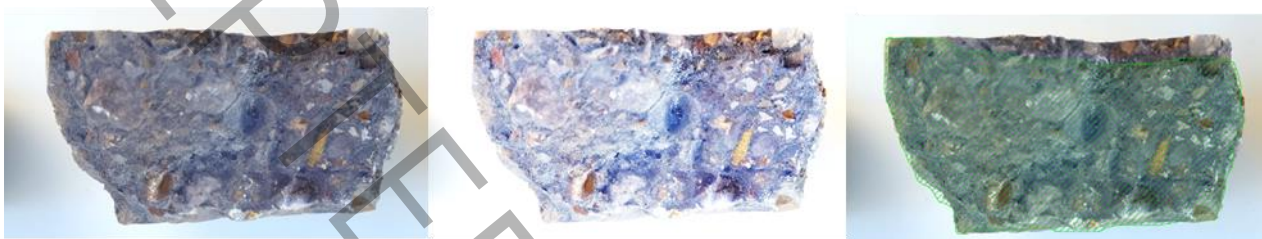
نام طرح	ضریب انتشار یون کلراید	نرخ نفوذ یون کلراید	حداکثر عمق نفوذ یون کلراید	میانگین عمق نفوذ یون کلراید	تغییرات
	$M^2/S (10^{-12})$	$mm/V \text{ hr}$	mm	cm^2	%
G-T-C	۱۸/۳	۰/۰۶۹۲	۵۰	۴۴/۶۰	-
G-T-1	۱۶/۲	۰/۰۶۱۵	۵۰	۳۸/۲۰	۱۴/۳
G-T-2	۱۴/۵	۰/۰۵۷۶	۳۷	۳۴/۲۶	۲۳/۱
G-T-3	۱۲/۸	۰/۰۴۹۲	۴۶	۲۷/۰۶	۳۹/۳
G-T-4	۱۰/۶	۰/۰۴۰۲	۵۰	۲۴/۱۴	۴۵/۸
G-T-5	۹/۱	۰/۰۳۴۳	۵۰	۲۳/۳۵	۴۷/۶



شکل ۱۲ نمونه GT-C پس از نفوذ یون کلراید

تصاویر از سمت چپ به راست به ترتیب) تصویر واقعی، تصویر با افکت، تصویر هاشورخورده

Figure 12 GT-C sample after chloride ion penetration (images from left to right in order) real image, image with effect, hatched image



