نشریه علمی پژوهشی امیرکبیر - مهندسی عمران و محیط زیست
AmirKabir Jounrnal of Science & Research
Civil and Enviromental Engineering
(ASJR-CEE)

دانشگاه صنعتی امیرکبیر
(پلی تکنیک تهران)

دوره ۴۸، شماره ۱، بهار ۱۳۹۵، صفحه ۱۳ تا ۲۲
Vol. 48, No. 1, Spring 2016, pp. 13-22

بررسی تأثیر استفاده از نانو تیوب‌های کربنی چند دیواره در افزایش مقاومت خمشی و قابلیت جذب انرژی ملات‌های سیمانی

جمشید اسماعیلی[۱]، علیرضا محمدجعفری‌صادقی*[۲]

۱- دانشیار، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه تبریز
۲- استادیار، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی سهند

(دریافت: ۱۳۹۱/۰۷/۰۵، پذیرش: ۱۳۹۴/۱۱/۰۶)

چکیده

در این پژوهش اثر بکارگیری نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNT) بر روی مقاومت‌های خمشی و فشاری و قابلیت جذب انرژی و تغییرشکل نهایی ملات سیمانی استاندارد باتوجه به تأثیر درصدهای وزنی مختلف الیاف بکار رفته و همینطور روش‌های مختلف پراکنده کردن الیاف داخل مخلوط مورد بررسی قرار گرفته است. نکته مهم و تأثیرگذار در افزودن الیاف به کامپوزیت‌ها که پراکنده کردن مناسب آنها داخل مخلوط است، با استفاده از دو روش مختلف مقایسه شده است. در این تحقیق با توجه به نتایج آزمایش‌های خمشی و تصاویر اسکن میکروسکوپ الکترونی (SEM)، روش استفاده از MWCNT عامل‌دار در محلول تحت اولتراسونیک، روش پخش مناسبتر معرفی شده است. بدلیل استفاده از نانو لوله‌ها در ملات سیمانی، قابلیت جذب انرژی ملات سیمانی به میزان قابل ملاحظه–ای افزایش یافته که نشانگر قابلیت نانو لوله‌ها در پل زدن و بستن ریزترک‌ها درصورت پخش مناسب است.

کلمات‌کلیدی:

نانو تیوب کربنی، کامپوزیت ملات سیمانی، پخش نانو تیوب، قابلیت جذب انرژی، مقاومت خمشی

* نویسنده مسئول و عهده دار مکاتبات: E-mail: ar.m.jafari@gmail.com

۱- مقدمه

افزودن الیاف مختلف به بتن باعث بهبود خواص بتن نظیر مقاومت‌های کششی، خمشی و ضربه‌ای، قابلیت جذب انرژی و مقاومت دربرابر آتش‌سوزی و افزایش عمر مفید سازه‌های بتنی در مقایسه با بتن‌های معمولی شده است.

در سال‌های اخیر تحقیقات گسترده‌ای برای پیشرفت و نوآوری در استفاده از الیاف میکرونی برای بهبود رفتار مکانیکی ترکیبات سیمانی و بتن انجام شده است. با توجه به این پژوهش‌ها در مقیاس میکرونی، توجه به نانو لوله‌های کربنی به کمک دانش و فناوری نانو و مطالعه اثرات آنها بر خواص بتن بسیار اهمیت دارد.

سیستم های سیمان و بتن پتانسیل خوبی برای افزودن نانو لوله‌های کربنی (CNT) دارند. انتظار می‌رود استفاده از CNT در مقایسه با الیاف میکرو فواید مشخص بیشتری داشته باشد. نانو لوله‌های کربنی نسبت به سایر الیاف مقاومت بیشتری دارند که می‌توانند روی هم رفته رفتار مکانیکی را بهبود بخشند. نانو لوله‌های کربنی نسبت طول به قطر بالایی دارند بنابراین انرژی بیشتری را برای انتشار ترک در اطراف خود در مقایسه با سایر الیاف، نیاز خواهند داشت. همچنین قطر کمتر آنها به معنی امکان توزیع هرچه بیشتر و با فاصله کمتر در خمیر سیمان است. در نتیجه انتظار می‌رود عمل متقابل آنها با خمیر سیمان متفاوت‌تر از دیگر انواع الیاف باشد. نانو لوله‌های کربنی قابلیت افزایش مقاومت، ممانعت از انتشار ترک بصورت مؤثر در کامپوزیت‌های سیمانی و عملکرد یکپارچه را دارند. مسلح کردن بتن با نانو لوله‌ها، درصورتیکه سبب جلوگیری از تشکیل ترک‌های بزرگتر شود، می‌تواند به تولید بتن‌های چقرمه‌تری منجر شود [۱].

هنگام بارگذاری بتن، ریزترک‌های اولیه و کوتاه در آن توزیع می‌شوند. با یکی شدن این ریزترک‌ها، ترک‌های بزرگ قابل رویت شکل می‌گیرند. الیاف بکار رفته در کامپوزیت‌های سیمانی می‌توانند با پل زدن و بستن ترک‌ها در خلال بارگذاری و باربرداری، رشد ترک را کنترل نمایند. بنابراین استفاده از نانو لوله‌های کربنی می‌تواند منجر به کنترل ترک‌ها در مقیاس نانو شود. برخی نتایج نشان می‌دهند که نانو لوله‌های کربنی دارای پراکندگی مؤثر، با کنترل ترک‌های خمیر سیمان در مقیاس نانو، می‌تواند باعث بهبود برخی مشخصات بتن و همچنین افزایش ظرفیت کرنشی در سنین اولیه شود [۲].

الیاف با قطر کوچکتر و سطح ویژه بیشتر، مقاومت اصطکاکی بیشتر نسبت به بیرون کشیده شدن از بتن تحت اثر بارهای وارده را دارند که این خود موجب عملکرد مناسب‌تر الیاف در بتن می‌شود. باتوجه به موارد اخیر و ویژگی‌های نانوذرات و نانو الیاف درجهت افزایش مقاومت، بستن ترک‌ها و جلوگیری از تردشکنی و کاهش تخلخل، مطالعات بر روی الیاف نانو متری در جهت شناخت کامل بتن‌های الیافی و بهبود خواص مختلف آن از جمله قابلیت جذب انرژی مفید به نظر می‌رسد.

شایان ذکر است که نانو لوله‌های کربنی در حال حاضر قیمت نسبتا بالایی دارند. با این وجود اگر تحقیقات در این زمینه بتواند به نتایج قابل توجهی در افزایش قابلیت‌های کامپوزیت‌های سیمانی و بتنی منجر شود به نوعی که در پروژه های مهم، اقتصاد پروژه را تحت تأثیر قرار دهد، کاربرد آنها توجیه خواهد داشت. در ضمن نتایج مختلف ارائه شده در این زمینه در سال‌های اخیر بیانگر پراکندگی نتایج آزمایش‌ها می‌باشد و لذا نیاز به تحقیق بیشتر در این زمینه و افزایش تنوع آزمایش‌ها از نظر نوع آزمایش و روش انجام آن احساس می‌شود تا آمار قابل قبول ارائه شود. از طرف دیگر بدلیل هزینه بالای نانو لوله‌های کربنی قبل از کاربرد آن‌ها در مقیاس‌های بزرگ لازم است تا بررسی‌های مختلف در تمامی جوانب بر روی مقیاس‌های کوچکتر صورت گیرد.

