

## Feasibility study of producing inexpensive graphene for use in cement composites

Kianoosh Samimi <sup>1\*</sup>, Mahyar Pakan <sup>2\*</sup>

1- Assistance Professor, Faculty of Civil, Water and Environmental Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran.

2-Ph.D. Student, Faculty of Civil, Water and Environmental Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

### ABSTRACT

The high cost and the accumulation phenomenon of graphene in the cement matrix are the main obstacles to its use in the concrete industry. In this study, both of the above challenges were solved by producing graphene through the combination of graphite and polycarboxylate ether-based superplasticizer by exfoliation method. In this regard, mechanical properties and permeability, as well as comprehensive microstructural studies, were investigated for the feasibility of using graphene produced based on superplasticizer in cement composites. The SEM and TEM analyses revealed that the multilayer graphene sheets produced with a polycarboxylate ether-based superplasticizer are of high quality and have few defects. According to the results of this research, the sample containing graphene based on the combination of 5 grams per liter of graphite and superplasticizer at the rate of 0.1% of the cement used, the compressive and bending strength was increased by 82.05% and 33.56%, respectively, compared to the control sample at the age of 3 days. On the other hand, the porosity in the graphene-containing mixture is reduced by 50% compared to the control sample. Besides, the results demonstrated that graphene has an effective influence on capillarity absorption due to increased twisting and modification of cement matrix pores. Also, the XRD results showed that using solution containing graphene led to the consumption of  $C_3S$  and  $C_2S$  at the age of 3 days and more  $CH$ ,  $CSH$  phases were formed in the cement structure. These results together with TGA and FESEM characterization results showed that the effect of graphene nucleation is more evident at early ages.

### ARTICLE INFO

Receive Date: 15 September 2022

Revise Date: 23 October 2022

Accept Date: 04 December 2022

### Keywords:

Microstructure;  
Superplasticizer;  
Graphene;  
Mechanical resistance;  
Permeability

All rights reserved to Iranian Society of Structural Engineering.

doi: <https://doi.org/10.22065/jsce.2022.360568.2927>

\*Corresponding author:

Email address:

## مطالعه امکان سنجی تولید گرافن ارزان قیمت جهت استفاده در کامپوزیت‌های سیمانی

کیانوش صمیمی<sup>۱\*</sup>، مهیار پاکان<sup>۲</sup>

۱- استادیار، دانشکده مهندسی عمران، آب و محیط‌زیست، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.

۲- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی عمران، آب و محیط‌زیست، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.

### چکیده

هزینه بالا و پدیده انباشتگی گرافن در ماتریس سیمانی از موانع اصلی استفاده آن در صنعت بتن به شمار می‌آید. در این مطالعه، هر دو چالش فوق با تولید گرافن از طریق ترکیب گرافیت و فوق روان‌کننده بر پایه پلی کربوکسیلات اتر به روش لایه‌برداری مرتفع گردید. در این راستا به جهت امکان‌سنجی استفاده از گرافن تولید شده بر مبنای فوق‌روان‌کننده در کامپوزیت‌های سیمانی، خواص مکانیکی و نفوذپذیری به همراه مطالعات جامع ریزساختاری بررسی گردید. تجزیه و تحلیل‌های نتایج طیف‌سنجی *FESEM* و *TEM* نشان داد که صفحات گرافن چند لایه ساخته شده با استفاده از فوق روان‌کننده بر پایه پلی کربوکسیلات اتر دارای کیفیت بالا و نقص کمی می‌باشد. بر اساس نتایج این تحقیق، نمونه حاوی گرافن بر مبنای ترکیب ۵ گرم در لیتر گرافیت و فوق روان‌کننده به میزان ۰/۱ درصد سیمان مصرفی، مقاومت فشاری و خمشی را به ترتیب به میزان ۸۲/۰۵ و ۳۳/۵۶ درصد نسبت به نمونه شاهد در سن ۳ روزه افزایش می‌دهد. از سوی دیگر، کاهش تخلخل در مخلوط حاوی گرافن در مقایسه با نمونه شاهد در سن ۱۸۰ روز به میزان ۵۰ درصد می‌باشد. علاوه بر این نتایج نشان دادند که استفاده از گرافن مورد مطالعه به دلیل افزایش پیچ‌خوردگی و اصلاح منافذ ماتریس سیمانی اثر مؤثری در جذب مویینگی دارد. همچنین، نتایج *XRD* نشان دادند که استفاده از محلول حاوی گرافن سبب مصرف *C<sub>3</sub>S* و *C<sub>2</sub>S* در سن ۳ روز شده و فازهای *CH*، *CSH* بیشتری در ساختار سیمان ایجاد شده‌اند. این نتایج به همراه نتایج مشخصه‌یابی *TGA* و *FESEM* نشان داد که اثر هسته‌زایی گرافن در سنین اولیه مشهودتر است.

کلمات کلیدی: ریزساختار؛ فوق روان‌کننده؛ گرافن؛ مقاومت مکانیکی؛ نفوذپذیری.

شناسه دیجیتال:	سابقه مقاله:				
	دریافت	بازنگری	پذیرش	انتشار آنلاین	چاپ
doi: <a href="https://doi.org/10.22065/jsce.2022.360568.2927">https://doi.org/10.22065/jsce.2022.360568.2927</a>	۱۴۰۱/۰۶/۲۴	۱۴۰۱/۰۸/۰۱	۱۴۰۱/۰۹/۱۳	۱۴۰۱/۰۹/۱۳	۱۴۰۲/۰۷/۳۱
		* نویسنده مسئول:		کیانوش صمیمی	
		پست الکترونیکی:		<a href="mailto:k_samimi@sbu.ac.ir">k_samimi@sbu.ac.ir</a>	

## ۱- مقدمه

تولید سیمان و استخراج سنگدانه از معادن، فشار مضاعفی بر روی محیط زیست زمین می‌گذارد. فرآیند تولید سیمان باعث تولید گاز CO<sub>2</sub> می‌گردد که سهم آن در انتشار گازهای گلخانه‌ای و متعاقباً گرمایش زمین ۸ درصد می‌باشد [۱-۳]. از سوی دیگر، استخراج میلیون‌ها تن مصالح از معادن به منظور توسعه فضای عمرانی تأثیر منفی بر روی منابع و زوال آنها دارد. از این رو رویکرد استفاده از مصالح نوین در راستای توسعه پایدار باید بیش از پیش مورد توجه کارشناسان صنعت عمران قرار گیرد تا بتوان با شناسایی مصالح نوین مؤثر در خواص مکانیکی و دوام بتن، به میزان قابل توجهی مصرف سیمان را در صنعت ساخت‌وساز کاهش داد. بدیهی است که این مهم در راستای کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای یکی از موضوعات مهم در صنعت ساخت‌وساز برای دستیابی به اهداف توسعه پایدار سازمان ملل به شمار می‌آید [۴،۵]. لذا بر مبنای توافق آب‌وهوایی پاریس در سال ۲۰۲۰ محققین به دنبال استفاده از مصالح نوینی هستند که با مصرف کم آنها در سازه‌های بتنی بتوان مقاومت و دوام بالایی را بدست آورد.

در سال‌های اخیر، علاقه فزاینده‌ای به استفاده از نانو مواد برای بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت‌های سیمانی وجود داشته است. این رویکرد به دلیل توانایی نانو مواد در اصلاح ریزساختار کامپوزیت‌های سیمانی می‌باشد. دلایل عملکرد مؤثر نانو مواد در کامپوزیت‌های سیمانی جذب آب آزاد به علت سطح مخصوص بالای نانوذرات، تجمع ذرات ناشی از افزایش نیروهای جاذبه و اندروالسی، اتصال بین ذرات چسبنده در حضور نانوذرات، افزایش چگالی تراکم، افزایش میزان هیدراتاسیون در نتیجه فراوانی مکان‌های هسته‌زایی و توانایی نانوذرات در پل زدن ترک‌های موجود ماتریس سیمانی در مقیاس نانو می‌باشد [۶]. شایان ذکر است که کارایی نانو مواد در بهبود رفتار کامپوزیت‌های سیمانی بستگی به وضعیت پراکندگی آنها دارد [۷]. گزارش شده است که نانولوله‌های کربنی و نانوالیاف‌های کربنی در ماتریس سیمانی حتی در حضور مواد پخش‌کننده مانند فوق روان‌کننده (S) و یا با استفاده از سیستم اولتراسونیک به صورت خوشه‌ای درمی‌آیند که در پی آن منجر به از دست دادن عملکرد مکانیکی کامپوزیت‌های سیمانی می‌گردند [۸]. از سوی دیگر، اکسید گرافن (GO) به دلیل ماهیت آب‌دوستی گروه‌های عاملی اکسیژن در اکسید گرافن، توانایی پراکندگی بهتری در حضور فوق روان‌کننده‌ها دارند [۹]. زیرا صفحات دوبعدی اکسید گرافن سطح مخصوص بالایی را برای هسته سازی ژل سیلیکات (CSH) ارائه می‌دهند [۱۰]. همچنین سطح صفحات منجر به در هم پیوستگی بهتر بین اکسید گرافن و محصولات هیدراتاسیون می‌گردد [۱۱]. این امر منجر به بهبود استحکام پیوستگی و اثر انتقال بار بین ماتریس سیمانی و اکسید گرافن می‌شود؛ لذا، یکی از مصالح نوینی که هم اکنون نظر کارشناسان عمران را به خود جلب کرده است استفاده از گرافن در کامپوزیت‌های سیمانی به دلیل افزایش خواص مکانیکی و کاهش چشمگیر نفوذپذیری می‌باشد [۱۲-۱۴].