شکل ۱۳ نمونه GT-1 پس از نفوذ یون کلراید

Figure 13 Sample GT-1 after chloride ion penetration



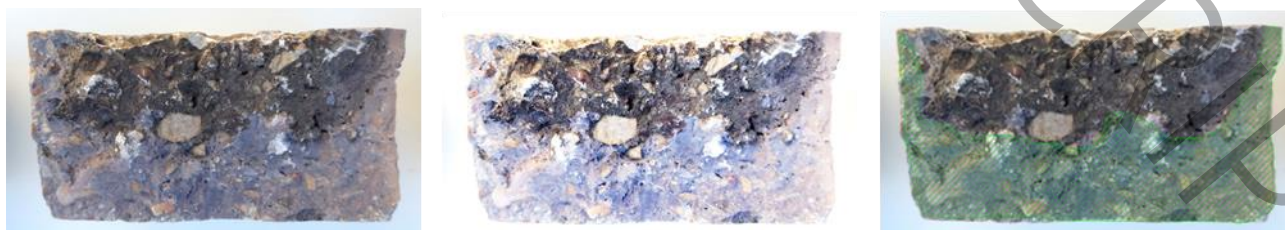
شکل ۱۴ نمونه GT-2 پس از نفوذ یون کلراید

Figure 14 GT-2 sample after chloride ion penetration



شکل ۱۵ نمونه GT-3 پس از نفوذ یون کلراید

Figure 15 GT-3 sample after chloride ion penetration



شکل ۱۶ نمونه GT-4 پس از نفوذ یون کلراید

Figure 16 GT-4 sample after chloride ion penetration

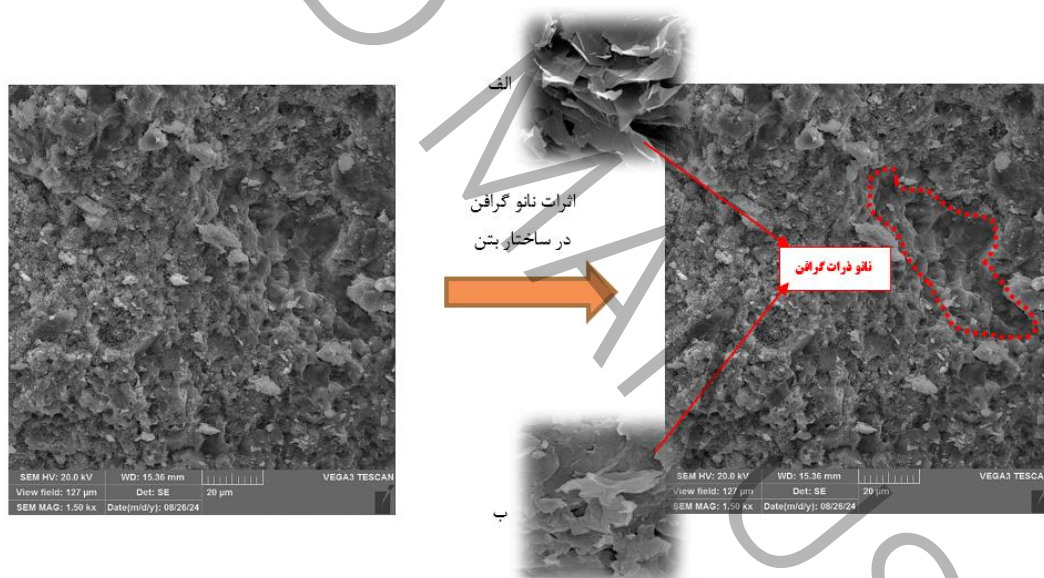


شکل ۱۷ نمونه GT-5 پس از نفوذ یون کلراید

Figure 17 GT-5 sample after chloride ion penetration

۵-۵ - تصاویر الکترونی روبشی

شکل‌های شماره ۱۸ تا ۲۰ ریزساختار الکترونی روبشی (عکس SEM) بتن را پس از افزودن نانو دی‌اکسید تیتانیوم و نانو کلئید اکسید گرافن را نمایش می‌دهند. شکل شماره ۱۸ مربوط به طرح GT-5 می‌باشد. در این تصویر آثار نانو کلئید اکسید گرافن در ساختار بتن کاملاً مشهود است. همچنین تصویر الف و ب مربوط به ریز ساختار نانو کلئید اکسید گرافن می‌باشد که با شکل شماره ۱۸ انطباق داده شده. طبق آنچه در این تصویر مشاهده گردید، مشخص شد که در قسمت‌هایی که نانو کلئید اکسید گرافن پخش شده است، نشانی از تشکیل اترینگایت و کلسیم سیمانی وجود ندارد. درست است که محدوده توسط نانو کلئید اکسید گرافن کاملاً احاطه شده و تراکم حداکثری بوجود آورده اما این ناحیه در اثر ضعف مقاومت، باعث شکست زودرس بتن می‌شود.

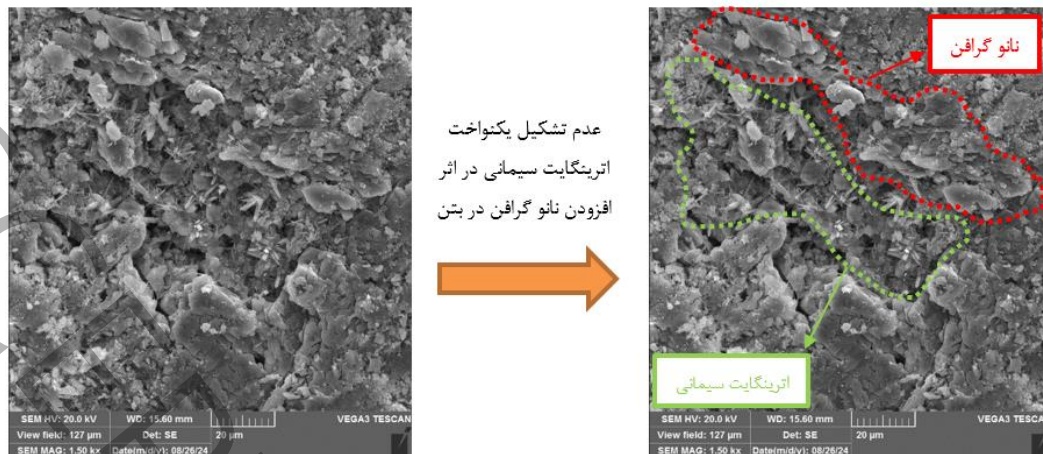


شکل ۱۸ تصویر الکترونی روبشی بتن با تمرکز بر روی اثر نانو کلئید اکسید گرافن روی واکنش هیدراتاسیون سیمان

