



سنتز و مشخصه‌یابی کامپوزیت سیمان - نانولوله کربنی تولید شده به روش نهشت بخار شیمیایی

فاطمه قهارپور^۱، علی بهاری^۲، مجید عباسی^{۳*}

۱- دانشجوی دکترا، فیزیک حالت جامد، دانشگاه مازندران، مازندران

۲- استاده، فیزیک حالت جامد، دانشگاه مازندران، مازندران

۳- استادیار، مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل

* abbasim@nit.ac.ir, 47148-71167 صندوق پستی

چکیده	اطلاعات مقاله
<p>تقویت مواد با استفاده از نانولوله‌های کربنی، رویکردی جدید در ساخت کامپوزیت‌های نو و پیشرفته است. در این بین، استفاده از نانولوله‌های کربنی برای تقویت مواد سیمانی از جمله سیمان‌های ترمیمی مورد توجه قرار گرفته است. چالش مهم در ساخت کامپوزیت سیمان- نانولوله کربنی فرآیند سنتز نانولوله روی سیمان است. در این مقاله، سنتز و مشخصه‌یابی کامپوزیت سیمان- نانولوله کربنی تولید شده به روش نهشت بخار شیمیایی ارزیابی شده است. این سنتز در دمای 800 درجه سانتی‌گراد و با استفاده از گاز استیلن به‌عنوان منبع کربنی، آرگون به‌عنوان گاز حامل و اکسید آهن هماتیته به‌عنوان عامل کاتالیستی انجام شد. از روش تلقیح مرطوب برای آماده‌سازی بستر کاتالیستی شامل ذرات سیمان و اکسید آهن استفاده شد. مشخصه‌یابی کامپوزیت سیمان- نانولوله کربنی و کیفیت نانولوله‌های کربنی به‌ترتیب با استفاده از تصاویر میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی و عبوری و آنالیز اشعه ایکس و طیف‌سنجی رامان انجام شد. همچنین بهره‌کربنی محصول سنتز شده به‌وسیله آنالیز حرارتی جرمی تعیین شد. نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان داد که به روش نهشت بخار شیمیایی امکان رسوب نانولوله‌های کربنی با توزیع قطری، بهره و کیفیت مناسب وجود دارد. همچنین مشاهده شد که بیشتر نانولوله‌های کربنی سنتز شده دارای سرهای باز هستند که بیانگر رشد از سر نانولوله‌های کربنی است. در نهایت نتایج آزمون‌های مکانیکی نشان داد که حضور نانولوله‌های کربنی با ساز و کار پل‌زدن، بیرون‌زدگی و پرکردن تخلخل‌ها موجب تقویت مقاومت فشاری نمونه‌های ملات سیمان شده است.</p>	<p>دریافت: ۹۵/۶/۱۶ پذیرش: ۹۵/۱۰/۱</p> <p>کلیدواژگان: سیمان نانولوله کربن کامپوزیت نهشت بخار شیمیایی</p>

Synthesis and characterization of cement-CNT composite produced by CVD process

Fatemeh Ghaharpour¹, Ali Bahari¹, Majid Abbasi^{2*}

1- Department of Physics, University of Mazandaran, Mazandaran, Iran

2- Department of Materials Science and Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

*P.O.B. 47148-71167, Babol, Iran, abbasim@nit.ac.ir

Keywords

Cement
Carbon nanotubes
Composite
Chemical vapor deposition

Abstract

Reinforcing of materials using carbon nanotubes are new approach for development of new and or advanced composites. In the meantime, the use of carbon nanotubes to reinforce cementitious materials, especially reconstructing cement, is considered. The synthesis process of nanotubes on cement is the main problem in making the composite. In the paper, synthesis and characterization of cement-CNT composite produced by CVD process was investigated. The CVD process at 800°C using acetylene gas as a carbon source, argon as carrier gas and hematite iron oxide as a catalyst was performed. Wet impregnation method for preparing the catalyst bed of cement and iron oxide particles were used. FESEM, EDX, TEM and Raman spectroscopy were used to characterization CNTs/Cement composite and the size, morphology and quality of CNTs respectively. The growth yield of carbon nanotubes was determined by TGA. The results showed that the chemical vapor deposition method allows the deposition of carbon nanotubes with proper distribution of diameters and quality. It was also observed that most of the synthesized carbon nanotubes have open ends that represent the end growth of the carbon nanotubes. Finally the result of mechanical tests indicated that CNTs addition to the cement paste dramatically the increased compressive strength by bridging between cracks and filling pores.

Please cite this article using:

Ghaharpour, F. Bahari, A. and Abbasi, M., "Synthesis and characterization of cement- CNT composite produced by CVD process", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 4, No. 3, pp. 295-302, 2017.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

۱- مقدمه

سیمان از پرمصرف‌ترین مواد در صنعت برای تولید سازه‌های عظیم نظیر پل‌ها، تونل‌های طویل، برج‌ها، چاه‌های نفت و... محسوب می‌شود. کاربرد گسترده سیمان و مباحث مربوط به نگهداری و ترمیم سازه‌های سیمانی، نیاز به تحقیقات بر روی تقویت خواص مکانیکی، الکتریکی و دوام مواد سیمانی به ویژه از طریق افزودن مواد نانومتری را بیشتر کرده است [1-3].

طی سال‌های اخیر، نانو مواد کربنی مانند نانوفیبرها و نانولوله‌های کربنی و گرافن‌ها به علت خواص بسیار مفید و چشم‌گیرشان مانند استحکام کششی، مدول الاستیسیته، هدایت الکتریکی و گرمایی بالا برای ساخت کامپوزیت با کاربردهای چندگانه بسیار مورد توجه هستند [4-6]. نانومواد کربنی به علت وجود نیروی ضعیف واندروالسی ذاتا تمایل به توده‌شدن دارند به همین دلیل یکی از اشکالات بزرگ کامپوزیت‌هایی که از مواد کربنی در آن‌ها استفاده شده است، پخش همگن مواد کربنی در زمینه کامپوزیت است [7].