گرافن یک لایه اتمی منفرد از گرافیت معدنی رایج است. به عبارت دیگر، گرافیت مجموعه‌ای از لایه‌های گرافن است که توسط نیروهای ضعیف و اندروالسی به یکدیگر متصل شده‌اند. گرافن و مشتقات آن همچون اکسید گرافن (GO)، نانو پلاکت‌های اکسید گرافن (GONPs)، نانو پلاکت‌های گرافن (GNPs)، نانو صفحات گرافن (GNS) و اکسید گرافن احیا شده (rGO) می‌توانند به عنوان یک افزودنی در مخلوط‌های سیمانی جهت افزایش استحکام و پایداری سازه‌ها در صنعت ساخت‌وساز استفاده شوند. در راستای عملکرد مؤثر اکسید گرافن بر روی خواص مکانیکی کامپوزیت‌های سیمانی محققان مطالعات متعددی را انجام داده‌اند. بر اساس مطالعه چن و همکاران، مقاومت فشاری خمیر سیمان با ۰/۰۴ و ۱ درصد وزنی اکسید گرافن به ترتیب ۲۴/۹۵ و ۴۶/۹۰ درصد افزایش می‌یابد [۱۵]. منگ و خیاط همچنین نشان دادند که مقاومت کششی بتن‌های با کارایی بالا تا ۴۰ درصد با افزودن ۰/۳ درصد نانو پلاکت‌های گرافیت افزایش می‌یابد [۱۶]. از سوی دیگر، یانگ و همکاران دریافتند که درجه هیدراتاسیون خمیر سیمان با افزودن اکسید گرافن افزایش می‌یابد، ولی ساختار CSH در ماتریس سیمانی هیچ‌گونه تغییری نمی‌یابد [۱۷].

ماده گرافن علی‌رغم مزایای مختلف، هزینه تولید بالایی دارند و به دلیل ماهیت آب‌گریزی و انرژی سطحی بالا می‌توانند در محیط آبی انباشته شوند. این چالش می‌تواند استفاده از این مواد را در مقیاس بزرگ محدود نماید؛ بنابراین، در سال‌های اخیر محققان به بررسی پراکندگی یکنواخت گرافن در مصالح سیمانی پرداخته‌اند. رایج‌ترین راه‌حل برای جلوگیری از پراکندگی ضعیف گرافن استفاده از سورفکتانت‌ها در کامپوزیت‌های سیمانی می‌باشد [۱۸]. با این حال، گرافن ممکن است به راحتی در خمیر سیمان دوباره انباشته گردد؛ لذا محققان برای حل این چالش راهکارهای دیگری را هم پیشنهاد داده‌اند. در این راستا لی و همکاران استفاده از دوده سیلیس برای پخش کردن لایه‌های اکسید گرافن را گزینه مناسبی می‌دانند، آنها همچنین گزارش دادند که مقدار بهینه اکسید گرافن در ترکیب با دوده سیلیس در خمیر سیمان به میزان ۰/۰۲ درصد وزنی می‌باشد [۱۹]. از سوی دیگر، فوق روان‌کننده‌های بر پایه پلی‌کربوکسیلات‌تر نیز می‌تواند در پراکندگی گرافن بسیار مؤثر باشد. در حقیقت، پلی‌کربوکسیلات‌تر یک پلیمر شانه‌ای شکل با زنجیره باردار منفی (اکریلیک/متاکریلیک) است که عامل محرک برای جذب مولکول روی ذرات است و چندین زنجیره جانبی آب‌دوست آن (پلی‌گلیکول) باعث ایجاد دافعه استریک در بین دانه‌ها می‌گردد که متعاقباً از انباشتگی ذرات جلوگیری می‌نماید. پلی‌کربوکسیلات‌تر به‌عنوان یک عامل پخش‌کننده به دلیل توانایی پراکندگی عالی و پایداری آن در خمیر سیمان، پراکندگی گرافن را در ماتریس سیمانی در مقایسه با دیگر عوامل پخش‌کننده همچون سورفکتانت و دوده سیلیس افزایش می‌دهد [۲۰]. در این راستا ژائو و همکاران فوق روان‌کننده بر پایه پلی‌کربوکسیلات‌تر را جهت پراکندگی اکسید گرافن یکنواخت در ماتریس سیمانی به کار بردند [۲۱]. بر اساس این مطالعه، افزودن ۰/۰۲۲ درصد اکسید گرافن می‌تواند مقاومت فشاری و خمشی را به ترتیب ۲۷ و ۲۶ درصد بهبود بخشد.

در تحقیق پیشین انجام شده توسط نویسندگان این مقاله، سورفکتانت به‌عنوان عامل پخش‌کننده لایه‌های گرافن استفاده شده بود، اما مشکل عمده آن در این بود که در برخی موارد، روند تولید با ظهور کف و یا ناپایداری محلول همراه بود [۱۸]. لذا در این تحقیق با بهره‌گیری از تجارب قبلی در مطالعه پیشین، اینبار فوق روان‌کننده بر پایه پلی‌کربوکسیلات‌تر را به‌عنوان عامل جداکننده لایه‌های گرافن در نظر گرفته شد. نوآوری این پژوهش، تولید گرافن ارزان‌قیمت از طریق ترکیب گرافیت و فوق روان‌کننده بر پایه پلی‌کربوکسیلات‌تر در مقایسه با سایر گرافن‌های رایج موجود در بازار است. ترکیب گرافیت و فوق روان‌کننده بر پایه پلی‌کربوکسیلات‌تر اثر دو سویه در پخش شدگی صفحات گرافن و دانه سیمان دارد و علاوه بر این سبب بهبود فرآیند هیدراتاسیون خواهد شد. در این تحقیق مقاومت مکانیکی و خواص نفوذپذیری از جمله جذب آب حجمی و جذب آب مویبگی کامپوزیت‌های سیمانی مختلف حاوی گرافن تولید شده ارزان‌قیمت به روش لایه‌برداری در سنین کوتاه و بلندمدت مورد بررسی قرار گرفتند. به‌منظور شناخت خواص گرافن تولید شده بر مبنای فوق روان‌کننده، تحلیل‌های ریزساختاری جامع شامل میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری (TEM) انجام شد. علاوه بر این، اثر گرافن تولید شده بر ریزساختار خمیر سیمان در سنین ۳ و ۲۸ روز با وزن سنجی حرارتی (TGA)، آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و آنالیز نقشه‌ای SEM-EDX مورد بررسی قرار گرفتند. این نتایج با مقاومت مکانیکی مورد بحث قرار گرفت تا اثر نوع گرافن پراکنده در آب را نشان دهد.

## برنامه آزمایشگاهی

### مصالح

در این مطالعه فوق روان‌کننده بر پایه پلی‌کربوکسیلات‌تر با  $pH = 7 \pm 1$  و چگالی  $1/11 \text{ g/cm}^3$  مطابق استاندارد ASTM-C494 جهت جدا کردن لایه‌های گرافن از گرافیت به کار گرفته شد [۲۲]. همچنین، پودر گرافیت ( $50 \mu\text{m}$  < اندازه ذرات) مصرفی از شرکت Merck تهیه شده است. سیمان پرتلند نوع II با نرمی بلین  $290 \text{ m}^2/\text{kg}$  و وزن مخصوص  $3/15 \text{ g/cm}^3$  طبق استاندارد ASTM-C150 از

کارخانه سیمان تهران تهیه شد. آنالیز شیمیایی ترکیبات سیمان در جدول ۱ ارائه شده است. جهت تهیه محلول گرافن و تهیه خمیرهای سیمان مورد مطالعه از آب آشامیدنی استفاده گردید [۲۳].

جدول ۱: آنالیز شیمیایی ترکیبات سیمان.

Chemical analysis (% by mass)	Cement (type II)
Loss on ignition	1.33
SiO <sub>2</sub>	21.78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4
CaO	63.04
MgO	2
SO <sub>3</sub>	2.3
Insoluble residue	0.60
Alkalis (Na <sub>2</sub> O%+0.658K <sub>2</sub> O %)	1
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	-
Free Cao	1.4
Humidity	-
C <sub>3</sub> S	45.5
C <sub>2</sub> S	28.0
C <sub>3</sub> A	6.5
C <sub>4</sub> AF	12.2
specific surface area (m <sup>2</sup> /kg)	290
specific gravity	3.15

### روند تهیه محلول گرافن

در این تحقیق محلول گرافن از مخلوط کردن گرافیت، فوق روان کننده و آب در یک مخلوط کن برقی با روش لایه برداری فاز مایع تهیه گردید. بدین منظور ابتدا مقدار معینی گرافیت و فوق روان کننده به آب آشامیدنی در مخلوط کن برقی اضافه شد و مخلوط کن به مدت ۱ ساعت با سرعت ۱۶۰۰۰ دور در دقیقه روشن بود تا گرافن به طور یکنواخت در آب پراکنده شود. سپس مخلوط کن خاموش گردیده تا مخلوط حاصل پس از ۳۰ دقیقه به دمای معمولی برسد و ذرات بزرگ در آن ته نشین گردد. سپس محلول نهایی گرافن ساخته شده در ساخت خمیر سیمان استفاده شد (شکل ۱). در این مطالعه به منظور تعیین مقدار گرافن تولید شده، محلول گرافن تهیه شده از طرح مخلوط بهینه را با استفاده از فیلتراسیون خلأ از طریق غشای سلولزی چندین بار با الکل و آب فیلتر شستشو داده شد. بدین منظور در ابتدا، یک لیتر از محلول گرافن تهیه شده توسط یک غشای سلولزی ۰/۲۵ میکرومتر فیلتر شد. سپس پودر باقیمانده بر روی سطح غشا در آون با دمای ۵۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد تا پس از آن مقدار گرافن تولید شده محاسبه گردد (شکل ۲).