تصویر الف و ب مربوط به ریزساختار گرافن می‌باشد

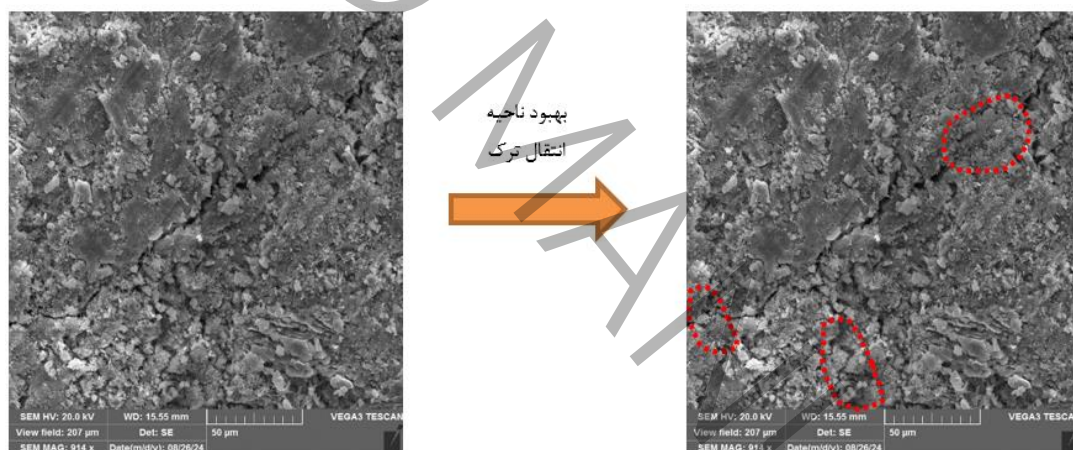
Figure 18 Scanning electron image of concrete focusing on the effect of graphene oxynanocolloid on cement hydration reaction. Images a and b are related to the graphene microstructure

در شکل شماره ۱۹ کاملاً مشهود است که نانو کلئید اکسید گرافن مانع از رشد کلسیم سیمانی و تشکیل اترینگایت سیمان شده است که این عاملی موجب ضعف مقاومت فشاری در بتن می‌گردد. در حالی که در سایر نواحی که نانو کلئید اکسید گرافن وجود نداشته، اترینگایت سوزنی و کلسیم سیمانی کاملاً گسترش یافته‌اند.



شکل ۱۹ تصویر الکترونی روبشی بتن با تمرکز بر روی اثر نانو کلئوئید اکسید گرافن روی واکنش هیدراتاسیون سیمان
Figure 19 Scanning electron image of concrete focusing on the effect of graphene oxide nanocolloid on the cement hydration reaction

تصویر شماره ۲۰ نشان می‌دهد که استفاده از نانو دی‌اکسید تیتانیوم در بتن باعث گردیده تا گسترش ناحیه انتقال ترک بهبود یابد. بطوریکه نانو مواد باعث کاهش رشد ترک و افزایش تراکم در بتن شده است.