روش‌های زیادی برای پخش بهتر نانولوله‌های کربنی در ماده زمینه از جمله روش‌های فیزیکی مانند استفاده از امواج فراصوتی و روش‌های شیمیایی مانند استفاده از سورفکتانت‌های مختلف و عامل‌دار کردن نانولوله‌ها به وسیله اسیدشویی با اسیدهای مختلف، مورد استفاده قرار گرفته است. اما در بهترین شرایط صرف‌نظر از اثرات منفی سورفکتانت‌ها در مقادیر بالا و آسیب‌های ساختاری که نانولوله‌ها در جریان اسیدشویی متحمل می‌شوند و یا کوتاه شدن طول نانولوله‌ها در اثر آلتراسونیک، درصد ماده کربنی مورد استفاده در ترکیب کامپوزیت در روش‌های فوق، بسیار کم خواهد بود. همین مساله باعث می‌شود که اثرات کافی در تقویت‌کنندگی کامپوزیت اتفاق نیافتد [8-11].

سنتر مستقیم نانولوله و نانوفیبرهای کربنی بر روی ماده بستر به روش نهشت بخار شیمیایی^۱ روش جدیدی است که سبب توزیع مناسب‌تر و مقدار بیشتر تقویت‌کننده در ماده زمینه می‌شود. نکات مهم در به‌کارگیری این روش، استفاده از بستر و ذرات کاتالیستی مناسب و به مقدار کافی است. بهترین موادی که برای سنتر نانولوله‌های کربنی و نانوفیبرهای کربنی پیشنهاد می‌شود، به ترتیب MgO ، SiO_2 ، Al_2O_3 و $CaCO_3$ به عنوان ماده بستر و فلزات واسطه و اکسیدهایشان با ابعاد نانومتری مانند Fe ، Cu ، Co و Ni به عنوان کاتالیست می‌باشند [12]. نظر به اینکه سیمان به طور طبیعی شامل اکثر ترکیبات فوق می‌باشد، به عنوان یک ماده ساختمانی ارزان قیمت و در دسترس گزینه مناسبی برای رشد نانولوله‌های کربنی محسوب می‌شود. نسیبلین^۲ و همکاران [13] در سال 2009 ماده هیبریدی پایه سیمانی را در یک فرایند ساده یک مرحله‌ای و به روش CVD بر روی بستر سیمانی سنتر کردند که در آن ذرات سیمان همزمان به عنوان کاتالیست و ماده بستر استفاده شد. این دستاورد اجازه داد که یک ماده هیبریدی جدید نانوساختار ساخته شود در حالی که نانولوله‌های کربنی و نانوفیبرها به ذرات سیمان چسبیده بودند و باعث شدند که توزیع یکنواخت نانولوله‌ها در ماده زمینه سیمانی به سادگی اتفاق بیافتد. همچنین دوننس^۳ و همکاران [14] در سال 2010 از روش CVD برای سنتر درجای^۴ نانولوله‌های کربنی بر روی خاکستر بادی^۵ استفاده کردند که شامل مقادیری اکسید آهن به عنوان کاتالیست اضافی بود. افزودن کاتالیست اضافی به روش هم رسوبی^۶ انجام شد. نتایج نشان داد که نانولوله‌ها و نانوفیبرها به خوبی روی خاکستر بادی تلقیح شده

رشد یافتند. سان و همکاران [15] در سال 2013 مروری بر کارهای انجام شده در مورد ساخت کامپوزیت مواد سیمانی تقویت شده توسط نانولوله‌های کربنی به روش سنتر مستقیم نانولوله روی بستری از پودر سیمان به روش نهشت بخار شیمیایی ارائه دادند. با این روش مواد هیبریدی جدیدی ارائه شد که در آن نانولوله‌ها و نانوفیبرهای کربنی به ذرات سیمان چسبیده‌اند.

هدف این تحقیق سنتر نانولوله کربنی روی بستر سیمانی تلقیح شده به وسیله نانوذرات اکسید آهن به روش نهشت بخار شیمیایی، بررسی مورفولوژی، فراوانی بهره سنتر و کیفیت نانولوله‌های کربنی و در نهایت بررسی اثر حضور نانولوله‌های کربنی بر مقاومت فشاری نمونه‌های ملات سیمان شامل نانولوله‌های کربنی بوده است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- روش سنتر نانولوله‌های کربنی بر روی بستر سیمانی

در این تحقیق از سیمان پرتلند ضدسولفات تهیه شده از کارخانه سیمان تهران حاوی 5.5 درصد وزنی اکسید آهن هماتیتی^۷ استفاده شد. برای افزایش درصد اکسید آهن در ترکیب سیمان از روش تلقیح مرطوب [12] و برای سنتر نانولوله‌های کربنی روی بستر سیمانی از روش نهشت بخار شیمیایی که در آن گاز استیلن به عنوان منبع کربنی و گاز آرگون به عنوان گاز حامل به‌کار رفته، استفاده شده است. مراحل انجام فرایند سنتر به این صورت است که در ابتدا شیر گاز آرگون باز می‌شود تا هوا از داخل محفظه لوله کوارتز کاملاً خارج شده و آرگون جایگزین شود. سپس دمای کوره از دمای اتاق تا دمای مورد نظر افزایش می‌یابد. شار گاز استیلن و آرگون در طی فرایند سنتر (15 دقیقه) به ترتیب در نرخ 15 و 150 SCCM ثابت نگه داشته شد. پودر سیمان به صورت کاملاً یکنواخت بر روی زیرلایه‌ای از جنس شیشه کوارتز پخش می‌شود و در مرکز لوله کوارتز و در ناحیه گرمایی کوره قرار داده می‌شود. بعد از آن، گاز استیلن در مدت زمان معین از درون راکتور و روی پودر سیمان عبور داده می‌شود و بعد از این مدت کوره خاموش و گاز استیلن قطع می‌شود.