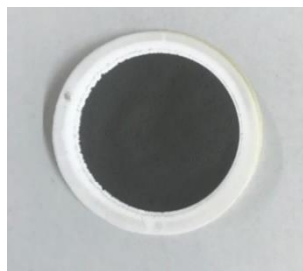
(ب)



(الف)

شکل ۱: تهیه محلول گرافن. الف) مخلوط کن برقی استفاده شده جهت تهیه محلول گرافن. ب) محلول

گرافن تهیه شده



شکل ۲: تصویر گرافن رسوب شده از محلول گرافن در طرح مخلوط بهینه.

## روند اختلاط خمیر سیمان

در این تحقیق همه مخلوط‌های خمیر سیمان در یک مخلوط‌کن ۶ لیتری آزمایشگاهی ساخته شدند. روند اختلاط در مخلوط‌کن بدین‌گونه بود که در ابتدا کلیه مقادیر سیمان و محلول گرافن را در مخلوط‌کن ریخته و سپس به مدت سه دقیقه با سرعت کم مخلوط شدند. در مرحله بعد، عمل اختلاط توسط مخلوط‌کن به مدت یک دقیقه دیگر با سرعت بالا انجام گردید.

## آماده‌سازی و نگهداری نمونه‌ها

در این تحقیق، نمونه‌های خمیر سیمان مکعبی  $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$  بر اساس استانداردهای (2021) ASTM C31 و ASTM C511 (2019) تهیه شدند. پس از ریختن نمونه‌ها در درون قالب، روی نمونه‌ها با دولایه از ورقه‌های پلاستیکی پوشیده شد و در یک محفظه با دمای کنترل شده در دمای  $22 \pm 2$  درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شدند. همه نمونه‌ها را بعد از ۲۴ ساعت از قالب جدا نموده و در حوضچه نگهداری درون محلول آب آهک اشباع شده به‌منظور جلوگیری از آب‌سستگی، تا سن موردنظر آزمایش نگهداری شد [۲۴،۲۵].

## طرح اختلاط

در این پژوهش هشت طرح مخلوط با نسبت ثابت آب به مواد سیمانی (W/Cm) برابر با ۰/۴ مورد مطالعه قرار گرفتند. یک مخلوط حاوی سیمان پرتلند (C) و آب (W) به‌عنوان نمونه شاهد (CM) در نظر گرفته شد. دو طرح اختلاط حاوی ۰/۰۵ و ۰/۱ درصد وزنی سیمان جهت انتخاب مقدار بهینه فوق روان‌کننده بر مبنای مقدار مقاومت فشاری بالا در خمیر سیمان انتخاب گردیدند. در این مرحله طرح مخلوط حاوی ۰/۱ درصد فوق روان‌کننده مقدار مقاومت فشاری بیشتری نسبت به نمونه حاوی ۰/۰۵ درصد را از خود نشان داد. سپس ۵ طرح مخلوط با مقادیر مختلف گرافیت (G) به میزان ۱،۳،۵،۷،۹ گرم بر لیتر به همراه میزان فوق روان‌کننده به‌منظور بررسی اثر فوق روان‌کننده به‌عنوان عامل جداکننده لایه‌های گرافن در خمیر سیمان اختلاط گردیدند. جدول شماره ۲، طرح اختلاط نمونه‌های مورد مطالعه در این تحقیق که به دو گروه تقسیم شده‌اند را نشان می‌دهد. گروه ۱ در این جدول مربوط به نمونه شاهد به همراه دو طرح مخلوط حاوی دو مقدار مختلف فوق روان‌کننده می‌باشد. از سوی دیگر، گروه ۲ بیانگر مقادیر مختلف گرافیت با مقدار بهینه فوق روان‌کننده در خمیر سیمان می‌باشد. در هر دو گروه یک طرح مخلوط بر اساس مقاومت فشاری بالا به همراه نمونه شاهد جهت بررسی اثر گرافن تولید شده بر خواص مکانیکی، نفوذپذیری و ریزساختاری خمیر سیمان انتخاب گردیدند.

جدول ۲: طرح اختلاط نمونه‌های خمیر سیمان.

	Name	Cement (g)	Water (g)	SP (g)	Graphite (mg)	W/Cm
Group 1	CM	420	168	-	-	0.4
	0.05S	420	168	0.21	-	0.4
	0.1S	420	168	0.42	-	0.4
Group 2	1G/0.1S	420	168	0.42	168	0.4
	3G/0.1S	420	168	0.42	504	0.4
	5G/0.1S	420	168	0.42	840	0.4
	7G/0.1S	420	168	0.42	1176	0.4
	9G/0.1S	420	168	0.42	1512	0.4

## روش آزمایش خواص مکانیکی مقاومت فشاری

مقاومت فشاری کلیه مخلوط‌های خمیر سیمانی بر روی ۱۶۸ نمونه مکعبی با ابعاد  $50 \times 50 \times 50$  mm<sup>3</sup> پس از ۳، ۷، ۱۴، ۲۸، ۵۶، ۹۰ و ۱۸۰ روز نگهداری در محلول آب آهک اشباع شده بر مبنای استاندارد ASTM C109 / C109M با سرعت بارگذاری 1000 (N/S) اندازه‌گیری شد مقاومت فشاری هر مخلوط بر روی سه نمونه ارزیابی و سپس مقدار میانگین به‌عنوان نتیجه گزارش گردید [۲۶].

### مقاومت خمشی

مقاومت خمشی مخلوط‌ها بر روی نمونه‌های منشوری با ابعاد  $40 \times 40 \times 160$  mm<sup>3</sup> مطابق با استاندارد ASTM C348 – 21 در سنین ۳، ۷، ۱۴، ۲۸، ۵۶، ۹۰ و ۱۸۰ روز اندازه‌گیری شدند (شکل ۳). در این آزمایش، مخلوط‌های خمیر سیمان به‌طور مداوم تا نقطه شکست با سرعت ثابت ۰،۹-۱،۲ مگاپاسکال در دقیقه بدون هیچ ضربه‌ای بارگذاری شدند. حداکثر نیروی اعمال شده و مقاومت خمشی با دقت ۰/۰۵ مگاپاسکال اندازه‌گیری شد. مقاومت خمشی هر مخلوط بر روی سه نمونه اندازه‌گیری و سپس مقدار میانگین در نظر گرفته شد [۲۷].



شکل ۳: آزمایش مقاومت خمشی تیر ساده با بارگذاری نقطه مرکزی.

### نفوذپذیری

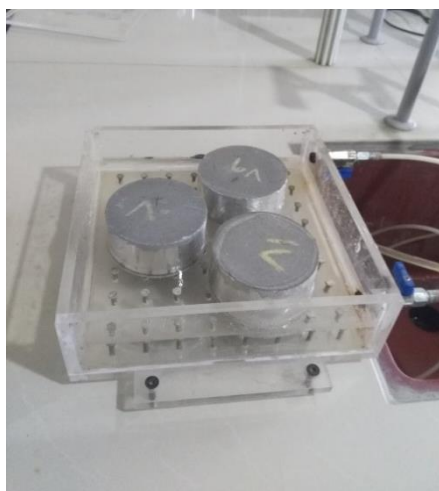
#### جذب آب حجمی

آزمایش جذب آب حجمی بر روی سه نمونه استوانه‌ای ( $\Phi 100 \times H50$  میلی متر) بریده شده از نمونه استوانه‌ای با ابعاد  $\Phi 100 \times H200$  میلی متر برای هر طرح مخلوط بر اساس استاندارد ASTM C642 در سنین ۳، ۷، ۲۸، ۵۶، ۹۰ و ۱۸۰ روز انجام شد. در فرآیند آزمایش جذب آب حجمی، توزین نمونه‌ها بر مبنای جرم خشک، جرم در آب و جرم در هوا (در حالی که سطح آن خیس است) انجام شد. در نهایت، حجم فضای متخلخل (حفره) در خمیر سیمان به کمک پارامترهای مذکور محاسبه گردید. همچنین، مقدار میانگین از سه نمونه به‌عنوان میزان جذب آب حجمی نهایی در هر طرح مخلوط در نظر گرفته شد [۲۸].

#### جذب موئینگی

در این مطالعه میزان جذب آب موئینه مخلوط‌های مورد مطالعه توسط مکش موئینگی نمونه در تماس با آب بدون فشار هیدرولیک خارجی اندازه‌گیری شد. این آزمایش بر روی سه نمونه استوانه‌ای ( $\Phi 100 \times H50$  میلی‌متر) بریده شده از نمونه استوانه‌ای با ابعاد

Φ100 x H200 میلی‌متر برای هر طرح مخلوط بر اساس استاندارد ASTM C1585 در سنین ۲۸ و ۱۸۰ روز انجام شد. در هر سن آزمایش، نمونه های بریده شده در آون با دمای ۸۰ درجه سانتی گراد تا رسیدن به جرم ثابت خشک نگهداری شدند. پس از این مرحله، کلیه نمونه ها جهت رسیدن به تعادل دمایی به مدت ۲۴ ساعت در دسیکاتور قرار گرفتند. سپس، سطح جانبی نمونه ها با ورقه های آلومینیومی جهت جلوگیری از تبخیر آب جذب شده در طی فرآیند آزمایش عایق بندی شدند (شکل ۴ الف)). همه نمونه ها بر روی میخ های تعبیه شده در دستگاه جذب موئینه به نحوی قرار گرفتند که حداکثر تا ارتفاع ۵ میلیمتر غوطه ور در آب باشند (شکل ۴ ب)). جهت تعیین میزان جذب موئینی در هر سن، نمونه ها در بازه های زمانی مختلف ۰/۵، ۱، ۲، ۴، ۸ و ۲۴ ساعت از دستگاه خارج شدند و پس از پاک کردن آب های موجود در سطح نمونه ها، توزین آن ها انجام گردید [۲۹].