شکل ۲۰ تصویر الکترونی روبشی بتن با تمرکز بر روی بهبود ناحیه انتقال ترک
Figure 20 Scanning electron image of concrete with focus on crack transition zone improvement

۶- بحث و بررسی

در این تحقیق نتایج آزمایش بتن با استفاده از نانو دی‌اکسید تیتانیوم و نانو کلئوئید اکسید گرافن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تحقیق نشان داد که هر چه از نانو کلئوئید اکسید گرافن بصورت مایع در بتن بیشتر استفاده شود، مقاومت فشاری کاهش می‌یابد. این عامل ناشی از آن است که نانو کلئوئید اکسید گرافن مانع تشکیل کلسیم و اترینگایت سیمان در بتن می‌شود و واکنش هیدراتاسیون سیمان را با مشکل مواجه می‌سازد. در حالیکه در تحقیقات گذشته که از نانو ذرات گرافن بصورت جامد و بصورت پودر در بتن استفاده شده، مقاومت فشاری و مقاومت خمشی افزایش پیدا کرده است [۳۸، ۳۷]. به نظر می‌رسد گرافن مصرفی به دلیل فعالیت فوتوکاتالیستی بالاتر نسبت به مواد سیمانی و افزایش رسانایی الکتریکی ناشی از حضور صفحات گرافنی، باعث ایجاد الکترون‌های نیم‌رسانا در مواد می‌شود که این امر مانع از وقوع واکنش هیدراتاسیون سیمان می‌شود. همچنین علاوه بر حالت مصرفی نانو کلئوئید اکسید گرافن، بنظر می‌رسد نوع ماده مصرفی بر اساس شرکت تولید کننده می‌تواند عامل تعیین کننده‌ای در نتایج باشد. از طرفی نانو کلئوئید اکسید گرافن

مصرفی در این تحقیق به خوبی توانسته مانع از نفوذ یون‌های مخرب کلراید در بتن شود و همچنین میزان جذب آب بتن را بطور محسوسی کاهش دهد. گرافن با داشتن زنجیره‌های پیوسته و بلند باعث تشکیل سطح محافظی شده که اگر بتن در معرض بارهای شدید و سنگین قرار نگیرد بخوبی می‌تواند آب‌گریزی و نفوذناپذیری را حفظ کند. بنابراین ایده خوبی است که بتوان محلولی با ترکیب نانو کلئوئید اکسید گرافن و نانو تیتانیوم تهیه کرد تا برای ترمیم و مقاوم‌سازی سطح بتن جهت ایجاد سطحی آب‌گریز، نفوذناپذیر و مقاوم در برابر سایش استفاده کرد.

۷- نتیجه‌گیری

برخی از مهم‌ترین نتایج بدست آمده به شرح زیر می‌باشد:

- ۱- استفاده از نانو کلئوئید اکسید گرافن و نانو دی‌اکسید تیتانیوم اثر محسوسی بر روی اسلامپ بتن ندارد و تغییر در آن ایجاد نمی‌کند.
- ۲- استفاده از نانو دی‌اکسید تیتانیوم و نانو کلئوئید اکسید گرافن باعث کاهش مقاومت فشاری بتن می‌شود. بطوریکه طرح GT-1 تا GT-5 نسبت به طرح شاهد به ترتیب مقاومت فشاری نهایی (۹۰ روزه) بتن را به میزان $22/5\%$ ، $16/5\%$ ، $11/7\%$ ، $7/4\%$ ، $2/8\%$ ، $1/1\%$ ، $0/99\%$ ، $0/76\%$ ، $0/53\%$ ، $0/24\%$ و جذب آب نهایی (۷۲ ساعت) به میزان $2/68\%$ ، $2/29\%$ ، $1/97\%$ ، $1/28\%$ ، $0/86\%$ کاهش یافت.
- ۳- استفاده از نانو دی‌اکسید تیتانیوم و نانو کلئوئید اکسید گرافن باعث کاهش میزان جذب آب در بتن می‌شود. بطوریکه در طرح GT-1 تا GT-5 نسبت به طرح شاهد میزان جذب آب اولیه (۳۰ دقیقه) به میزان $1/05\%$ ، $0/99\%$ ، $0/76\%$ ، $0/53\%$ ، $0/24\%$ و جذب آب نهایی (۷۲ ساعت) به میزان $2/68\%$ ، $2/29\%$ ، $1/97\%$ ، $1/28\%$ ، $0/86\%$ کاهش یافت.
- ۴- استفاده از نانو دی‌اکسید تیتانیوم و نانو کلئوئید اکسید گرافن می‌تواند شار عبوری یون کلراید در بتن را کاهش دهد. بطوریکه در طرح GT-1 تا GT-5 نسبت به طرح شاهد میزان مساحت نفوذ یون کلراید به میزان $1/4\%$ ، $2/3\%$ ، $3/9\%$ ، $4/5\%$ و $4/7\%$ کاهش یافت.
- ۵- تصاویر الکترونی روبشی نشان داد که نانو کلئوئید اکسید گرافن مانع تشکیل کلسیم و اترینگایت سیمانی در بتن می‌شود که این عامل واکنش هیدراتاسیون سیمان را با مشکل مواجه می‌سازد.