مشخصه‌های مکانیکی، نسبت طول به قطر بالا، وزن مخصوص کم و مقاومت در برابر خوردگی، نانو لوله‌های کربنی را به مصالح مسلح‌کننده مفیدی برای پیشرفت مصالح ساختمانی بدل کرده است. تاکنون نانو لوله‌های کربنی بکار رفته در بتن‌های معمولی یا بتن‌های با عملکرد بالا منجر به بهبود برخی مشخصه‌های مکانیکی شده‌اند [۳].

از نظر ساختاری، نانو لوله‌های کربنی را می‌توان ورقه‌های گرافیت پیچیده شده بصورت لوله‌ای تصور کرد. نانو لوله‌های کربنی شامل نانو لوله‌های تک‌دیواره SWCNT و چند دیواره MWCNT هستند. در انواع تک‌دیواره، نانو لوله فقط از یک جداره تشکیل می‌شود درحالیکه در انواع چند دیواره، چندین جداره تو در تو نانو لوله را تشکیل می‌دهند. قطر نانو لوله‌های کربنی از چند نانومتر در مورد تک‌دیواره‌ها تا چند ده نانومتر درمورد چند دیواره‌ها متغیر است. طول آنها معمولا در حدود میکرومتر است [۱]، [۴].

همه روش‌های تولید نانو لوله‌های کربنی شامل ماده خام کربن، یک کاتالیزور فلزی و گرما است. تفاوت مهم آنها در روش اعمال گرما، نوع ماده خام کربن مورد استفاده، حضور یا عدم حضور کاتالیزور و نوع نانو لوله تولیدی است. روش‌های اصلی تولید عبارتند از تخلیه قوس الکتریکی ، تبخیر یا قطع لیزری و ته‌نشین کردن بخارات شیمیایی . این روش‌ها بسته به نوع نانو لوله تولیدی، کیفیت، خلوص و مقیاس تولید متغیرند [۴]، [۵]، [۶].

کونستا گوتوس و همکاران [۲] به بررسی تغییرات نانو ساختار، مقاومت خمشی و مدول یانگ و جمع‌شدگی خمیر سیمان مسلح شده با نانو الیاف مانند نانو لوله‌های کربنی و نانو الیاف کربنی که بخوبی پراکنده شده‌اند پرداخته‌اند. طبق نتایج این تحقیق، نانو الیاف نه تنها مقاومت خمشی ماتریس سیمانی را با کنترل ترک‌های ماتریس در مقیاس نانو بهبود می‌بخشد؛ بلکه ظرفیت کرنشی در سنین اولیه کامپوزیت سیمانی را نیز بهبود بخشیده و در نتیجه نانو کامپوزیت با عملکرد بالا حاصل می‌شود. این مؤلفین در مقاله دیگری [۷] با اشاره به مشخصه‌های مکانیکی نانو لوله‌های کربنی، استفاده از آنها را در کامپوزیت‌های سیمانی با عملکرد بالا پیشنهاد کرده‌اند. در این راستا به مسئله مهم نحوه پخش نانو لوله‌ها در مصالح سیمانی پرداخته و نانو لوله‌های با طول‌های مختلف به مقدار ۰/۰۸ % وزن سیمان را با استفاده از انرژی اولتراسونیک و فعال‌کننده

سطحی بصورت مؤثر در آب پخش نموده‌اند. به گفته نویسندگان این مقاله، استفاده از شرایط اولتراسونیک برای پخش مناسب کاملا ضروری بوده و مقدار بهینه‌ای برای نسبت وزنی فعال‌کننده سطحی مورد استفاده به نانو لوله وجود دارد. نتایج بیانگر بهبود مشخصه‌های نانو و میکرو مکانیکی خمیر سیمان توسط نانو لوله‌های کربنی است.

تخلخل و میکرو ساختار کامپوزیت متشکل از سیمان پرتلند و نانو لوله کربنی چند دیواره توسط نوچایا و چاپیانیچ [۸] بررسی شده است. در این پژوهش خمیر سیمان حاوی سیمان پرتلند نوع ۱ و نانو لوله کربنی چند دیواره تا % ۱ وزن سیمان و نسبت آب به سیمان ۰/۵ تهیه شد. طبق بیان مؤلفین، تخلخل کلی مخلوط با افزایش محتوی نانو لوله کربنی کاهش می‌یابد. تصاویر اسکن میکروسکوپ الکترونی نیز اثر متقابل نانو لوله‌های کربنی و محصولات هیدراسیون را نشان می‌دهد که MWCNT ها بصورت پرکننده عمل می‌کنند و باعث میکرو ساختار چگال‌تر خمیر سیمان در مقایسه با مخلوط کنترل می‌شوند.

اثر نانو لوله‌های کربنی بر مشخصه‌های میکرو مکانیکی بتن با عملکرد بالا توسط کوالد و همکاران [۳] مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهند که نانو لوله‌های کربنی بر نسبت‌های محصولات هیدراسیون اثر می‌گذارند.

ورا آگولو و همکاران [۹] نانو لوله‌ها و نانو سیلیس و نانو رس را در کامپوزیت‌های سیمانی بکار برده‌اند. رفتار فیزیکی شیمیایی این نانو مصالح در سه تراز خمیر سیمان، ملات و بتن بررسی شده است. تقریباً تمامی نانو مصالح بکار رفته در بتن در صورتی‌که از پراکندگی مناسبی در مخلوط برخوردار باشند، فرایند هیدراسیون را تسریع نموده و مقاومت‌های فشاری و خمشی را بهبود می‌بخشند.

متاکسا و همکاران [۱۰] اثر مسلح کنندگی نانو لوله‌های چند دیواره کربنی (MWCNT) در خمیر سیمان که بخوبی در مخلوط پراکنده شده‌اند را بررسی نموده‌اند. مشخصه‌های مقاومت شکست افزایش یافته بیانگر قابلیت مسلح‌کنندگی عالی MWCNT است. نتایج این تحقیق نشان می‌دهند که مصرف درصدهای وزنی کم MWCNT (۰/۰۴۸ – ۰/۰۲۵ درصد وزنی سیمان) که بخوبی در مخلوط پراکنده شده‌اند می‌توانند مقاومت و سختی ماتریس سیمانی را به نحو مؤثری افزایش دهند. همچنین با توجه به نتایج این تحقیق نانو کامپوزیت‌ها، در مقایسه با خمیر سیمان ساده، مقادیر بیشتری از هیدرات‌های سیلیکات کلسیم با مقاومت بالا و تخلخل کمتری دارند. MWCNT ها بدلیل قطر کوچک (۴۰–۲۰ نانومتر) ، مقدار حفره‌های ریز را بصورت قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌دهند که منجر به کاهش تنش‌های ناشی از موئینگی و در نتیجه اثر مفید بر روی ظرفیت کرنشی اولیه نانو کامپوزیت‌ها می‌شود.