شکل ۴: آزمایش جذب موئینه: الف) عایق بندی نمونه ها ب) قرارگیری نمونه ها در دستگاه جذب موئینی.

## آنالیز ریزساختار

### FESEM-EDX آنالیز

مورفولوژی نمونه ها پس از ایجاد پوشش طلا بروی نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) با استفاده از FEI ESEM Quanta 200 تعیین شد. طیف سنجی اشعه ایکس (EDX-MAP) برای آنالیز عنصری بر روی نمونه ها انجام گردید.

### آنالیز TGA

در این تحقیق، آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) با استفاده از BAHAR, STA 504 برای محاسبه درجه هیدراتاسیون مخلوط های منتخب انجام شد. در طول آزمایش، نمونه های پودری (حدود ۱۰ میلی گرم) در یک بوته آلومینا قرار داده شد و دما از ۵۰ درجه سانتی گراد تا ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد با سرعت ۱۰ درجه سانتی گراد در دقیقه افزایش یافت. برای حفاظت از فعل و انفعالات شیمیایی بالقوه بین نمونه ها و هوا، از اتمسفر آرگون با دبی ۱۰۰ میلی لیتر در دقیقه استفاده شد.

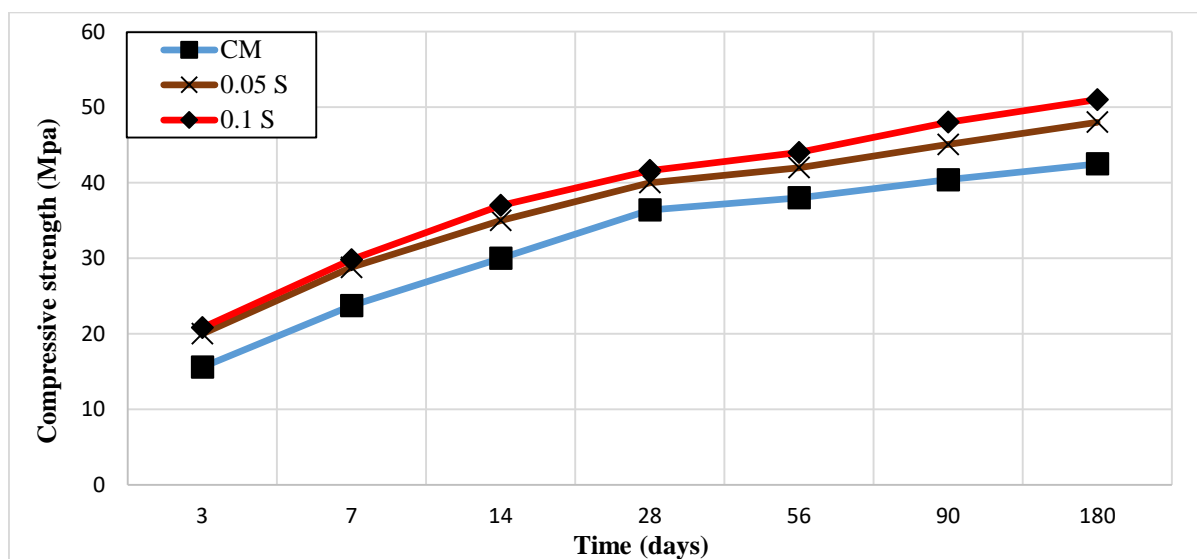
### آنالیز XRD

آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) بر روی نمونه های مختلف خمیر سیمان پودر شده با تابش Cu K (λ = 1.5406) تحت شرایط ۴۰ کیلوولت و ۳۰ میلی آمپر از دستگاه کریستوگرافی فیلیپس Xpert استفاده شد. در هر مرحله اسکن از ۱۰ تا ۸۰ درجه با گام ۰/۰۲ درجه (۲θ) و سرعت اسکن ۲ ثانیه صورت گرفت.

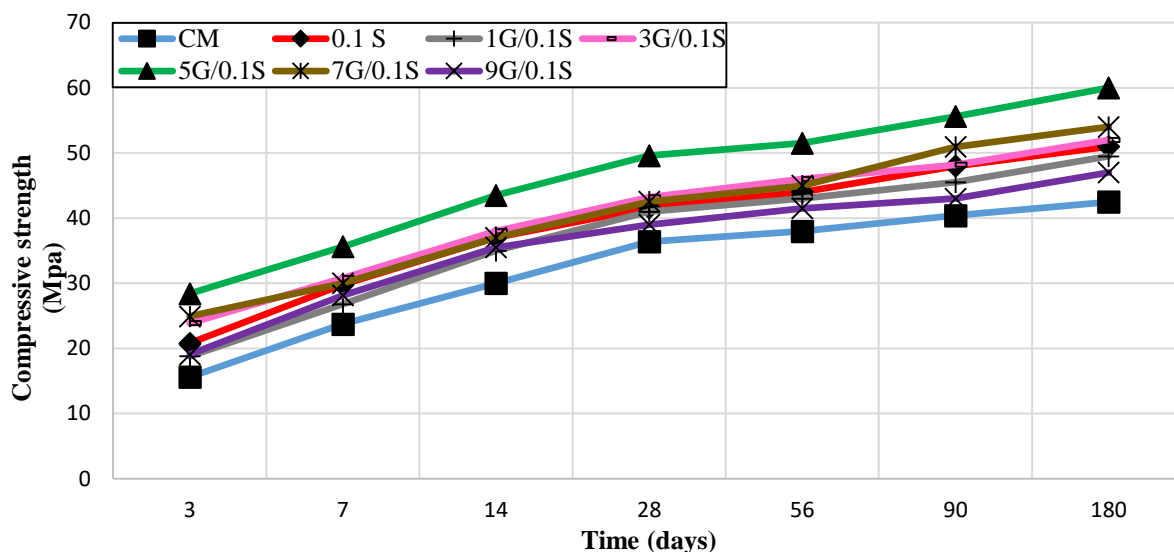


## نتایج خواص مکانیکی مقاومت فشاری

نتایج مقاومت فشاری دو مقدار مختلف فوق روان کننده به میزان ۰/۰۵٪ و ۰/۱٪ وزنی سیمان به منظور ارزیابی اثر بهینه فوق روان کننده به عنوان عامل پخش کننده در تولید محلول گرافن، در شکل شماره ۵ ارائه شده است. بر اساس این نتایج، استفاده از هر دو مقدار فوق روان کننده در خمیر سیمان منجر به افزایش مقاومت فشاری نسبت به نمونه شاهد می گردد. اما این افزایش در مخلوط 0.1S بیشتر می باشد. مقاومت فشاری مخلوط 0.1S به ترتیب ۳۳/۳۳٪، ۲۵/۵۸٪، ۲۳/۳۳٪، ۱۴/۲۹٪، ۱۵/۷۹٪، ۱۸/۸۱٪ و ۲۰٪ بیشتر از نمونه شاهد در سنین ۳، ۷، ۱۴، ۲۸، ۵۶، ۹۰ و ۱۸۰ روز است. عملکرد مؤثر فوق روان کننده ها در بهبود مقاومت فشاری به جداسازی دانه های سیمان از طریق واکنش های الکترواستاتیک و استریک در ماتریس سیمانی ارتباط دارد. دافعه الکترواستاتیک، هیدراتاسیون ذرات سیمان را بهبود می بخشد و از سوی دیگر واکنش های استریک منجر به جدا شدن دانه های به هم چسبیده سیمان از همدیگر می گردد. بر مبنای این دو واکنش، سرعت فرآیند هیدراتاسیون به کمک حضور آب های قابل دسترس افزایش می یابد و متعاقباً تعداد ذرات غیرهیدراته به دلیل جدا شدن دانه های سیمان از همدیگر کاهش می یابند. در این مطالعه پس از یافتن مقدار بهینه فوق روان کننده به میزان ۰/۱٪ وزنی سیمان، مقاومت فشاری ترکیب این مقدار فوق روان کننده با مقادیر مختلف ۱، ۳، ۵، ۷ و ۹ گرم بر لیتر گرافیت در سنین ۳، ۷، ۱۴، ۲۸، ۵۶، ۹۰ و ۱۸۰ اندازه گیری گردید که نتایج آن در شکل شماره ۶ ارائه شده است. بر اساس این نتایج، مقاومت فشاری کلیه مخلوط های حاوی گرافن تولید شده بر مبنای فوق روان کننده بهینه در تمامی سنین نگهداری بیشتر از نمونه شاهد می باشد. این افزایش در مخلوط 5G/0.1S در مقایسه با دیگر مخلوط ها قابل ملاحظه است. به نحوی که افزایش مقاومت فشاری در مخلوط 5G/0.1S نسبت به نمونه شاهد به ترتیب در سنین ۳، ۷، ۱۴، ۲۸، ۵۶، ۹۰ و ۱۸۰ روز برابر با ۸۲/۰۵٪، ۵۰/۰۲٪، ۴۵٪، ۳۶/۲۶٪، ۳۵/۵۳٪، ۳۷/۶۲٪ و ۴۱/۱۸٪ می باشد. همچنین، نتایج نشان می دهد که اختلاط ۳، ۵ و ۷ گرم بر لیتر گرافیت در مخلوط 0.1S باعث افزایش مقاومت فشاری در تمامی سنین نگهداری می گردند. در صورتی که علی رغم اینکه مقاومت مخلوط 9G/0.1S از نمونه شاهد بیشتر است ولی مقاومت فشاری آن از مخلوط 0.1S در تمامی سنین نگهداری کمتر است. بنابراین اختلاط ۹ گرم بر لیتر در مخلوط 0.1S مناسب نمی باشد.