۸- منابع

- [1] H.Soo Lee, S. Galato, M. Peterson, H.G. Riella, A.M. Bernardin, Inorganic Pigments Made From The Recycling Of Coal Mine Drainage Treatment Sludge, J.Environ. Manag. 88 (2008) 1280-1284.
- [2] Nedad Naderi, G., Khoshkalam, K., & Rostami, M. (2021). Comparative application of titanium dioxide, nano-silica, and silicon fume in self-cleaning properties of concrete façade for sustainable development. Structural Engineering and Construction, 8(Special Issue 2), 44-58.
- [3] Yousefnia Nia, H., & Jabbari, M. M. (2022). Application of alumina nanoparticles to improve some mechanical properties and enhance wear resistance of concrete. Civil Engineering Journal of Amirkabir University, 54(11), 4343-4364. <https://doi.org/10.22060/ceej.2022.21040.7603>
- [4] Shokrani, M., & Naderi, M. (2021). Experimental study of the effect of graphene oxide nanoparticles on the mechanical behavior of cementitious composites and water transfer characteristics in concrete. Structural Engineering and Construction, 8(Special Issue 3), 39-56.
- [5] Shokrani, M., & Naderi, M. (2023). Evaluation of compressive strength and permeability of G-OX concrete using the ultrasonic method. Civil Engineering Journal of Amirkabir University, 55(2), 471-490.
- [6] Farhmandzadeh, D., & Dashti, M. (2023). Nanomaterials and their applications in concrete. New Engineering Sciences Research, 48(8), 9-16.
- [7] Madandost, R., & Deylami Pashtejoui, S. (2021). A study on the compressive strength and elastic modulus of self-compacting concrete containing nanomaterials. Structural Engineering and Construction.