شناسایی فازهای موجود در ترکیبات پودر سیمان و نانوکامپوزیت سیمان/ نانولوله کربن به وسیله آنالیز پراش پرتو ایکس و با دستگاه XPert MPD از شرکت فیلیپس در ولتاژ 40 kV و جریان 30 mA با منبع تابشی $CoK\alpha$ کار می‌کند، انجام شد. داده‌های کمی پودر سیمان شامل اندازه بلوری و درجه بلوری‌شدن به وسیله فرمول شُرر و با استفاده از نرم‌افزار X Powder محاسبه شد. مقادیر اکسید فلزی پودر سیمان مورد استفاده در این تحقیق با روش فلورسانس پرتو ایکس و با استفاده از دستگاه ARL8410 تحت ولتاژ 40 kV تعیین شد. پایداری حرارتی نمونه‌ها و مقدار نانولوله‌ها و سایر ترکیبات کربنی رشدیافته روی بستر سیمانی به وسیله آنالیز گرماسنجی احتراقی (TGA) با مدل دستگاه NETZSCH TG 209 FI Iris در محدوده دمایی 100 تا 800°C تحت شارش گاز اکسیژن با خلوص 99.99% صورت گرفت.

مورفولوژی نانولوله‌های کربنی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل MIRA3-TESCAN مجهز به دستگاه طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس و همچنین میکروسکوپ الکترونی عبوری با مدل Zeiss-EM10C بررسی شد و همچنین کیفیت نانولوله‌های کربنی سنترشده بر روی بستر سیمانی به وسیله اسپکتروسکوپی رامان و با دستگاه Almega ThermoNicolet تعیین شد.

¹ Chemical Vapor Deposition, CVD

² Nasibulin

³ Dunens

⁴ Insitu

⁵ Fly ash

⁶ Impregnation

⁷ Fe_2O_3

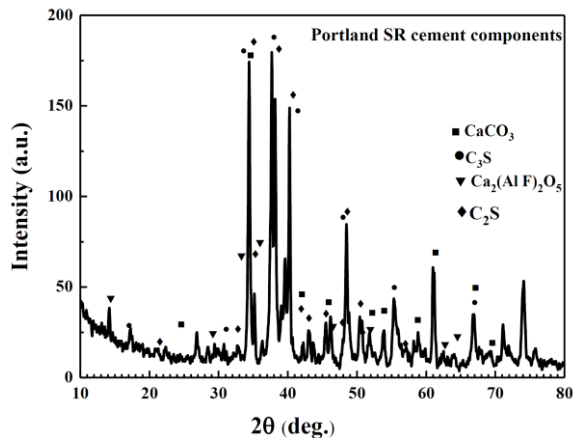


Fig. 1 XRD result of Portland cement

شکل ۱ طیف XRD سیمان پرتلند

جدول ۲ فازهای اصلی تشکیل دهنده و اندازه ذرات سیمان پرتلند

Table 2 Main phases and particle size of the Portland cement

اندازه ذرات (نانومتر) بر اساس رابطه شرر	نرم افزار X-Powder	فاز های مختلف سیمان
28	22	Calcite (CaCO ₃)
13	10	Larnite (C ₂ S)
13	10	Calcium silicate (C ₃ S)
8	6	Brownmillerite (Ca ₂ Al, Fe) ₂ O ₃

جدول ۳ مقدار ترکیبات اکسیدی در سیمان پرتلند

Table 3 Analysis of oxides compned on the Portland cement

ترکیب	Na ₂ O	SO ₃	MnO	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
درصدوزنی	0.04	3.8	0.2	2.4	0.86	5.5
ترکیب	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	TiO ₂	La & Lu	L.O.I
درصدوزنی	4.2	63.3	16.0	0.23	<1	3.47

فرآیند تجزیه گاز هیدروکربنی یک فرایند گرمازا است در نتیجه در جریان تجزیه گاز هیدروکربنی مقداری گرما آزاد می‌شود در حالی که بلوری شدن اتم‌های کربن یک فرایند گرماگیر است. بنابراین اتم‌های کربن برای بلوری شدن مقداری از گرمای آزاد شده در فرایند تجزیه گاز هیدروکربنی را جذب می‌کنند. همین گرادیان دمایی دقیق است که باعث ادامه فرایند سنتز می‌شود. در حالت کلی دو ساز و کار برای رشد نانولوله کربنی بر روی بستر وجود دارد.

1- اگر برهم کنش بستر با ذرات کاتالیست ضعیف باشد، گاز هیدروکربنی بالای سطح کاتالیست تجزیه می‌شود و کربن آزاد شده به داخل ذره کاتالیستی نفوذ کرده و به صورت نانولوله زیر ذره فلزی رسوب می‌کند و کاتالیست را به سمت بالا هل می‌دهد. در این شرایط، سطح بالای فلز همچنان برای تجزیه گاز هیدروکربنی آزاد است و گرادیان دمایی برای ادامه فرایند سنتز وجود دارد. با پوشیده شدن سطح فلز از ذرات کربن اضافی که در فرایند سنتز شرکت نکرده‌اند، فعالیت کاتالیستی ذره فلزی و متعاقب آن رشد نانولوله کربنی متوقف می‌شود. این روش رشد از سر نامیده می‌شود.