مسئله مهم در تهیه مخلوط با کیفیت هرچه بالاتر سیمان و نانو لوله‌های کربنی، رسیدن به مخلوط همگن و یکنواخت است بطوری‌که بتوان نانو لوله‌ها را در تمامی قسمت‌های مخلوط پخش کرده و از گلوله شدن آنها و تجمع در یک ناحیه جلوگیری کرد. برای پخش CNTها روش‌های گوناگونی آزمایش شده است به طور مثال می‌توان به تحقیقاتی که موسو و همکاران [۱۱] در سال ۲۰۰۹ با عنوان تأثیرات نانو لوله‌های کربنی بر روی خواص مکانیکی ترکیبات سیمان انجام دادند اشاره کرد که برای کوچکتر کردن دسته‌های نانو لوله کربنی، آنها را با استفاده از دستگاه اولتراسونیک به همراه استون به مدت ۴ ساعت مخلوط کردند و بعد از بخار شدن استون در ملات‌ها مورد استفاده قرار دادند. همین‌طور در آزمایش‌های دیگری که توسط ماکار و همکاران [۱۲] در سال ۲۰۰۷ انجام شد گسترش زمینه‌های استفاده از سیمان و ترکیب آن با نانو لوله‌های کربنی مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمایش‌ها از نانو لوله کربنی تک‌جداره استفاده شده است. این محققین برای پخش یکنواخت CNTها در داخل خمیر سیمان، نانو لوله‌های کربنی را قبل از مصرف همراه با ایزوپروپونال به مدت ۴ ساعت با استفاده از دستگاه اولتراسونیک مخلوط کرده و بعد از تبخیر شدن ایزوپروپونال در مخلوط مورد استفاده قرار دادند.

لی و همکاران [۱۳] برای پیوستگی بیشتر بین MWCNT و خمیر سیمان از شیوه کربوکسیلاسیون استفاده کرده‌اند. ایبارا و همکاران [۱۴] از سمغ عربی به عنوان عامل پراکنده‌کننده استفاده کرده‌اند. ونسوم و همکاران [۱۵] نیز از فوق‌روان‌کننده پلی‌کربوکسیلاتی به همراه MW-CNT استفاده کرده و در آزمایش‌های خود خواص الکتریکی کامپوزیت سیمان – نانو لوله را مورد تحقیق و بررسی قرار دادند. سویرزن و همکاران [۱۶] برای دسترسی به مخلوط همگن MWCNT و آب از پلیمر اسید پلی‌اکریلیک و دستگاه اولتراسونیک استفاده کردند که نتایج آزمایش‌های آنها افزایش در مقاومت فشاری ملات سیمان را نشان داد.

همان‌طور که دیده می‌شود پراکنده کردن یکنواخت CNTها در کلیه نقاط ملات از مشکلات اساسی بوده و می‌تواند نقش مهمی در بهبود خواص ملات‌های حاوی نانو لوله‌های کربنی ایفا نماید. این موضوع در هنگام استفاده از CNTها با طول زیاد می‌تواند اساسی‌تر باشد.

در این تحقیق سعی شده است ضمن بررسی مقاومت‌های خمشی و فشاری و میزان جذب انرژی ملات‌های سیمانی حاوی درصدهای متفاوت نانو لوله‌های کربنی، روش‌های متفاوت پخش نانو لوله‌های کربنی داخل ملات سیمان نیز ارزیابی شده و برروی نتایج و تصاویر میکروسکوپ الکترونی بحث شود.

۲- مطالعات آزمایشگاهی

در این تحقیق اثر بکارگیری نانو لوله‌های کربنی بر روی مقاومت خمشی و قابلیت جذب انرژی ملات سیمانی استاندارد در مقایسه با ملات سیمانی معمولی باتوجه به تأثیر درصدهای وزنی مختلف نانو لوله بکار رفته و همین‌طور روش‌های مختلف پراکنده کردن آنها در داخل مخلوط مورد بررسی قرار گرفته است.

برای ارزیابی مقاومت خمشی، آزمایش خمش سه‌نقطه‌ای تیرهای ملات سیمانی مورد استفاده قرار گرفته است. نمونه‌های ملات سیمانی پایه با

استفاده از سیمان پرتلند معمولی مطابق استاندارد ASTM C348 [۱۷] آماده شده‌اند. نمونه‌های حاوی نانو لوله با افزودن ۰/۵ و ۰/۷ درصد وزنی سیمان نانو لوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNT) به ملات‌های سیمانی بدست آمده‌اند. در نمونه‌های ملات استاندارد حاوی نانو لوله با نسبت آب به سیمان ثابت ۰/۴۸۵ برای رسیدن به سیلان % ۵±۱۱۰ مورد نظر در استاندارد ASTM C348 [۱۷] از فوق روان‌کننده پلی‌کربوکسیلاتی فاقد یون کلر استفاده شده است. ماسه مصرفی با دانه‌بندی مطابق استاندارد ASTM C778 [۱۸] بصورت جدول (۱) است.

جدول ۱: دانه بندی ماسه مورد استفاده

شماره الک	درصد مانده روی الک	مانده تجمعی	درصد عبوری
۳۰	۰	۰	۱۰۰
۴۰	۳۰	۳۰	۷۰
۵۰	۴۵	۷۵	۲۵
۱۰۰	۲۵	۱۰۰	۰

جدول ۲: نسبت‌ها و طرح‌های اختلاط ملات سیمان

نمونه‌ها		CM1	CM2	CM3	CM4
نسبت وزنی طرح اختلاط (درصد وزن سیمان)	سیمان	100	100	100	100
	ماسه	275	275	275	275
	آب	48.5	48.5	48.5	48.5
	روان‌کننده	0.5	1.2	1.2	1.2
	نانولوله	0	0.5	0.5	0.7
فعال‌کننده سطحی (درصد وزن آب)		0	0	0.05	0
مدت قرار گرفتن در شرایط اولتراسونیک (دقیقه)		0	60	60	40

نسبت‌ها و طرح‌های اختلاط ملات سیمان در جدول (۲) آورده شده‌اند. همان‌طور که در استاندارد ASTM C305 [۱۹] گفته شده، برای اختلاط ملات ابتدا آب داخل مخلوط‌کن ریخته شده، سپس سیمان به آن اضافه شده و برای مدت ۳۰ ثانیه با سرعت پایین مخلوط شده است. سپس در حالی‌که مخلوط‌کن با سرعت آرام کار می‌کند همه ماسه به آرامی در مدت ۳۰ ثانیه به مخلوط اضافه شده است. بعد از آن مخلوط به مدت ۳۰ ثانیه با سرعت متوسط هم زده شده است. مخلوط‌کن به مدت ۱/۵ دقیقه خاموش شده و در ۱۵ ثانیه اول از این زمان همه ملات‌های کناره مخلوط‌کن به داخل آن برگردانده شده و در زمان باقی مانده مخلوط‌کن حاوی ملات با درب آن پوشانده شده است. در انتها مخلوط یک دقیقه با سرعت متوسط هم زده شده است. در مورد ملات‌های سیمانی حاوی نانو لوله‌های کربنی، این مواد بطوری‌که شرح داده خواهد شد به کل آب مخلوط اضافه شده و پس از تهیه سوسپانسیون یکنواخت، مشابه روند تهیه ملات سیمانی پایه که بیان شد به ملات اضافه شده است. مشخصات نانو لوله‌های بکار رفته در جدول (۳) آورده شده است.