- [8] Ghorbani, A., Ghorbani, M., & Shokati, G. (2019). Comparative tests on fresh self-consolidating concrete containing nanoparticles. [Details incomplete].
- [9] Alizadeh Lasaki, R., & Ramazan. (2019). Comparative tests on fresh self-compacting concrete containing nanoparticles. *Civil Engineering and Projects Journal*, 1(3), 57–67.
- [10] Ramazani Pour, Y., Yadak Yiraghi, Y., Zolghadr Nseb, R., & Ramazani Pour, A. M. (2022). Mechanical properties and chloride ion permeability of concretes containing calcined clay. *Civil Engineering Journal of Amirkabir University*, 54(3), 1119–1132.
- [11] Liu, Y., Zhang, L., Wang, H., & Zhao, D. (2023). Effects of various nanoparticles on hydration process and mechanical properties of concrete. *Construction and Building Materials*, 341, 127892. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127892>
- [12] Wenqiu, L., Chen, F., & Zhao, Q. (2022). Influence of graphene oxide on mechanical performance of cement-based materials. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 34(6), 04022112. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0003892](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003892)
- [13] Yang, D. H., Lee, S., & Kim, J. (2022). Optimal dosage and effects of nanographene on elasticity and tensile strength of concrete. *Materials Letters*, 307, 130988. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130988>
- [14] Li, J. Y., Wang, P., & Xu, X. (2021). Effects of carbon nanotubes on mechanical behavior and porosity of hardened cement paste. *Materials Today Communications*, 26, 101993. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101993>
- [15] Zhou, P., Xiong, L., & Huang, Y. (2021). Enhancement of hydration and mechanical properties in concrete by low dosage graphene oxide. *Construction and Building Materials*, 268, 121097. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121097>
- [16] Khazaei Fayyaz Jahan, S., Gholami, M., & Rahimi, H. (2021). Effect of nano-TiO₂ on the rheological and self-cleaning properties of concrete. *Construction and Building Materials*, 275, 122176. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122176>
- [17] Ehsani, M., Alizadeh, A., & Zarei, M. (2020). Influence of titanium dioxide nanoparticles on the strength and uniformity of concrete. *Journal of Building Engineering*, 32, 101658. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2020.101658>
- [18] Nazari, A., Riahi, S., & Bagheri, A. (2020). Optimum content of nano-TiO₂ for early-age flexural strength and hydration rate of self-compacting concrete. *Materials Science and Engineering: A*, 784, 139262. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139262>
- [19] Salami, M., Yazdani, R., & Reisi, M. (2020). Durability performance of concrete with nano-silica and polypropylene fibers in freeze-thaw cycles. *Construction and Building Materials*, 236, 117645. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117645>
- [20] Li, S., Qian, X., Wang, D., & Lin, Z. (2019). Effects of nano-TiO₂ on seawater resistance and durability of concrete. *Cement and Concrete Composites*, 101, 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.04.005>
- [21] Sengiz, R., & Tasdemir, M. A. (2019). Influence of graphene nanofiber addition on flexural strength of concrete composites. *Materials Research Express*, 6(8), 085618. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab22ba>
- [22] Dou, Y., Li, S., & Yu, J. (2019). Mechanical behavior of cement-based composites with various contents of graphene oxide. *Composites Part B: Engineering*, 175, 107158. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107158>
- [23] Esmaeili, H., Gholhaki, M., & Yari, K. (2018). Effect of nano-TiO₂ on mechanical properties and microstructure of cement mortar. *Advances in Concrete Construction*, 6(6), 659-675. <https://doi.org/10.12989/acc.2018.6.6.659>
- [24] Mohammadi, Y., Tavakkolizadeh, M., & Ghasemi, H. (2018). Comparative study of nanographene and graphene oxide on mechanical properties of concrete. *Construction and Building Materials*, 185, 595–604. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.092>
- [25] Sennglakpam, S., Singh, N., & Gurung, B. (2017). Resistance of concrete with graphene oxide to sulfate and carbonation attacks. *Case Studies in Construction Materials*, 6, 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2017.01.006>
- [26] Bairagi, N., Patel, J., & Shah, V. (2016). The impact of nano-TiO₂ and polypropylene on compressive strength of geopolymer concrete. *Materials Today: Proceedings*, 3(6), 1864–1870. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.154>
- [27] Orakzai, M. A. (2021). Hybrid effect of nano-alumina and nano-titanium dioxide on the mechanical properties of concrete. *Case Studies in Construction Materials*, 14, e00483.