2- در حالت دوم اگر برهم کنش ذره کاتالیستی با ماده بستر قوی باشد، در مراحل اولیه همانند حالت قبلی تجزیه گاز هیدروکربنی روی سطح ذره

۲-۲- ساخت نمونه ملات سیمان و انجام آزمون‌های مکانیکی

در این تحقیق برای انجام آزمون‌های مکانیکی نمونه‌ها به صورت ملات ماسه سیمان تهیه شد که در آن از آب شرب شهری و سیمان پرتلند ضد سولفات مطابق استاندارد در تمام طرح اختلاطها استفاده شده است. همچنین برای ساخت ملات ماسه سیمان از ماسه سیلیسی طبیعی مطابق استاندارد ASTM C778 و از نانوکامپوزیت سیمان/CNTs به عنوان افزودنی با درصد وزنی مشخص به ملات سیمان استفاده شده است. مطابق جدول 1، سه طرح اختلاط شامل یک طرح شاهد و فاقد نانوکامپوزیت سیمان/CNTs و دو طرح‌ها از نانوکامپوزیت سیمان/CNTs با نسبت‌های 5 و 10 درصد وزنی سیمان به صورت جایگزین با سیمان استفاده شده است. طرح اختلاط نمونه‌های ملات ماسه سیمان مطابق استاندارد ASTM C109 با نسبت آب به پودر (سیمان+ نانوکامپوزیت سیمان)، W/C برابر 0.485 و نسبت سنگدانه به سیمان، S/C 2.75، انجام شد. برای انجام آزمون‌های مکانیکی، پس از اختلاط کامل ملات به وسیله هم‌زن، قالب‌گیری نمونه‌ها انجام پذیرفت که قالب مورد استفاده برای آزمون‌های فشار به شکل مکعب با ابعاد 50 mm بوده است. نمونه‌ها پس از 24 ساعت از قالب خارج و در مخزن آب با دمای 23±2°C تا زمان انجام آزمایش به منظور عمل‌آوری، نگهداری شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز فازی و ترکیبی سیمان پرتلند ضد سولفات

شکل 1 آنالیز تفرق اشعه ایکس و جدول 2 فازهای مختلف در ترکیب سیمان و اندازه ذره‌ها را که به وسیله نرم‌افزار X-Powder و رابطه شرر اندازه‌گیری شده است را نشان می‌دهد. آنالیز تفرق اشعه ایکس نشان می‌دهد که فازهای اصلی تشکیل دهنده ترکیب سیمان، کربنات کلسیم^۱، دو کلسیم سیلیکات^۲، سه کلسیم سیلیکات^۳ و کلسیم آلومینوفریت^۴ هستند.

مقدار اکسیدهای فلزی و غیرفلزی موجود در ترکیب سیمان به وسیله آنالیز XRF تعیین شده که نتایج آن در جدول 3 ارائه شده است. مطابق جدول 3 ترکیبات اکسیدی اصلی تشکیل دهنده CaO و SiO₂ با مقدار به ترتیب 63.3 و 16 درصد وزنی هستند. مقدار Fe₂O₃ و Al₂O₃ که برای سنتز به‌عنوان کاتالیست عمل خواهند کرد به ترتیب 5.5 و 4.2 گزارش شده است.

جدول ۱ طرح اختلاط ملات ماسه سیمان

Table 1 Mixture design of cement mortars

طرح اختلاط (اضافه‌شده) cement	CNTs- cement (g)	W/C (%)	سیمان (g)	ماسه (g)	آب (g)
نمونه 1: شاهد (0%)	0	0.485	560	1540	272
نمونه 2: (5%)	28	0.485	532	1540	272
نمونه 3: (10%)	56	0.485	504	1540	272

۳-۲- تحلیل ریزساختاری نانولوله‌های سنتز شده

شکل ۲ تصاویر FE-SEM از بستر سیمانی و نانولوله‌های کربنی سنتز شده بر روی آن در بزرگ‌نمایی‌های مختلف را نشان می‌دهد. تصاویر بیان‌کننده توزیع قطری مناسب و خلوص قابل قبول نانولوله‌های کربنی سنتز شده است [۱۷، ۱۶]. از مهمترین پارامترهای موثر در رشد نانولوله‌های کربنی به روش CVD می‌توان به نوع گاز هیدروکربنی مورد استفاده، دما و زمان سنتز همچنین نوع و مقدار کاتالیست به کار رفته اشاره کرد.

¹ Calcite (CaCO₃)

² Larnite (C₂S)

³ Calcium silicate (C₃S)

⁴ Brownmillerite (Ca₂(Al, Fe)₂O₃)

شکل 3 تصاویر FE-SEM در دو بزرگنمایی مختلف و شکل 4 تصاویر TEM نانولوله‌های کربنی رشد یافته بر روی بستر سیمانی را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که بیشتر نانولوله‌های کربنی سنتز شده دارای سرهای باز هستند که می‌تواند بیانگر ساز و کار رشد از سر نانولوله‌های کربنی باشد. شکل 5 و جدول 4 آنالیز EDX از سیمان پرتلند نمونه با نانولوله‌های کربنی سنتز شده بر روی بستر سیمانی حاوی 2.5 درصد کاتالیست اضافی را نشان می‌دهد. مقدار بالای کربن در این آنالیز عنصری تأیید کننده حضور نانولوله کربنی در ساختار سیمان و تشکیل کامپوزیت پیشرفته سیمان/ CNTs است.