جدول ۳: مشخصات نانو لوله‌های کربنی (MWCNT)

قطر خارجی(nm)	۱۵-۸
طول(μm)	~۵۰
خلوص(%)	>۹۵
SSA (m^2/g)	>۲۳۳
محتوی -OH (%wt)	۳,۷۰
روش ساخت	CVD

برای پخش مناسب نانو لوله در داخل ملات سیمان و مطالعه اثر روش اختلاط، از دو روش بکارگیری فعال‌کننده سطحی و نانو لوله کربنی عامل‌دار استفاده شده است. نانو لوله‌های کربنی عامل‌دار بکار رفته از نوع عامل‌دار شده صنعتی با عامل هیدروکسیل (-OH) به مقدار ۳/۷ درصد وزنی نانو لوله می‌باشند. بدلیل پیوندهای کوالانسی قطبی موجود در گروه عاملی هیدروکسیل، قابلیت حل بهبود یافته است. به عبارت دیگر هیدروفیل بودن عامل سطحی بکار رفته باعث ماندگاری سوسپانسیون یکنواخت شده با اولتراسونیک شده و با ایجاد دافعه بین نانو لوله‌های کربنی موجب پخش مناسب‌تر آنها در مجاورت اولتراسونیک می‌شود. در یک سری از نمونه‌ها، محلول آبی حاوی نانو لوله کربنی عامل‌دار به مدت یک ساعت بدون استفاده از فعال‌کننده سطحی تحت شرایط اولتراسونیک قرار گرفت. در سری دوم بعد از افزودن فعال‌کننده سطحی و نانو لوله عامل‌دار به آب مصرفی، به همان مدت زمان نمونه‌های سری اول، محلول تحت شرایط اولتراسونیک قرار داده شد. پس از پخش نانو لوله و مخلوط کردن در ملات سیمانی نمونه‌های تیری ۴۰×۴۰×۱۶۰ mm مطابق ASTM C348 [۱۷] ساخته شده و برای عمل‌آوری به مدت یک روز در اتاق رطوبت و تا زمان انجام آزمایش در سنین ۷ و ۲۸ روزه در آب آهک نگهداری شدند.

فعال‌کننده سطحی مورد استفاده از نوع SDS و به میزان ۰/۰۵درصد وزن آب سوسپانسیون است. یو و همکاران [۲۰] از همین نوع فعال‌کننده سطحی و شرایط اولتراسونیک برای پخش مناسب استفاده کرده‌اند. همچنین به کاربرد SDS در مطالعات دیگری نیز اشاره شده است [۱۴]، [۲۱]. دستگاه اولتراسونیک مورد استفاده در این تحقیق از نوع پروب‌دار بوده و مدت زمان اولتراسونیک برای هر نمونه و مقدار فعال‌کننده سطحی استفاده شده در جدول (۲) آمده است.

نمونه‌های مختلفی با درصدهای وزنی متفاوت نانو لوله و روش‌های متفاوت پخش (مطابق جدول (۲)) آماده و تحت آزمایش خمش سه نقطه‌ای قرار گرفتند. بدین منظور مطابق استاندارد ASTM C348 [۱۷] برای هر نوع و هر سن آزمایش ۳ نمونه تیر ملات سیمانی ساخته شد.

در سنین ۷ و ۲۸ روزه بلافاصله پس از خارج کردن از شرایط عمل‌آوری تحت بارگذاری خمش سه نقطه‌ای قرار گرفت. بطوری‌که فاصله دو تکیه‌گاه مفصلی ساده، برابر ۱۲ cm بوده بار متمرکز در وسط دهانه اعمال شد. دستگاه بارگذاری از نوع کنترل تغییرمکان بوده و امکان ثبت بار و تغییرمکان وسط دهانه در هر لحظه را دارد. نرخ اعمال بار برابر ۰،۰۵ mm/min است. بارگذاری با نرخ ثابت تا زمان شکست نمونه ها انجام شد و نمودار بار–تغییرمکان وسط دهانه رسم شد.

سپس مطابق استاندارد ASTM C349 [۲۲] مقاومت فشاری ملات‌های سیمانی روی نمونه‌های شکسته شده در خمش اندازه‌گیری و مقایسه شدند. برای تفسیر بهتر نتایج بدست آمده و بررسی اثر نحوه پخش نانو لوله‌ها داخل کامپوزیت‌های سیمانی تصاویر اسکن میکروسکوپ الکترونی SEM نیز تهیه شده است.

۳- نتایج و بحث

در استفاده از نانو لوله‌ها کیفیت پخش مواد نانو در داخل ملات عامل تأثیرگذار است و میزان توزیع یکنواخت آن می‌تواند تحت تأثیر روش‌های مختلف اختلاط باشد. یکی از روش‌های پخش نانو لوله‌ها در داخل ملات سیمان استفاده از فعال‌کننده‌های سطحی است. خاصیت حباب‌زایی فعال‌کننده سطحی موجب تولید کف هنگام مخلوط کردن ملات‌های سیمانی می‌شود. در نتیجه تولید کف، حجم ملات افزایش یافته و منجر به افزایش تخلخل و کاهش وزن مخصوص ملات سیمانی می‌شود. همان‌طور که انتظار می‌رود افزایش تخلخل باعث کاهش مقاومت‌های مکانیکی از جمله فشاری و خمشی ملات سیمان حاوی الیاف می‌شود. همچنین عدم پخش مناسب الیاف در داخل مخلوط و گلوله شدن آنها و تجمع الیاف در نقاطی از ملات می‌تواند عملاً کارکرد مورد انتظار الیاف را مختل نماید.

یکی دیگر از روش‌های پراکنده سازی نانو لوله‌های کربنی در داخل مخلوط‌ها، استفاده از نانو لوله‌های کربنی عامل‌دار است که این روش در تهیه مخلوط‌هایی مانند ملات‌های سیمانی و بتن می‌تواند مؤثرتر باشد. در این روش گروه‌های عاملی (مانند هیدروکسیل یا اسید کربوکسیلیک) روی نانو لوله تشکیل می‌شوند که به پراکندگی هرچه بیشتر آنها داخل کامپوزیت کمک می‌کنند.