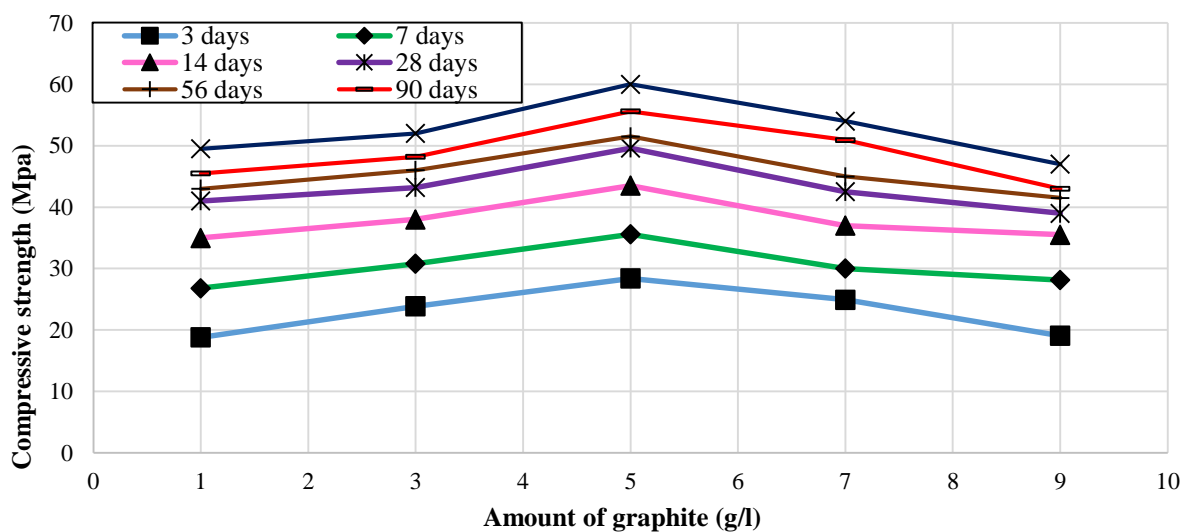


شکل ۵: مقاومت فشاری طرح مخلوط گروه ۱ در سنین مختلف نگهداری.



شکل ۶: مقاومت فشاری خمیرهای سیمانی بر مبنای مقادیر مختلف گرافیت در سنین ۳، ۷، ۱۴، ۲۸، ۵۶، ۹۰ و ۱۸۰ روز.

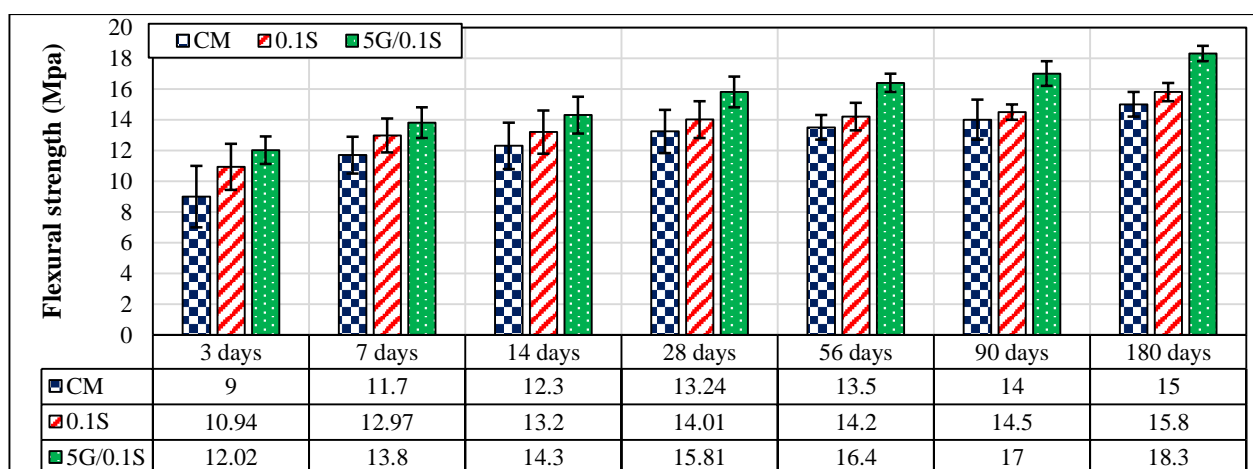
شکل ۷ رشد مقاومت فشاری خمیرهای سیمان به عنوان تابعی از گرافیت در مقادیر مختلف و غلظت ثابت فوق روان کننده به میزان ۰/۱٪ وزنی سیمان پس از ۳، ۷، ۱۴، ۲۸، ۵۶، ۹۰ و ۱۸۰ روز عمل آوری را نشان می‌دهد. بر اساس این نتایج، ترکیب ۵ گرم در لیتر گرافیت و فوق روان کننده به میزان ۰/۱٪ وزنی سیمان (مخلوط 5G/0.1S) مخلوط ایدئال برای مقاومت فشاری بالا است. علت عملکرد خوب فوق روان کننده در تولید گرافن که نهایتاً منجر به افزایش مقاومت فشاری چشمگیری می‌گردد. این است که علاوه بر واکنش‌های دافعه الکترواستاتیکی و استریکی که در هیدراتاسیون سیمان مثر به ثمر می‌باشد به عنوان جداکننده ذرات گرافن هم اثرگذار می‌باشد. بدیهی است که نقش لایه‌های گرافن در افزایش مقاومت فشاری خمیر سیمان متعاقباً اجتناب‌ناپذیر است. صفحات گرافن سطح بزرگی را برای هسته سازی محصولات هیدراتاسیون فراهم می‌کنند که در پی آن منجر به اصلاح ساختار منافذ می‌گردد [۳۰]. عملکرد موثر گرافن در افزایش مقاومت فشاری با نتایج گزارش شده در پیشینه تحقیق مطابقت دارد [۳۱]. علاوه بر این، نتایج مقاومت فشاری نمونه‌های خمیر سیمان با یافته‌های گزارش شده در بخش ریزساختار این مطالعه مطابقت دارد.



شکل ۷: مقاومت فشاری نمونه‌های حاوی محلول گرافن بر مبنای مقادیر مختلف گرافیت و مقدار ثابت فوق روان کننده در سنین ۳، ۷، ۱۴، ۲۸، ۵۶، ۹۰ و ۱۸۰ روز.

## مقاومت خمشی

شکل ۸ نتایج مقاومت خمشی مخلوط‌های منتخب پس از ۳، ۷، ۱۴، ۲۸، ۵۶، ۹۰ و ۱۸۰ روز نگهداری را نشان می‌دهد. بر اساس این نتایج، مقاومت خمشی نمونه شاهد کمتر از سایر مخلوط‌ها در تمامی سنین نگهداری است. همان‌طور که در شکل ۸ نشان داده شده است، مقاومت خمشی مخلوط 0.1S از نمونه شاهد در تمامی سنین نگهداری بیشتر است. ولی از سوی دیگر مقدار مقاومت خمشی در مخلوط 5G/0.1S به مراتب بیشتر می‌باشد. این افزایش مقاومت در مخلوط 5G/0.1S به ترتیب در سنین ۳، ۷، ۱۴، ۲۸، ۵۶، ۹۰ و ۱۸۰ روز به میزان ۳۳/۵۶٪، ۱۷/۹۵٪، ۱۶/۲۶٪، ۱۹/۴۱٪، ۲۱/۴۸٪، ۲۱/۴۳٪ و ۲۲٪ بیشتر از مقدار متناظر در نمونه شاهد می‌باشد؛ لذا نتایج ارائه شده در شکل شماره ۸ نشان می‌دهد که اختلاط ۵ گرم بر لیتر گرافیت و ۱/۰ درصد فوق روان‌کننده در خمیر سیمان در افزایش مقاومت خمشی بسیار مؤثر می‌باشد.

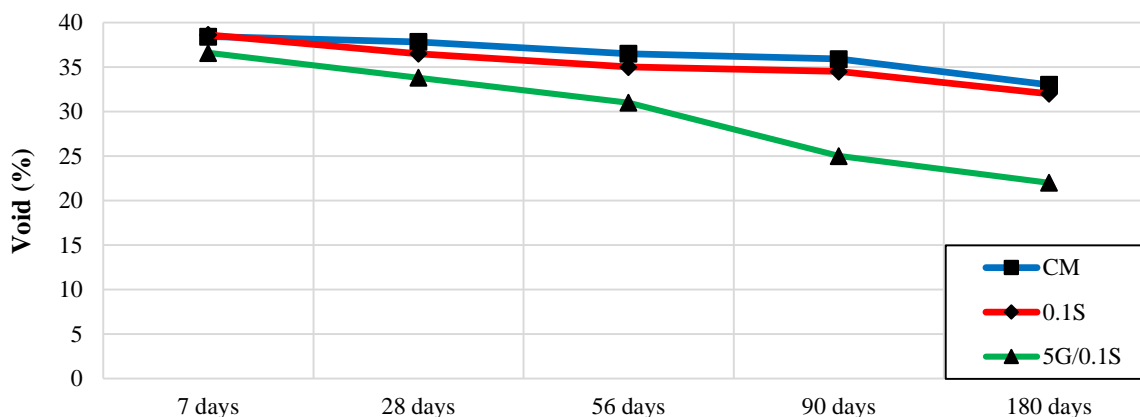


شکل ۸: مقاومت خمشی طرح مخلوط‌های منتخب در سنین مختلف نگهداری.