کاتالیستی اتفاق می‌افتد و اتم‌های کربن در داخل ذره فلزی نفوذ می‌کنند ولی نانولوله شکل گرفته روی ذره نمی‌تواند ذره را به سمت بالا هل بدهد بنابراین رسوبات مجبور هستند که از بالاترین نقطه فلز و دورترین فاصله از بستر که کمترین برهمکنش با سطح وجود دارد، خارج شوند. در ابتدا کربن به صورت یک گنبد کروی (یک شبکه بسته از نانوذرات کروی) رسوب می‌کند و بعد به صورت سیلندرهای گرافیتی بدون درز به سمت بالا گسترش پیدا می‌کند. بعد از این مرحله رسوبات هیدروکربنی روی سطح جانبی پایین فلز اتفاق می‌افتد و ذرات کربنی حل شده به صورت نانولوله به سمت بالا رشد می‌کنند. این روش رشد از پایه نامیده می‌شود [4].

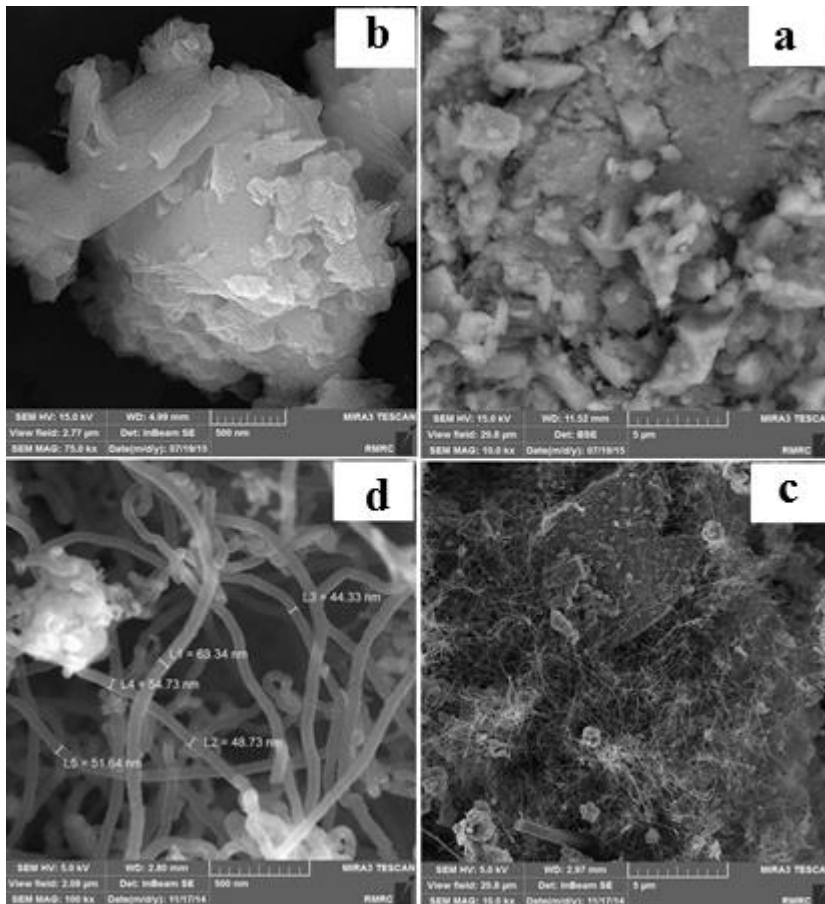


Fig. 2 FE-SEM images of: (a) and (b) cement, (c) and (d) CNTs deposited on the cement matrix

شکل ۲ تصاویر FE-SEM از (a) و (c) بستر سیمانی و (b) و (d) نانولوله‌های کربنی سنتز شده بر روی بستر سیمانی

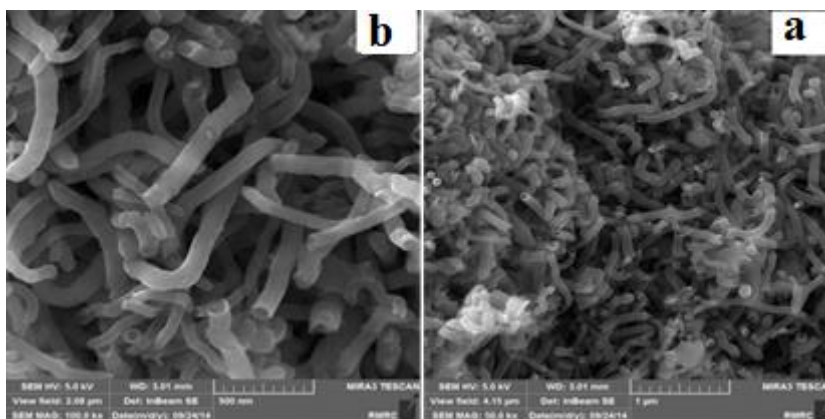


Fig 3 FE-SEM images of CNTs deposited on the cement matrix with Tip growth model at two magnifications

شکل ۳ تصاویر FE-SEM در دو بزرگنمایی مختلف از نانولوله‌های کربنی سنتز شده بر روی بستر سیمانی با مکانیزم رشد از سر

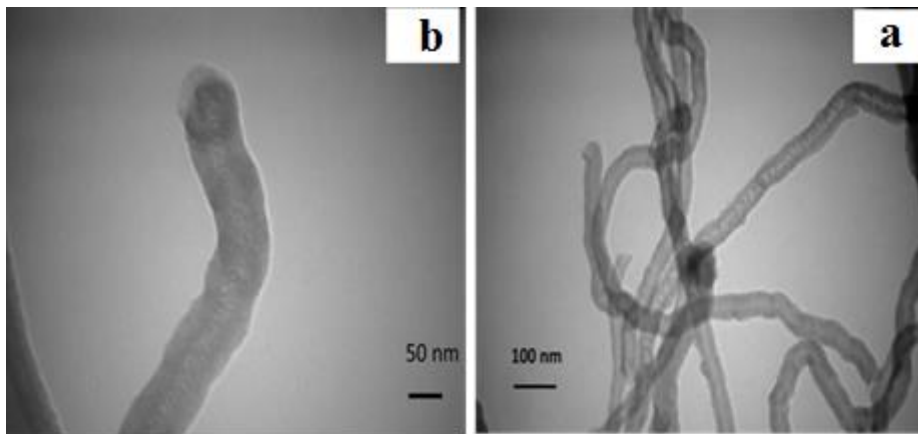


Fig. 4 TEM images of CNTs deposited on the cement particle at two magnifications

شکل ۴ تصاویر TEM از رشد نانولوله‌های کربنی بر روی دانه‌های سیمان در دو مقیاس مختلف