شکل (۱) نمودارهای بار – جابجایی مربوط به آزمایش خمش سه نقطه‌ای نمونه‌های گفته شده را نشان می‌دهد. همچنین در جدول (۴) مقاومت‌های فشاری و خمشی و میزان جذب انرژی برای نمونه‌های مختلف مقایسه شده است. برای محاسبه میزان جذب انرژی نمونه‌ها تحت بارگذاری خمشی، سطح زیر نمودار بار – جابجایی ارائه شده در شکل (۱) محاسبه شده است. هرکدام از مقادیر ذکر شده در این جدول نشان‌دهنده مقدار میانگین بدست آمده از آزمایش برروی سه نمونه است. شکل‌های شماره (۲) تا (۴) به ترتیب مربوط به تصاویر SEM نمونه‌های ملات سیمانی پایه، ملات سیمانی حاوی ۰/۵ درصد وزنی نانو لوله عامل‌دار بدون فعال‌کننده سطحی و ملات سیمانی حاوی ۰/۵ درصد وزنی نانو لوله عامل‌دار با فعال‌کننده سطحی هستند.

در این تحقیق مقاومت‌های خمشی و فشاری، تغییرشکل نهایی و میزان جذب انرژی ملات‌های حاوی درصدهای مختلف نانو لوله در مقایسه با ملات معمولی مورد آزمایش و ارزیابی قرار گرفت. همان‌طور که از شکل (۱) و جدول (۴) قابل تشخیص است تمامی نمونه‌های دارای نانو لوله، مقاومت خمشی، تغییرشکل نهایی و میزان جذب انرژی بیشتری نسبت به ملات سیمانی معمولی از خود نشان می‌دهند.

میانگین مقاومت خمشی ۲۸ روزه نمونه‌های ملات سیمانی استاندارد CM1 برابر ۳/۷۵ مگاپاسکال است. کمترین میزان مقاومت خمشی نمونه‌های دارای نانو لوله مربوط به نمونه‌های CM3 و برابر ۳/۹۸ مگاپاسکال است که نسبت به نمونه‌های ملات سیمانی معمولی % ۶ افزایش را نشان می‌دهد. پس از آن نمونه‌های CM2 با مقاومت خمشی ۴/۶۴ مگاپاسکال، % ۲۳ افزایش را نشان می‌دهند. بیشترین افزایش مقاومت خمشی مربوط به نمونه‌های CM4 است که مقاومت خمشی آن برابر ۵/۴۶ مگاپاسکال بوده و % ۴۵ افزایش نسبت به نمونه‌های بدون نانو لوله داشته است.

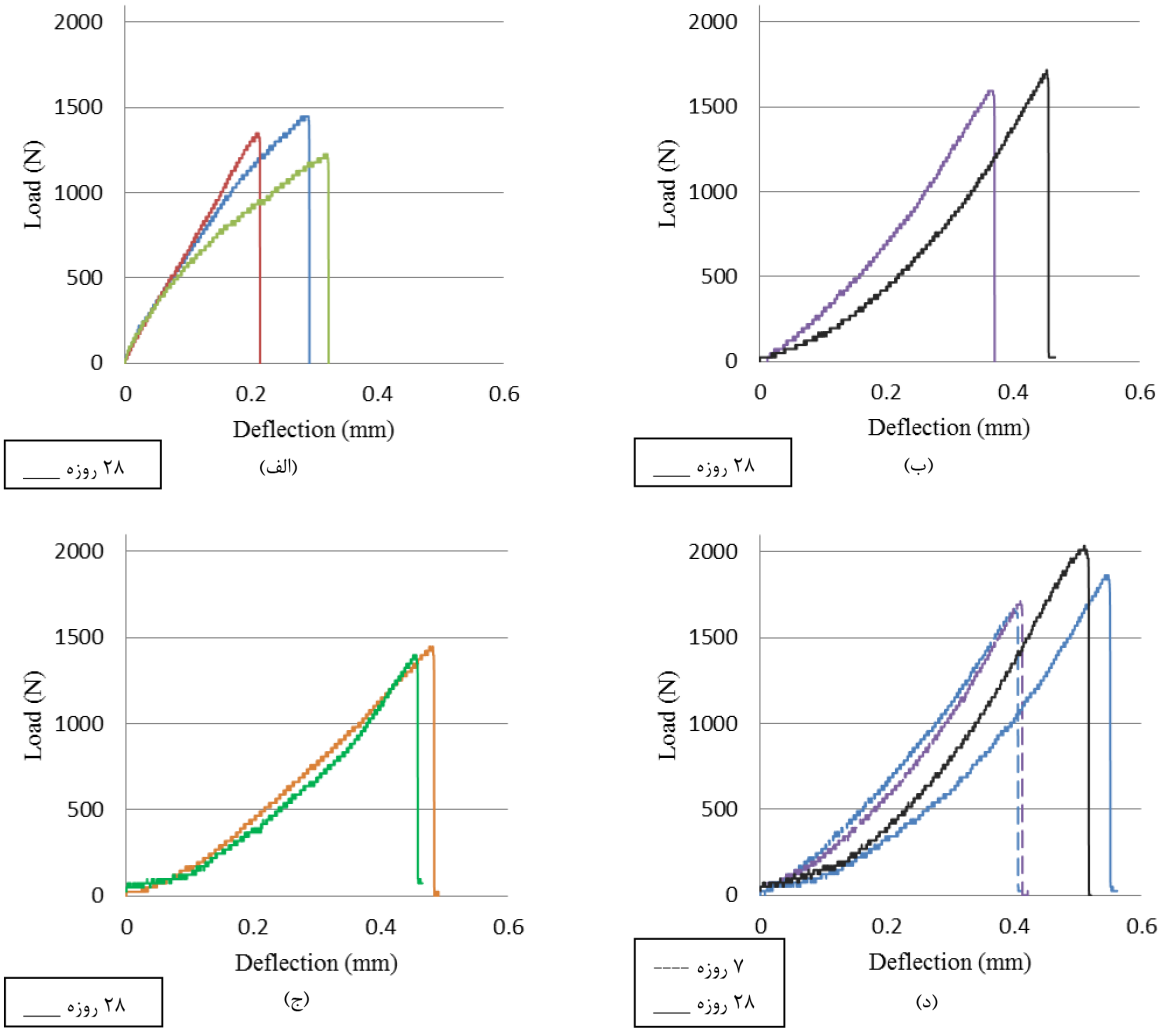
میانگین قابلیت جذب انرژی نمونه‌های ملات سیمانی استاندارد CM1 برابر ۲۱۲ نیوتن میلی‌متر است که در نمونه‌های CM3 با % ۲۷ افزایش برابر ۲۶۹/۵ نیوتن میلی‌متر و در نمونه‌های CM2 با % ۳۰ افزایش ۲۷۶/۱ نیوتن میلی‌متر و در نمونه‌های CM4 با % ۸۳ افزایش برابر ۳۸۷/۷ نیوتن میلی‌متر است.