## نفوذپذیری

## جذب آب حجمی

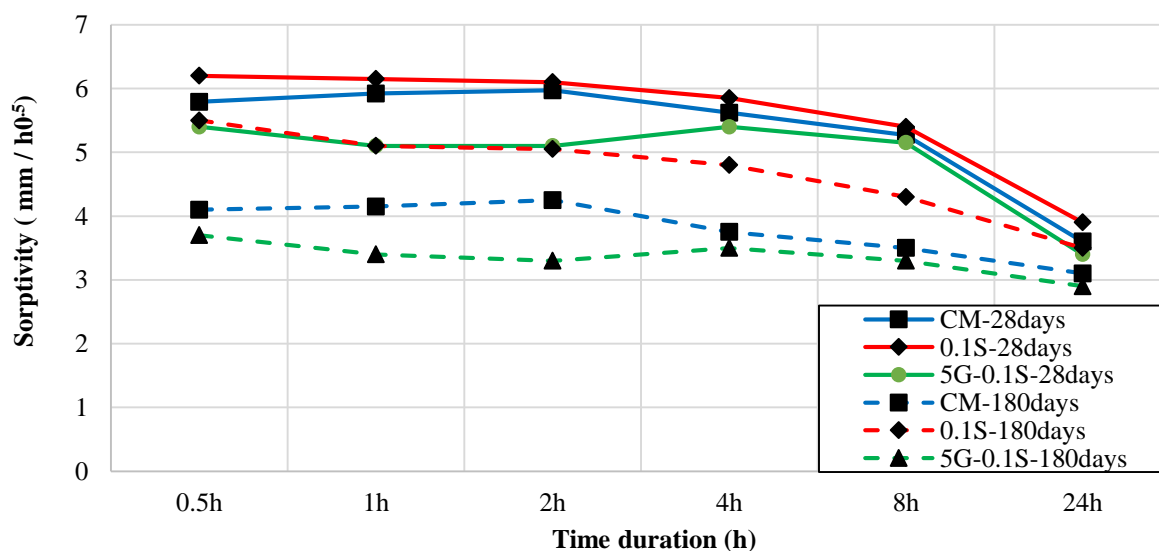
نتایج جذب آب حجمی که بیانگر میزان درصد حفرات نفوذپذیر در خمیر سیمانی می‌باشد در شکل شماره ۹ برای طرح مخلوط‌های منتخب ارائه شده است. بر اساس نتایج نشان داده شده در شکل شماره ۹، با وجود اثربخشی فوق روان‌کننده در افزایش مقاومت فشاری و خمشی، مقدار تخلخل مخلوط 0.1S مشابه نمونه شاهد می‌باشد. عملکرد ضعیف فوق روان‌کننده در کاهش تخلخل خمیر سیمان به واکنش‌های الکترواستاتیک و استریک در ماتریس سیمانی مربوط می‌شود. زیرا بر اثر جداسازی دانه‌های سیمانی توسط فوق روان‌کننده، آب‌های بیشتری در طی واکنش‌های الکترواستاتیک و استریک موجود خواهد بود. این اثر متعاقباً باعث می‌شود که میزان تخلخل در نمونه‌های حاوی فوق روان‌کننده بدون گرافن (مخلوط 0.1S) تقریباً با مقدار تخلخل در نمونه شاهد برابر باشد. با این حال، اختلاط گرافیت در مخلوط 5G/0.1S به دلیل اثر گرافن تولید شده که همانند سدی بر روی حفره‌ها می‌نشیند باعث کاهش بسزایی در میزان تخلخل می‌گردد. بر اساس این نتایج، کاهش تخلخل در مخلوط 5G/0.1S در مقایسه با نمونه شاهد به ترتیب در سنین ۳، ۷، ۲۸، ۵۶، ۹۰ و ۱۸۰ روز به میزان ۵/۰۳٪، ۱۱/۹۶٪، ۱۷/۷۴٪، ۴۳/۶۰٪ و ۵۰٪ می‌باشد. این نتایج با یافته‌های Hongjian Du و همکاران مطابقت دارد. آنها گزارش دادند که ترکیب گرافن در کامپوزیت‌های سیمانی مقدار تخلخل را کاهش می‌دهد [۳۲].



شکل ۹: جذب آب حجمی نمونه های منتخب در سنین ۷، ۲۸، ۵۶، ۹۰ و ۱۸۰ روز نگهداری.

### جذب موئینگی

نتایج جذب موئینه طرح مخلوط های منتخب در سنین ۲۸ و ۱۸۰ روز نگهداری در شکل شماره ۱۰ ارائه شده است. بر اساس این نتایج، علی رغم مقاومت فشاری بالای نمونه 0.1S، این طرح مخلوط عملکرد ضعیفی در کاهش جذب موئینه نسبت به نمونه شاهد در تمام مدت زمان آزمایش پس از ۲۸ و ۱۸۰ روز نگهداری را نشان می دهد. این عملکرد ضعیف به دلیل تجمع آب در ماتریس سیمانی ناشی از واکنش های الکترواستاتیکی و استریکی فوق روان کننده می باشد. در نتیجه پورتلندیت (CH) و ژل سیلیکات کلسیم (CSH) به سرعت تولید می شوند و متعاقباً مقاومت فشاری مخلوط را افزایش می دهند. با این حال، مقدار بالای آب در منافذ موئینه باعث افزایش ضریب جذب موئینگی در مخلوط حاوی ۱/۰ درصد فوق روان کننده بدون گرافن می گردد. از سوی دیگر، بر مبنای ضریب جذب موئینگی اندازه گیری شده در مخلوط 5G/0.1S، ترکیب گرافیت در مخلوط حاوی فوق روان کننده باعث می شود که میزان جذب موئینگی در خمیر سیمان حاوی گرافن به طور قابل ملاحظه ای کاهش یابد. مقدار ضریب جذب موئینه در مخلوط 5G/0.1S در سن ۲۸ روز به ترتیب در مدت زمان های ۰/۵، ۱، ۲، ۴، ۸ و ۲۴ ساعت آزمایش برابر با ۵/۴، ۵/۱، ۵/۱، ۵/۴، ۵/۱۵ و ۳/۴ میلیمتر بر مجذور ثانیه می باشد.



شکل ۱۰: ضریب جذب موئینگی طرح مخلوط های منتخب در سنین ۲۸ و ۱۸۰ روز نگهداری

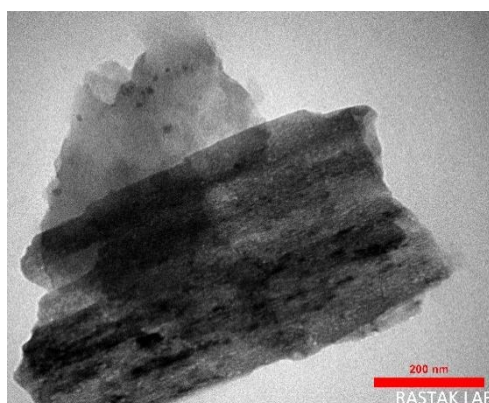
همچنین مقدار جذب موئینگی در مخلوط 5G/0.1S در سن ۲۸ روز نسبت به نمونه شاهد در مدت زمان‌های ۰/۵، ۱، ۲، ۴، ۸ و ۲۴ ساعت آزمایش به ترتیب به میزان ۰/۷/۲۲، ۰/۱۶/۱۰، ۰/۱۷/۱۰، ۰/۴/۰۷، ۰/۲/۳۳ و ۰/۵/۸۸ کاهش می‌یابد. در مخلوط 5G/0.1S، صفحات گرافن در ماتریس سیمانی توسط فوق روان‌کننده پراکنده می‌شوند. در نتیجه، لایه‌های گرافن موانعی برای منافذ موئینگی ایجاد می‌کنند. علاوه بر این، این بهبود را می‌توان به افزایش پیچ‌خوردگی و اصلاح منافذ ماتریس سیمانی نیز نسبت داد. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل شماره ۱۰، تفاوت ضریب جذب موئینگی در سن ۱۸۰ روز در نمونه حاوی گرافن نسبت به نمونه شاهد قابل ملاحظه می‌باشد. به نحوی که میزان کاهش ضریب جذب موئینگی در مخلوط 5G/0.1S در سن ۱۸۰ روز نسبت به نمونه شاهد در مدت زمان‌های ۰/۵، ۱، ۲، ۴، ۸ و ۲۴ ساعت آزمایش به ترتیب به میزان ۰/۱۰/۸۱، ۰/۲۲/۰۶، ۰/۲۸/۷۹، ۰/۷/۱۴، ۰/۶/۰۶ و ۰/۶/۹۰ می‌باشد. لذا با پیشرفت زمان از سن ۲۸ به ۱۸۰ روز، مقادیر ضریب جذب موئینگی کاهش می‌یابد. کاهش جذب موئینگی در نمونه‌های مورد مطالعه پس از ۱۸۰ روز به دلیل واکنش‌های هیدراتاسیون در طول زمان است که با افزایش مقاومت فشاری بر مبنای سن هیدراتاسیون نیز سازگار می‌باشد.