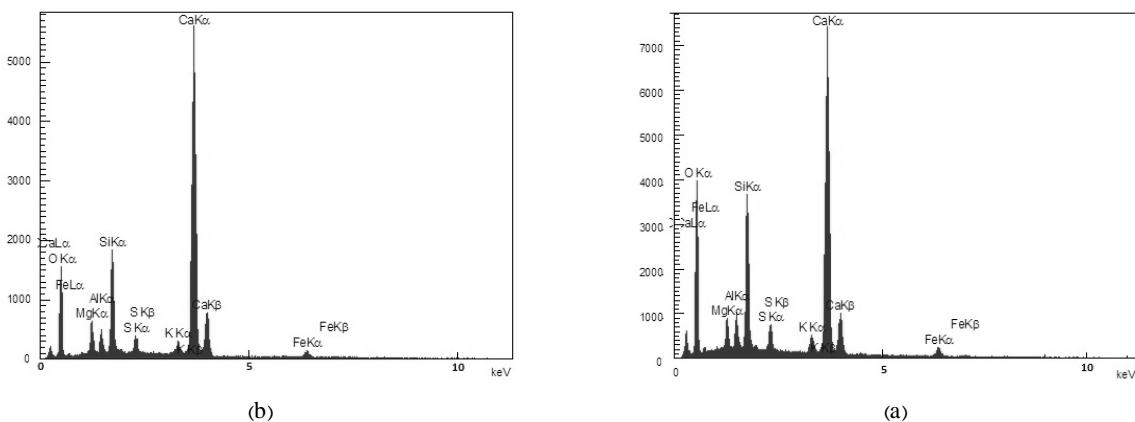


Fig.5. EDX analysis of: (a) cement, and (b) CNTs deposited on the cement matrix

شکل ۵ طیف EDX از (a) سیمان پرتلند و (b) نمونه کامپوزیت شامل نانولوله‌های کربنی سنتز شده بر روی بستر سیمانی

جدول ۵ آنالیز TGA و تغییرات جرمی سیمان پرتلند و نمونه سنتز شده در بازه دمایی 100-800 درجه سانتی‌گراد (درصد وزنی)

Table 5 Wight loss of Portland SR cement and carbon deposits on cement particle obtained by TGA analysis

محدوده دما (°C)	400-500	500-600	600-700	700-800
درصد کاهش جرم نمونه سیمانی (wt.%)	0.01	-0.66	-0.75	-2.20
درصد کاهش جرم نمونه سنتز شده (wt.%)	-1.71	-4.78	-1.54	-0.2

جدول ۴ آنالیز عنصری EDX از سیمان و کامپوزیت سیمان- نانولوله‌های کربنی (درصد وزنی)

Table 4 EDX analysis of the Portland cement and cement-CNTs composite (wt.%)

عنصر	Ca	K	S	Si	Al	Mg	O	C	Fe
سیمان	30.15	1.43	1.55	6.78	1.82	1.75	53.82	-	2.70
کامپوزیت	33.02	0.54	0.93	5.0	1.03	1.17	73.12	18.28	2.07

۳-۳- تحلیل TGA

جدول 5 و شکل 6 تغییرات جرمی سیمان پرتلند و نمونه سنتز شده در بازه دمایی 100-800 درجه سانتیگراد را نشان می‌دهند. کاهش جرم در بازه دمایی 400-500°C، 500-600°C و 600-800°C به ترتیب به تجزیه نانوفیبرهای کربنی، نانولوله‌های کربنی و کربنات کلسیم نسبت داده می‌شود [18,19]. به این ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که فراوانی نانوفیبرها و نانولوله‌های کربنی در مجموع حدود 6 درصد وزنی ماده بستر بوده که مقدار قابل توجهی محسوب می‌شود. نمودارهای TGA برای سیمان پرتلند در همین بازه دمایی نشان می‌دهد که سیمان پایداری حرارتی بسیار بالایی دارد به طوری که حتی در دماهای بالا هم کاهش جرم آن بسیار ناچیز است.

۳-۴- تحلیل طیف‌سنجی ارتعاشی رامان

طیف رامان نانولوله‌های چند دیواره سنتز شده بر روی بستر سیمانی شامل دو پیک اصلی D و G به ترتیب در فرکانس‌های حدود 1360 cm^{-1} و 1615 cm^{-1} است [21,20]. باند D در طیف رامان به بی‌نظمی‌های ساختاری و باند G به ارتعاشات مماسی اتم‌های کربن مرتبط است که می‌تواند معیار خوبی برای تعیین میزان گرافیتی بودن دیواره‌های نانولوله‌های کربنی باشد. همچنین نسبت شدت پیک D به G (I_D/I_G) تعیین کننده کیفیت نانولوله‌های کربنی خواهد بود. شکل 7 طیف ارتعاشی رامان نانولوله‌های سنتز شده بر روی بستر سیمانی را نشان می‌دهد. برای این نمونه، نسبت

دوم با 5 درصد وزنی سیمان سنتز شده با CNT) و ساز و کار پل زدن نانولوله‌ها بین ترک‌ها و پرکردن تخلخل‌ها را نشان می‌دهد. بنابراین نانولوله‌های کربنی در ساختار مواد سیمانی با ساز و کار پل زدن، بیرون زدگی و پرکردن تخلخل‌ها موجب تقویت مقاومت فشاری شده است [23,10].