جدول ۴: مقاومت‌های خمشی و فشاری و قابلیت جذب انرژی نمونه‌ها

نمونه‌ها		CM1	CM2	CM3	CM4
مقاومت خمشی (MPa)	۷ روزه	۳،۷۵	۴،۶۴	۳،۹۸	۴،۷۴
	۲۸ روزه				۵،۴۶
قابلیت جذب انرژی (N.mm)	۷ روزه	۲۱۲،۰	۲۷۶،۱	۲۶۹،۵	۲۹۱،۵
	۲۸ روزه				۳۸۷،۷
مقاومت فشاری (MPa)	۹۰ روزه	۲۳،۵۷	۲۰،۵۶	۱۰،۳۲	۲۷،۹۳

همان‌طور که مشاهده می‌شود اثر نانو لوله‌ها در افزایش قابلیت جذب انرژی بیشتر از اثر آنها در افزایش مقاومت خمشی است که می‌تواند بدلیل عملکرد مناسب نانو لوله‌ها در بستن ریزترک‌ها و افزایش تغییرشکل نهایی قبل از گسیختگی باشد.

باتوجه به جدول (۴)، کمترین مقاومت فشاری مربوط به نمونه‌های CM3 با ۱۰/۳۲ مگاپاسکال و بیشترین آن مربوط به نمونه‌های CM4 با ۲۷/۹۳ مگاپاسکال است. مطابق انتظار، کف‌زایی فعال‌کننده سطحی باعث کاهش قابل ملاحظه مقاومت فشاری شده است.



شکل ۱: منحنی‌های بار- جابجایی آزمایش خمش سه نقطه‌ای: الف) نمونه‌های CM1 ب) نمونه‌های CM2 ج) نمونه‌های CM3 د)نمونه‌های CM4

اثرات افزایش سن نمونه‌های حاوی نانو لوله با آزمایش‌های خمشی ۷ و ۲۸ روزه مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به شکل (۱- د) در نمونه‌های CM4 مقایسه مقاومت‌های خمشی و قابلیت جذب انرژی ۷ و ۲۸ روزه نشانگر افزایش ۱۵ % مقاومت خمشی و ۳۳ % قابلیت جذب انرژی از سن ۷ به ۲۸ روز می‌باشد.

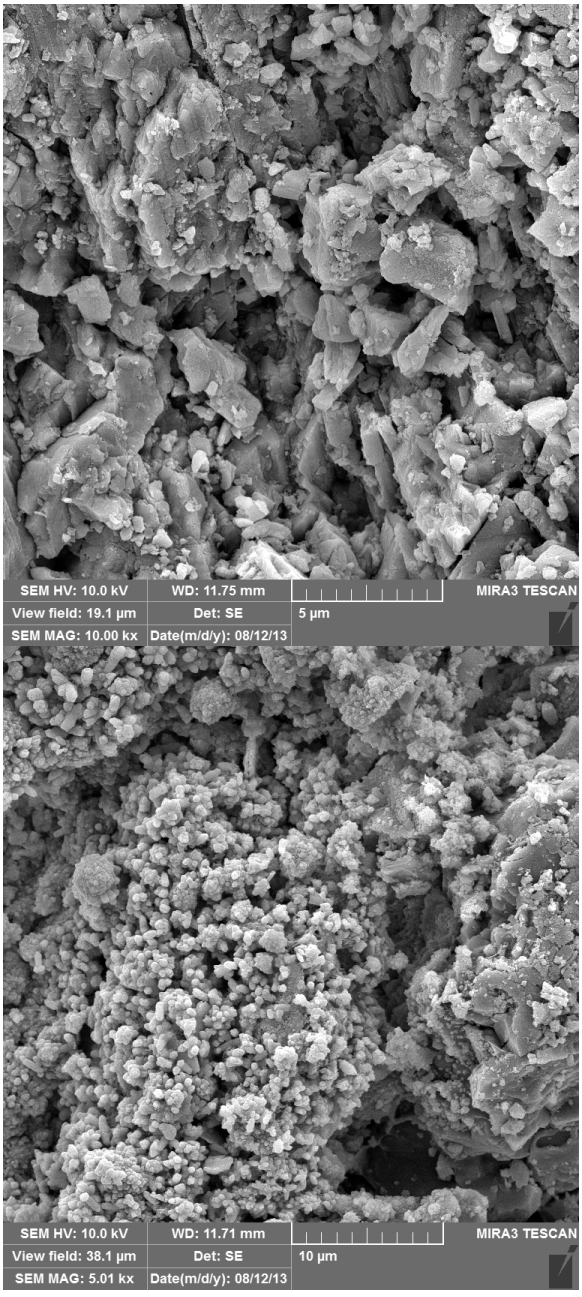
در محدوده آزمایش‌های انجام شده در این تحقیق، افزایش نانو لوله-های کربنی موجب افزایش مقاومت خمشی و قابلیت جذب انرژی و تغییرشکل نهایی شد؛ هرچند که این افزایش خطی نیست. روش پخش نیز می‌تواند به عنوان عامل اثرگذار در نتایج حاصله باشد. بطوری‌که در نمونه‌های CM2 و CM3 که هردو حاوی ۰/۵ درصد وزنی سیمان، نانو لوله عامل‌دار می‌باشند و روش پخش یکی از آنها با استفاده از فعال‌کننده سطحی و دیگری بدون فعال‌کننده سطحی است؛ تفاوت‌های مشاهده شده در مقاومت‌های فشاری و خمشی و همچنین جذب انرژی مربوط به نحوه پخش نانو لوله در داخل ملات سیمانی است. تصاویر SEM بدست آمده از نمونه‌های حاوی نانو لوله عامل‌دار پخش شده تحت اولتراسونیک نشان‌دهنده پخش مناسب آنها داخل مخلوط، حتی بدون استفاده از فعال‌کننده سطحی است (شکل (۳)). به عبارت دیگر حذف فعال‌کننده سطحی و اثر مخرب کف‌زایی آن و استفاده از نانو لوله‌های کربنی دارای گروه‌های عاملی هیدروکسیل با پیوندهای کووالانسی قطبی این گروه عاملی، که افزایش قابلیت پخش در آب را در پی دارد به پراکنده شدن مناسب‌تر نانو لوله‌ها در مجاورت شرایط اولتراسونیک کمک کرده‌اند که منجر به افزایش مقاومت‌های مکانیکی شده است.

عدم پراکندگی مناسب و گلوله شدن بدلیل تولید کف در مخلوط ملات سیمانی حاوی فعال‌کننده سطحی در شکل (۴) قابل مشاهده است.