### نتایج ریزساختار

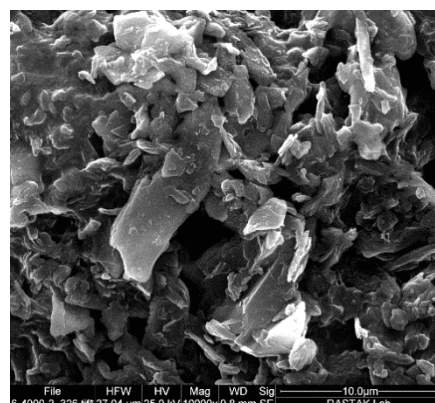
#### مشخصه یابی محلول گرافنی

شکل ۱۱ تصاویر آنالیز SEM و TEM محلول گرافن ساخته شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر SEM مشاهده می‌گردد، ذرات گرافن به صورت کامل شکل گرفته‌اند. استفاده از فوق روان‌کننده سبب چسبیدگی و روی هم افتادن صفحات گرافن شده است (شکل ۱۱ الف)). به منظور بررسی دقیق‌تر از آنالیز TEM استفاده شد. با توجه به اینکه مکانیزم عملکرد در این آزمون به صورت عبور امواج است می‌توان صفحاتی که به هم چسبیده‌اند را از یکدیگر مجزا نمود و با استفاده از تصویر TEM شناخت بهتری از گرافن تولیدی به دست آورد.

شکل ۱۱ ب) تصویر TEM محلول گرافن حاصل شده را نشان می‌دهد که تعدادی از صفحات گرافن بر روی هم قرار دارند، این صفحات به دلیل انرژی سطحی بالا می‌توانند همدیگر را جذب کنند. نقاط سیاه‌رنگ نشان دهنده ضخامت بیشتر و نقاط کم رنگ نشان دهنده ضخامت کمتر می‌باشد، هرچقدر سطح مورد نظر روشن‌تر باشد این موضوع حاکی از ضخامت کمتر است؛ بنابراین نواحی تیره‌تر نشان دهنده روی هم افتادگی این صفحات است. همچنین به منظور بررسی پایداری محلول گرافنی بر پایه فوق روان‌کننده، مقادیر آن اندازه‌گیری شد. بر این اساس در هر لیتر از محلول گرافنی ۰/۹ گرم گرافن موجود بود. این مقدار نشان دهنده عدم ته‌نشینی صفحات گرافن در طول مدت آزمایش بوده است.



(ب)



(الف)

شکل ۱۱: آنالیز ساختار گرافن محلول: (الف) تصویر FESEM (ب) تصویر TEM.

## آنالیز XRD

به منظور شناسایی فازهای مختلف در ساختار مخلوط‌های منتخب در سنین ۳ و ۲۸ روز از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد (شکل ۱۲ و ۱۳). به طور کلی چهار ماده معدنی اصلی شامل سیلیکات تری کلسیم  $C_3S$  ( $Ca_3SiO_5$ )، سیلیکات دی کلسیم  $C_2S$  ( $Ca_2SiO_4$ )، تری کلسیم آلومینات  $C_3A$  ( $Ca_3Al_2O_5$ ) و آلومینوفریت کلسیم  $C_4AF$  ( $Ca_4AlnFe_2-nO_7$ ) در سیمان پرتلند وجود دارد. بخش عمده تشکیل دهنده سیمان تیپ II ساختار  $C_3S$  و  $C_2S$  (۶۵-۸۵٪) است. در فرآیند هیدراتاسیون سیمان، پس از فعل و انفعالات شیمیایی مواد اولیه سیمان تبدیل به محصولات کلسیم هیدرواکسید  $CH$  ( $Ca(OH)_2$ ) و کلسیم سیلیکات هیدرات  $CSH$  ( $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ ) می‌گردد. همان‌طور که در تمامی دیاگرام‌ها مشاهده می‌شود، فازهای شناسایی شده  $C_3S$ ،  $C_2S$  و  $CH$  در الگوی XRD مخلوط‌های منتخب به نمایش درآمده است و سایر فازها به دلیل مقادیر بسیار کم قابل شناسایی نمی‌باشند. ساختار  $CSH$  به دلیل ساختار آمورف در الگوی XRD قابل مشاهده نیست و تنها ساختار اکسید سیلیس  $SiO_2$  در نمونه‌های خمیر سیمان قابل مشاهده است. شکل ۱۲ الگوی XRD مخلوط‌های منتخب در سنین ۳ روز را نشان می‌دهد. در ساختار نمونه 0.1S، فوق روان‌کننده به‌تنهایی سبب بهبود فرآیند هیدراتاسیون و تولید  $CH$  بیشتر نسبت به نمونه شاهد گردیده است. هنگامی که فوق روان‌کننده، به‌عنوان یک دفلوکولانت<sup>۱</sup> به ذرات معلق سیمان اضافه می‌شود، ویسکوزیته ظاهری خمیر سیمان را کاهش می‌دهد. همچنین با افزایش پتانسیل زتا و نیروهای دافعه بین ذرات از لخته شدن ذرات جلوگیری به عمل می‌آورد؛ بنابراین، اثر دفلوکولاسیون فوق روان‌کننده می‌تواند با دادن فضای کافی برای ذرات سیمان، فرآیند هیدراتاسیون سیمان را بهبود بخشد. شدت قله‌های مرتبط با فاز  $C_3S$  برای نمونه حاوی گرافن (5G/0.1S) و نمونه حاوی فوق روان‌کننده (0.1S) نسبت به نمونه شاهد (CM) کمتر است. این نتایج نشان می‌دهد که  $C_3S$  در فرآیند هیدراتاسیون مصرف شده و تبدیل به ساختار  $CH$  و  $CSH$  گردیده است. این میزان در نمونه حاوی گرافن با شدت بیشتری همراه بوده است. بنابراین اضافه شدن گرافن سبب افزایش نرخ هیدراتاسیون در سنین اولیه می‌گردد که این موضوع مربوط به اثر هسته‌زایی گرافن در طی این فرآیند می‌باشد که در نهایت منجر به تولید ساختار  $CH$  و  $CSH$  در ماتریس سیمانی می‌گردد. بر این اساس هرچه قدر میزان  $CH$  بیشتر باشد، مقاومت فشاری نمونه نیز بیشتر خواهد شد. بنابراین اثر هم زمان فوق روان‌کننده و گرافن در ایجاد ساختار متراکم و بهبود فرآیند هیدراتاسیون منجر به افزایش مقاومت نمونه‌ها خواهد شد که با نتایج بخش مقاومت فشاری مطابقت دارد.

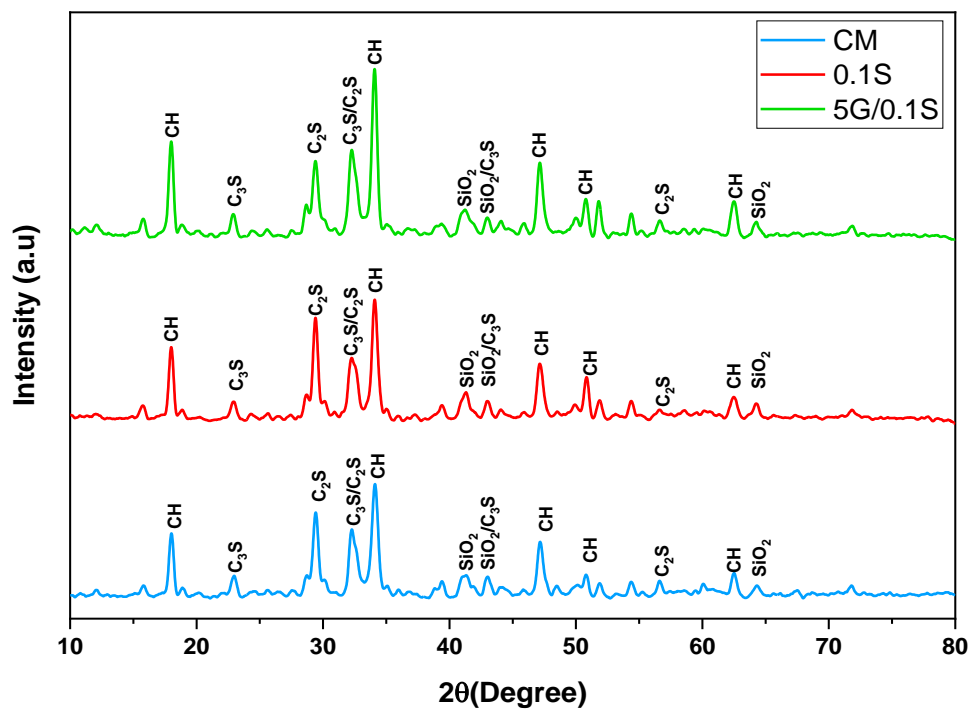
شکل ۱۳ الگوی پراش XRD برای طرح مخلوط‌های منتخب در سن ۲۸ روز نشان می‌دهد. با گذر زمان فرآیند هیدراتاسیون در حال تکمیل شدن است و مقادیر  $C_3S$  و  $C_2S$  کاهش یافته است. از طرفی، شدت  $CH$  در نمونه شاهد به نسبت دو مخلوط دیگر بیشتر است، اگرچه فاز  $CH$  در مقاومت نهایی نمونه تأثیرگذار است، اما ساختار  $CSH$  بیشترین نقش را در مقاومت نهایی نمونه خواهد داشت. همان‌طور که مشاهده می‌شود شدت مقادیر  $CH$  در نمونه 5G/0.1S به مراتب کمتر می‌باشد، دلیل آن نقش گرافن در مصرف  $CH$  و تبدیل آن به ساختار  $CSH$  ثانویه است. البته افزایش شدت قله  $CH$  در الگوی XRD به‌تنهایی مفهومی در افزایش مقاومت ندارد. برای بررسی بیشتر، در این مطالعه از فاکتور جهت‌گیری (R) در سنین ۳ و ۲۸ روز استفاده شد (شکل ۱۴). این فاکتور نشان دهنده رشد ساختار  $CH$  است که رفتار هیدراتاسیون خمیرهای سیمان را مورد مطالعه قرار می‌دهد. این فاکتور بر اساس رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$R = 1.35 \times I(0\ 0\ 1) / I(1\ 0\ 1) \quad \text{معادله ۱}$$