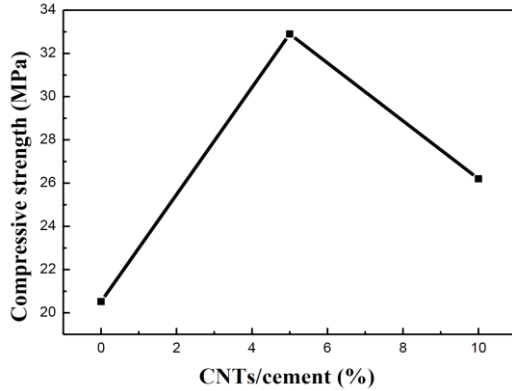


Fig. 8 Compressive strength of mortar samples with different CNTs/cement nanocomposite (%)

شکل 8 مقاومت فشاری نمونه های ملات سیمان شامل درصدهای مختلف نانوکامپوزیت سیمان/CNTs

ID/IG برابر 1.09 است که نشان می‌دهد نانولوله‌های کربنی سنتز شده دارای کیفیت مناسبی به لحاظ ساختاری است [21].

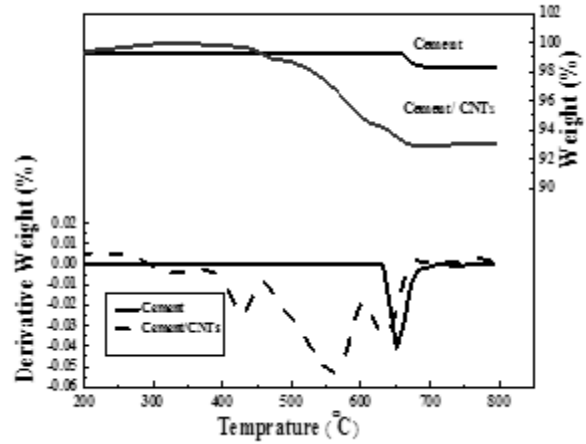


Fig. 6 TGA and DTGA of cement and cement/CNTs composite

شکل 6 نمودار TGA و DTGA از کاهش وزن سیمان و کامپوزیت سنتز شده سیمان/CNTs

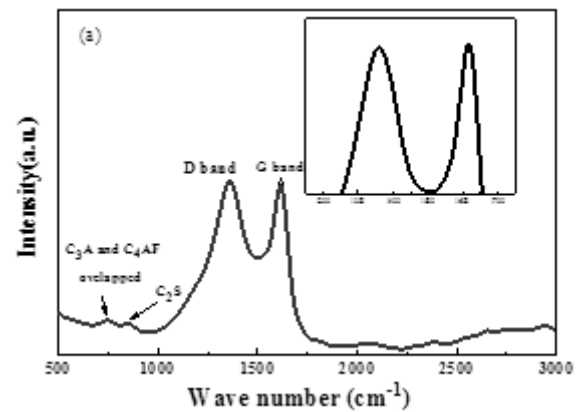


Fig.7 Raman spectrum of MWCNTs

شکل 7 طیف ارتعاشی رامان نانولوله‌های کربنی سنتز شده روی بستر سیمانی

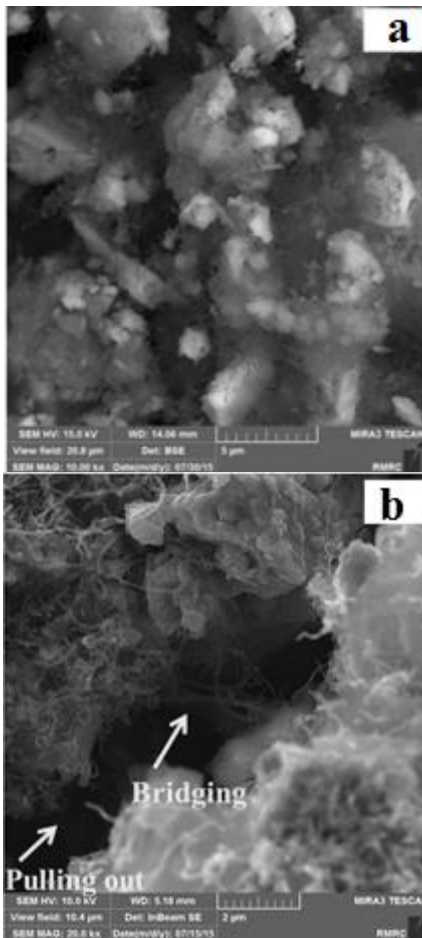


Fig. 9 FE-SEM images of: (a) CNTs distributions in the cement paste and (b) bridging of CNTs between cracks and filling of pores

شکل 9 تصاویر FESEM از (a) توزیع نانولوله‌های کربنی در ساختار خمیر سیمان و (b) پل زدن نانولوله‌ها بین ترک‌ها و پرکردن تخلخل‌ها