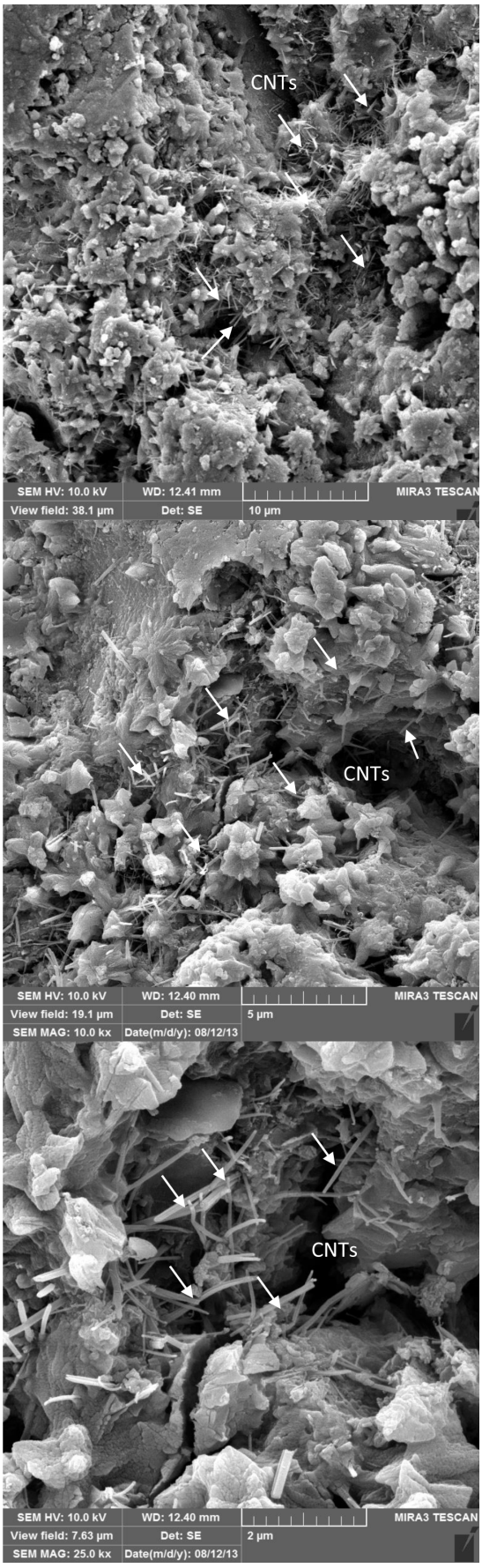
در نمونه‌های CM4 که دارای ۰/۷ درصد وزنی سیمان، نانو لوله عامل‌دار می‌باشند، بیشترین انرژی جذب شده در مقایسه با سایر نمونه‌ها مشاهده می‌شود. در این نمونه‌ها با استفاده از روش پخش مناسب‌تر اشاره شده، افزایش نانو لوله بکار رفته باعث افزایش جذب انرژی و مقاومت‌های فشاری و خمشی شده است. بطوری‌که حتی در نمونه‌های با سن ۷ روز مقاومت خمشی و جذب انرژی بیشتری در مقایسه با نمونه‌های سن ۲۸ روزه که مقدار نانو لوله کمتری دارند مشاهده می‌شود (شکل (۱) و جدول (۴)).

همچنین با مراجعه به شکل (۱) می‌توان افزایش قابل‌توجه در تغییرشکل نهایی نمونه‌های CM4 ۲۸ روزه را در مقایسه با نمونه–های کنترل CM1 مشاهده نمود.

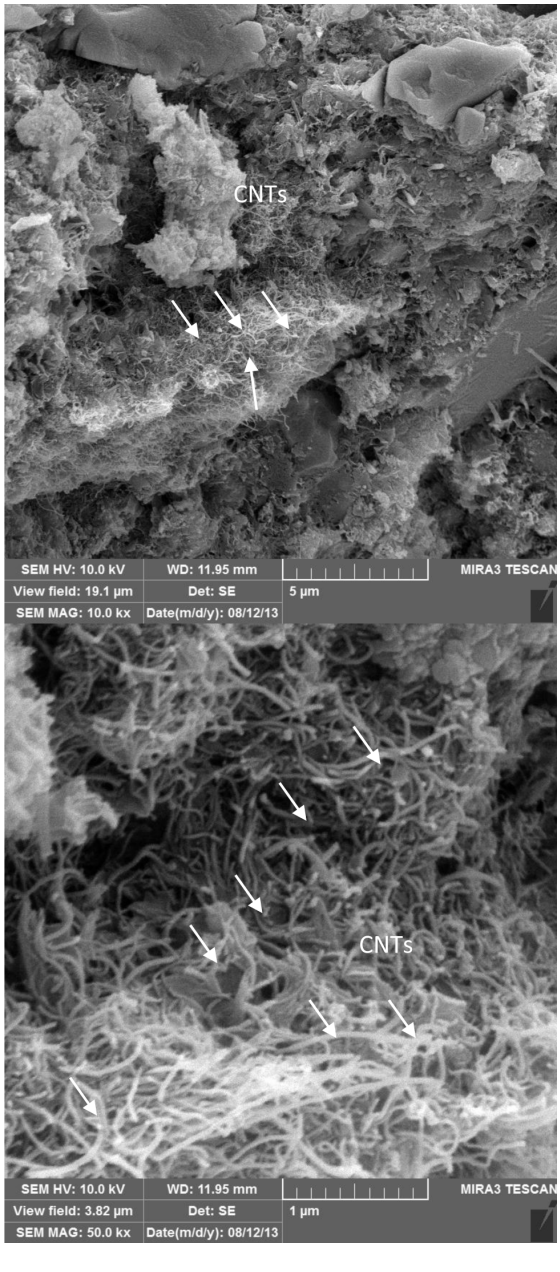
هدف اصلی از تهیه تصاویر SEM بررسی نحوه پخش نانو لوله در کامپوزیت سیمانی می‌باشد. با این وجود تصاویر SEM ارائه شده از نمونه‌های بدون نانو لوله در شکل (۲) فقط برای مقایسه ساختار کامپوزیت سیمانی در حضور و نبود نانو لوله کربنی است. در شکل (۳) به وضوح شاهد نانو لوله‌های کربنی هستیم که بصورت یکنواخت‌تر در داخل کامپوزیت پخش شده‌اند و در مقابل تجمع و گلوله شدن نانو لوله کربنی در شکل (۴) قابل مشاهده است.