- [28] Li, Z., Han, B., Yu, X., Dong, S., Zhang, L., Dong, X., & Ou, J. (2017). Effect of nano-titanium dioxide on the mechanical, electrical properties, and microstructure of reactive powder concrete. *Materials Research Express*, 4(9), 095008.
- [29] Rawat, G., Gandhi, S., & Murthy, Y. I. (2023). Durability aspects of concrete containing nano-titanium dioxide. *ACI Materials Journal*, 120, 25–36.
- [30] Abu El-Hassan, K., Hakeem, I. Y., Amin, M., Tayeh, B. A., Zeyad, A. M., Agwa, I. S., & Elsakhawy, Y. (2024). Effects of nano titanium and nano silica on properties of high-strength concrete incorporating heavyweight aggregate. *Structural Concrete*, 25(1), 239–264.
- [31] Sorathiya, J., Shah, S., & Kacha, S. (2017). Effect of adding nano titanium dioxide (TiO_2) on the compressive strength of cementitious concrete. *Kalpa Publications in Civil Engineering*, 1, 219–225.
- [32] Ghanim, A. A. J., Amin, M., Zeyad, A. M., Tayeh, B. A., & Agwa, I. S. (2023). Effect of modified nano-titanium and fly ash on the properties of ultra-high-performance concrete. *Structural Concrete*, 24(5), 6815–6832.
- [33] Mohseni, E., Tang, W., & Wang, S. (2019). Investigation of the role of nano-titanium on corrosion and thermal performance of concrete with macro-encapsulated PCM. *Molecules*, 24(7), 1360.
- [34] Chinthakunta, R., Ravella, D. P., Chand, M. S. R., & Yadav, M. J. (2021). Performance evaluation of self-compacting concrete containing fly ash, silica fume, and nano titanium oxide. *Materials Today: Proceedings*, 43, 2348–2354.
- [35] Elbelacy, A. N., Mohamed, A. G., & Sallam, E. A. (2022). Experimental investigation of nano concrete with nano silica, nano titanium, and nano aluminum. *NeuroQuantology*, 20(5), 3403.
- [36] Akarsh, P. K., Shrinidhi, D., Marathe, S., & Bhat, A. K. (2022). Graphene oxide as a nanomaterial in developing sustainable concrete: A brief review. *Materials Today: Proceedings*, 60, 234–246.
- [37] Chuah, S., Pan, Z., Sanjayan, J. G., Wang, C. M., & Duan, W. H. (2014). Nano-reinforced cement and concrete composites and new insights from graphene oxide. *Construction and Building Materials*, 73, 113–124.
- [38] Maglad, A. M., Zaid, O., Arbili, M. M., Ascensão, G., Șerbănoiu, A. A., Grădinaru, C. M., ... & de Prado-Gil, J. (2022). A study on the properties of geopolymers concrete modified with nano graphene oxide. *Buildings*, 12(8), 1066.
- [39] Seddighi, F., Pachideh, G., & Salimbahrami, S. B. (2021). Mechanical and microstructural properties of autoclaved aerated concrete containing nano-graphene. *Journal of Building Engineering*, 43, 103106.
- [40] Dong, S., Wang, Y., Ashour, A., Han, B., & Ou, J. (2020). Nano/micro-structures and mechanical properties of ultra-high-performance concrete incorporating graphene with different lateral sizes. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 137, 106011.
- [41] Devi, S. C., & Khan, R. A. (2020). Effect of graphene oxide on the mechanical and durability performance of concrete. *Journal of Building Engineering*, 27, 101007.
- [42] Zhan, P., Xu, J., Wang, J., Zuo, J., & He, Z. (2022). A review of recycled aggregate concrete modified by nanosilica and graphene oxide: Materials, performance, and mechanisms. *Journal of Cleaner Production*, 375, 134116.
- [43] Dalal, S. P., & Dalal, P. (2021). Experimental investigation on strength and durability of graphene nanoengineered concrete. *Construction and Building Materials*, 276, 122236.

The Effect of Nanographene and Nano Titanium Dioxide on the Mechanical Properties and Chloride Ion Penetration in Concrete

Leila Shahryari ^{a1}, Mohammadamin Abedzadeh ^b, Hossein Zarei ^c

^a Assistant Professor, Department of Civil Engineering, Shi.C., Islamic Azad University, Shiraz, Iran

^b M.Sc. in Civil Engineering (Construction Engineering and Management), Faculty of Civil Engineering, Sharif University of Technology (Kish Campus), Kish, Iran

^c Master's Degree, Department of Civil Engineering, Shi.C., Islamic Azad University, Shiraz, Iran

ABSTRACT

Reinforced concrete marine structures located in coastal and corrosive environments are subjected to the attack of destructive chloride ions. In addition, sea waves and coastal storms impose significant stresses on the concrete, resulting in corrosion, abrasion, repeated cycles of wetting and drying, and chemical reactions involving chloride and sulfate ions. One of the main challenges for concrete structures near the shore is their high permeability to moisture and water, which leads to issues such as deterioration and cracking throughout the concrete. In particular, chloride and sulfate ions, which are among the primary causes of corrosion in reinforced concrete, can easily penetrate the structure due to high permeability and cause extensive damage. Therefore, it is essential to employ methods to minimize the permeability of concrete. In this study, with the aim of reducing concrete permeability and improving its durability against chloride ion penetration, a combination of nanographene and nano titanium dioxide was used in the concrete mix. The tests conducted in this study included slump, compressive strength at different ages, water absorption in hardened concrete, and durability against chloride ion penetration using the RCMT method. The results demonstrated that the use of the nanographene and nano titanium dioxide combination did not significantly affect the concrete slump, but the addition of nanographene negatively impacted the cement hydration reaction and reduced the compressive strength of the concrete. Specifically, the addition of 1.5% nanographene decreased the 90-day compressive strength by up to 22.5%. However, this amount of nanographene reduced the chloride ion penetration area in the concrete by up to 47%.

KEYWORDS

Chloride ion penetration, RCMT method, nanographene, nano titanium dioxide, marine structures.

¹ Corresponding Author: Email: Leila.Shahryari@iau.ac.ir