۳-۵- بررسی مقاومت فشاری

شکل 8 مقاومت فشاری نمونه‌های ملات سیمان با درصدهای مختلف از نانوکامپوزیت سیمان/CNTs را در حالت نهایی فرایند هیدراتاسیون و بعد از گذشت 28 روز نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که مقاومت فشاری نمونه‌های نانوکامپوزیت نسبت به نمونه شاهد افزایش قابل توجهی یافته است به طوری که بیشترین افزایش برای نمونه با اختلاط شماره 2 در حدود 71 درصد است (نمونه با 5 درصد نانوکامپوزیت سیمان/CNTs). بهبود در طرح اختلاط شماره 3 (با 10 درصد نانوکامپوزیت سیمان/CNTs) هم مشاهده شده است که البته کمتر از طرح اختلاط شماره 2 است. این نشان می‌دهد که نقطه بهینه برای حضور نانولوله کربن وجود دارد. همچنین باید توجه داشت که فرایند هیدراتاسیون سیمان با حضور نانولوله کربنی تغییراتی خواهد داشت که تعیین دقیق مقدار بهینه می‌تواند تابعی از مقدار آب و سیمان باشد. لذا بررسی دقیق تاثیر نانولوله کربنی بر خواص مکانیکی سیمان نیاز به مطالعات بیشتر در فرایند هیدراتاسیون سیمان دارد [22]. شکل 9 تصاویر FESEM از توزیع یکنواخت نانولوله‌های کربنی در ساختار خمیر سیمان (طرح اختلاط

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق نانولوله‌های کربنی چند دیواره بر روی بستر سیمانی به روش نهشت بخار شیمیایی سنتز شد. ابزار مختلفی از جمله TEM, FESEM, EDX, TGA و Raman برای تعیین مورفولوژی، فراوانی و کیفیت نانولوله‌های کربنی به کار گرفته شد.

- 1- نتایج نشان‌دهنده سنتز موفق نانولوله‌های کربنی چند دیواره بر روی بستر سیمانی با توزیع قطری مناسب است.
- 2- بیشتر نانولوله‌های کربنی سنتز شده دارای سرهای باز هستند که می‌تواند بیانگر رشد از سر نانولوله‌های کربنی باشد.
- 3- فراوانی نانوفیبرها و نانولوله‌های کربنی در مجموع حدود 6 درصد وزنی ماده بستر بوده که مقدار قابل توجهی محسوب می‌شود.
- 4- نسبت I_D/I_G حاصل از طیف ارتعاشی رامان نانولوله‌های سنتز شده بر روی بستر برابر 1.09 است که نشان می‌دهد نانولوله‌های کربنی سنتز شده دارای کیفیت مناسبی به لحاظ ساختاری است.
- 5- حضور نانولوله‌های کربنی در ساختار مواد سیمانی موجب تقویت مقاومت فشاری می‌شود.

۵- مراجع

- [1] Kim, H. Nam, I. and Lee, H., "Enhanced Effect Of Carbon Nanotube On Mechanical And Electrical Properties Of Cement Composites By Incorporation Of Silica Fume," *Composite Structures*, Vol. 107, pp. 60-69, 2014.
- [2] Musso, S. Musso, S. Tulliani, J.M. Ferro, G. Tagliaferro, A., "Influence Of Carbon Nanotubes Structure On The Mechanical Behavior Of Cement Composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 69, No. 11, pp. 1985-1990, 2009.
- [3] Singh, L.P. Karade, S.R. Bhattacharyya, S.K. Yousuf, M.M. Ahalawat, S., "Beneficial Role of Nanosilica In Cement Based Materials-A Review," *Construction and Building Materials*, Vol. 47, pp. 1069-1077, 2013.
- [4] Popov, V.N., "Carbon Nanotubes: Properties and Application," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 43, No. 3, pp. 61-102, 2004.
- [5] Khosravi, H. Eslami-Farsani, R. Ebrahimzadeh-Khaljiri, H., "An Experimental Study On Mechanical Properties Of Epoxy/Basalt/Carbon Nanotube Composites Under Tensile And Flexural Loadings," *Journal of Science and Technology of Composites*, Vol. 3, No. 2, pp. 754-781, 2016. (in Persian)
- [6] Esmaili, P. Azdast, T. Doniavi, A. Hasanzadeh, R. Mamaghani, S. Eungkee, R.L., "Experimental Investigation Of Mechanical Properties Of Injected Polymeric Nanocomposites Containing Multiwalled Carbon Nanotubes According To Design Of Experiments," In Persian, *Journal of Science and Technology of Composites*, Vol. 2, No. 3, pp. 67-74, 2015. (in Persian)
- [7] Wu, M. Johannesson, B. and Geiker, M., "A Review: Self-Healing In Cementitious Materials and Engineered Cementitious Composite As A Self-Healing Material," *Construction and Building Materials*, Vol. 28, No.1, pp. 571-583, 2012.
- [8] Chen, S.J. Collins, F.G. Macleod, A.J.N. Pan, Z. Duan, W.H. and Wang, C.M., "Carbon Nanotube-Cement Composites: A Retrospect," *The IES Journal Part A: Civil & Structural Engineering*, Vol. 4, No. 4, pp. 254-265, 2011.
- [9] Xu, S. Liu, J. and Li, Q., "Mechanical Properties and Microstructure of Multi-Walled Carbon Nanotube-Reinforced Cement Paste," *Construction and Building Materials*, Vol. 76, pp. 16-23, 2015.
- [10] Konsta-Gdoutos, M.S. Metaxa, Z.S. and Shah, S.P., "Highly Dispersed Carbon Nanotube Reinforced Cement Based Materials," *Cement and Concrete Research*, Vol. 40, No. 7, pp. 1052-1059, 2010.
- [11] Chiang, Y.C. Lin, W.H. and Chang, Y.C., "The Influence Of Treatment Duration On Multi-Walled Carbon Nanotubes Functionalized By H_2SO_4/HNO_3 Oxidation," *Applied Surface Science*, Vol. 257, No. 6, pp. 2401-2410, 2011.
- [12] Magrez, A. Seo, J.W. Smajda, R. Mionić, M. and Forró, L., "Catalytic CVD Synthesis Of Carbon Nanotubes: Towards High