شکل ۲: تصاویر اسکن میکروسکوپ الکترونی (SEM) نمونه‌های CM1 (بدون MWCNT)



شکل ۳: تصاویر اسکن میکروسکوپ الکترونی (SEM) نمونه‌های CM2 (حاوی ۰/۵ درصد وزنی MWCNT عامل‌دار و ۶۰ دقیقه قرار گرفته تحت شرایط اولتراسونیک بدون فعال‌کننده سطحی)



شکل ۴: تصاویر اسکن میکروسکوپ الکترونی (SEM) نمونه‌های CM3 (حاوی ۰/۵ درصد وزنی MWCNT عامل‌دار و ۶۰ دقیقه قرار گرفته تحت شرایط اولتراسونیک با فعال‌کننده سطحی)

٤- نتیجه‌گیری

در این پژوهش اثرات استفاده از درصدهای مختلف نانو لوله‌های کربنی برروی خواص مکانیکی ملات‌های سیمانی شامل مقاومت‌های فشاری و خمشی، تغییرشکل نهایی و قابلیت جذب انرژی مورد آزمایش و بررسی قرار گرفت و نتایج زیر حاصل شد:

- استفاده از روش‌های مختلف پخش به نتایج متفاوت منجر می‌شود.
- در روش پخش نانو لوله با استفاده از فعال‌کننده سطحی، خاصیت حباب‌زایی فعال‌کننده سطحی مورد استفاده موجب تولید کف هنگام مخلوط کردن ملات شد. تولید کف باعث افزایش حجم و تخلخل ملات و کاهش مقاومت‌های فشاری و خمشی شد. همچنین تصاویر SEM این نمونه‌ها نشانگر عدم پخش مناسب نانو لوله و گلوله شدن آنها و تشکیل نواحی ضعیف است که عملکرد مورد انتظار الیاف را مختل نموده است. این امر می‌تواند به کف‌زایی فعال‌کننده سطحی و مختل شدن کارکرد مورد انتظار آن که کمک به پخش نانو لوله است مرتبط باشد. از این رو بهتر است در مطالعات آتی برای غلبه بر کف‌زایی فعال‌کننده‌های سطحی، استفاده از کف‌زداهای مناسب بررسی شود. همچنین این پدیده می‌تواند متأثر از انتخاب فعال‌کننده سطحی نامناسب و یا روش نامناسب پخش با این فعال‌کننده سطحی باشد.
- در روش پخش نانو لوله عامل‌دار بدون استفاده از فعال‌کننده سطحی و در نتیجه حذف اثر کف‌زایی آن و در عوض بهره‌گیری از خاصیت هیدروفیل گروه عاملی و ایجاد دافعه آن بین نانو لوله‌ها و همین‌طور استفاده از شرایط اولتراسونیک به عنوان یک بخش ضروری در پراکنده ساختن نانو لوله‌های کربنی، پخش مناسب‌تر مطابق تصاویر SEM حاصل شد و در نتیجه مقاومت‌های فشاری و خمشی و قابلیت جذب انرژی ملات سیمانی بهبود یافت.
- در محدوده آزمایش‌های انجام شده در این تحقیق، استفاده از نانو لوله در ملات‌های سیمانی موجب بهبود خواص مکانیکی ملات می‌شود و این اثر می‌تواند با افزایش سن نمونه و درصد الیاف مصرفی بیشتر شود. گفتنی است که هرچقدر بتوان پیوستگی مناسب بین نانو لوله‌ها و خمیر سیمان را افزایش داده و از کلوخه‌زایی نانو لوله‌ها که در نتیجه نیروهای واندروالسی ایجاد می‌شود کم کرد؛ با توجه به مدول الاستیسیته بسیار بالای نانو لوله‌ها می‌توان انتظار افزایش هرچه بیشتر در خواص مکانیکی کامپوزیت‌های سیمانی را داشت.
- با توجه به نتایج، اثر نانو لوله‌های کربنی چند دیواره در افزایش قابلیت جذب انرژی بیشتر از مقاومت خمشی است و در نهایت می‌تواند در بهبود شکل‌پذیری مورد توجه قرار گیرد.

٥- مراجع

[1] A. Keyvani, “Huge opportunities for industry of nanofibrous concrete technology,” International Journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 3, no. 1, pp. 3–11, 2007.

[2] M. S. Konsta-Gdoutos, Z. S. Metaxa, and S. P. Shah, “Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement nanocomposites,” Cement and Concrete Composites, vol. 32, no. 2, pp. 110–115, Feb. 2010.

[3] T. Kowald, N. Dörbaum, and R. Trettin, “Influence of Carbon Nanotubes on the micromechanical properties of a model system for ultra-high performance

Construction Materials, 2005, pp. 1–10.

[13] G. Y. Li, P. Ming, and X. Zhao, "Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes," Carbon, vol. 43, pp. 1239–1245, 2005.

[14] Y. S. De Ibarra, J. J. Gaitero, E. Erkizia, and I. Campillo, "Atomic force microscopy and nanoindentation of cement pastes with nanotube dispersions," Physica status solidi, vol. 203, no. 6, pp. 1076–1081, 2006.

[15] S. Wansom, N. J. Kidner, L. Y. Woo, and T. O. Mason, "AC-impedance response of multi-walled carbon nanotube / cement composites," Cement & Concrete Composites, vol. 28, no. 6, pp. 509–519, 2006.

[16] A. Cwirzen, K. Habermehl-Cwirzen, and V. Penttala, "Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement / carbon nanotube composites," Advances in Cement Research, vol. 20, no. 2, pp. 65–73, 2008.

[17] ASTM C 348, "Standard Test Method for Flexural Strength of Hydraulic-Cement Mortars," 2008.

[18] ASTM C 778, "Standard Specification for Standard Sand," 2002.

[19] ASTM C 305, "Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency."

[20] X. Yu and E. Kwon, "A carbon nanotube/cement composite with piezoresistive properties," Smart Materials and Structures, vol. 18, no. 5, May 2009.

[21] B. Han, X. Yu, and J. Ou, "Dispersion of carbon nanotubes in cement-based composites and its influence on the piezoresistivities of composites," in ASME 2009 Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems, 2009.

[22] ASTM C 349, "Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic-Cement Mortars (Using Portions of Prisms Broken in Flexure)," 2008.

concrete," in Second International Symposium on Ultra High Performance Concrete, 2008, pp. 129–134.

[4] N. Grobert, "Carbon nanotubes–becoming clean," Materials Today, vol. 10, no. 1, pp. 28–35, 2007.

[5] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications. Springer, 2001.

[6] M. Terrones, "Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes," Annual Review of Materials Research, pp. 419–501, Aug. 2003.

[7] M. S. Konsta-Gdoutos, Z. S. Metaxa, and S. P. Shah, "Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials," Cement and Concrete Research, vol. 40, no. 7, pp. 1052–1059, 2010.

[8] T. Nochaiya and A. Chaipanich, "Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials," Applied Surface Science, vol. 257, no. 6, pp. 1941–1945, 2011.

[9] J. Vera-Agullo, V. Chozas-Ligero, D. Portillo-Rico, M. J. García-Casas, A. Gutiérrez-Martínez, J. M. Mieres-Royo, and J. Grávalos-Moreno1, "Mortar and Concrete Reinforced with Nanomaterials," in Nanotechnology in Construction 3, 2009, pp. 383–388.

[10] Z. S. Metaxa, M. S. Konsta-Gdoutos, and S. P. Shah, "Carbon nanotubes reinforced concrete," ACI Special Publication, vol. 267, no. 2, pp. 11–20, 2009.

[11] S. Musso, J. Tulliani, G. Ferro, and A. Tagliaferro, "Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites," Composites Science and Technology, vol. 69, no. 11–12, pp. 1985–1990, 2009.

[12] J. Makar, J. Margeson, and J. Luh, "Carbon Nanotube / Cement Composites – Early Results and Potential Applications," in 3rd International Conference on