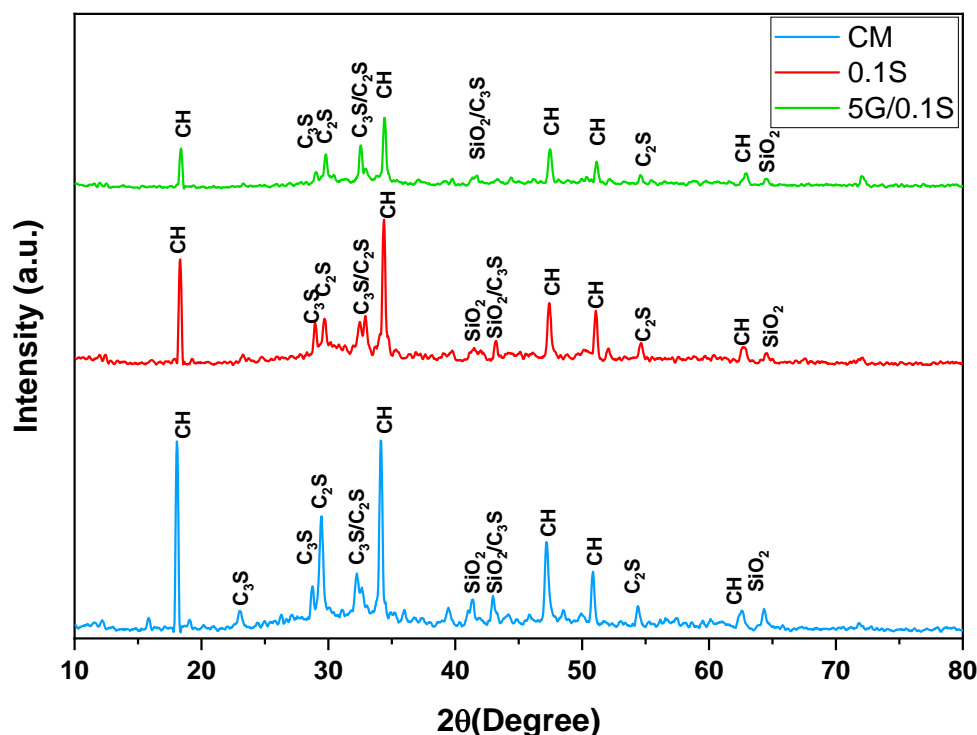
در رابطه فوق، عبارت  $I(0\ 0\ 1)$  و  $I(1\ 0\ 1)$  نشان‌دهنده شدت  $CH$  در زوایای  $۱۸/۱$  درجه و  $۳۴/۲$  درجه است. بر این اساس، هرچه قدر فاکتور R مقدار کمتری داشته باشد، نشان دهنده ساختار متراکم  $CH$  در نمونه خمیر سیمانی می‌باشد. همان‌طور که در شکل ۱۴

<sup>1</sup> Deflocculant

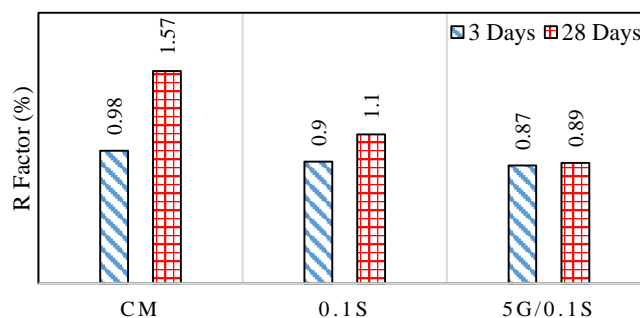
مشاهده می‌شود نمونه حاوی گرافن و فوق روان‌کننده (5G/0.1S) کمترین میزان را در تمامی سنین دارد و بر عکس نمونه شاهد (CM) بیشترین مقدار را نشان می‌دهد. این نتیجه حاکی از آن است نانوذرات گرافن به خوبی در ساختار خمیر سیمان توسط فوق روان‌کننده پخش شده‌اند و سبب ایجاد ساختار CH متراکم شده است. با بررسی دقیق‌تر مشاهده می‌شود که اثر گرافن در سن ۳ روز به مراتب بیشتر از سن ۲۸ روز است و با تسریع فرآیند هیدراتاسیون می‌توان زودتر به مقاومت مورد نظر رسید. این یافته‌ها با نتایج بخش مقاومت فشاری مطابقت دارد.



شکل ۱۲: الگوی آنالیز XRD طرح مخلوط‌های منتخب در سن ۳ روز.



شکل ۱۳: الگوی آنالیز XRD طرح مخلوط‌های منتخب در سن ۲۸ روز.



شکل ۱۴: میزان فاکتور R برای نمونه‌های طرح اختلاط در سنین ۳ و ۲۸ روز.

### آنالیز وزن سنجی حرارتی

یکی از روش‌های دیگر شناسایی ریزساختار مخلوط‌های مورد مطالعه، استفاده از آنالیز وزن سنجی حرارتی است. شکل ۱۵ و ۱۶ تغییرات وزنی مخلوط‌های منتخب در بازه ۵۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد در سنین ۳ و ۲۸ روز را نشان می‌دهد. با استفاده از این آنالیز می‌توان مقادیر آب آزاد، CSH، CH و کلسیم کربنات ( $\text{CaCO}_3$ ) در مخلوط‌های منتخب محاسبه نمود. در این راستا، تغییرات وزنی در محدوده کمتر از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به آب آزاد می‌باشد که شدت تغییرات آن در نمونه شاهد کمتر از دو نمونه دیگر در سن ۳ و ۲۸ روز است. تغییرات وزنی در محدود ۱۰۵ تا ۱۵۰ درجه مربوط به ساختار CSH می‌باشد. این ساختار نقش اساسی در مقاومت مخلوط‌های سیمانی دارد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، در سن ۳ روز مقدار CSH در نمونه 5G/0.1S بیشترین مقدار و در نمونه شاهد کمترین مقدار تغییرات رخ داده است. اما در سن ۲۸ روز مقادیر تغییرات وزنی CSH در هر سه نمونه افزایش داشته است که نشان دهنده تکمیل شدن فرآیند هیدراتاسیون می‌باشد. با این حال به‌مانند سن ۳ روز تغییرات وزنی در نمونه 5G/0.1S و 0.1S از نمونه شاهد بیشتر است. این نتایج نشان می‌دهد که ساختار CSH بیشتری در نمونه حاوی گرافن ایجاد شده است. تغییرات وزنی در بازه ۴۰۰ تا ۵۰۰



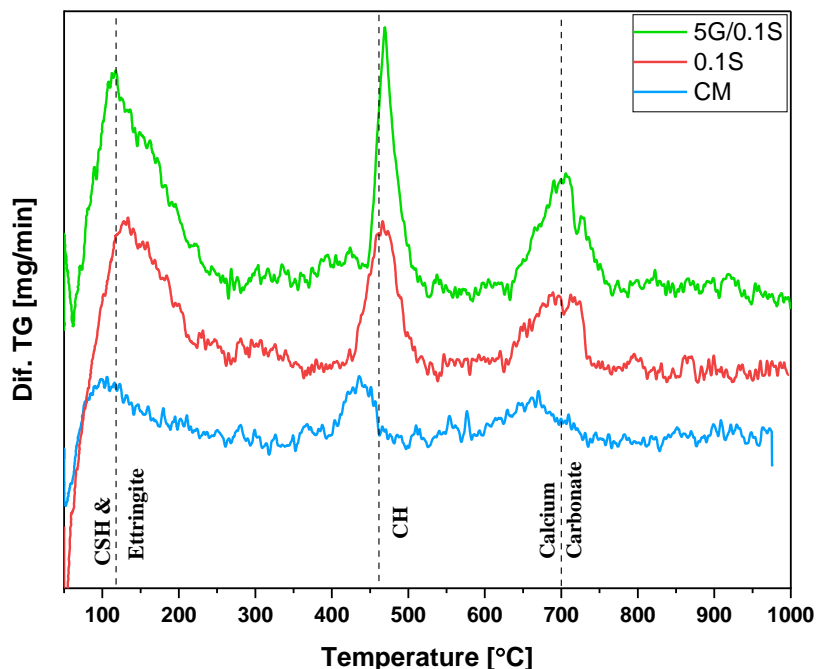
درجه سانتی‌گراد مربوط به ساختار CH است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، روند تغییرات CH و CSH در نمونه 5G/0.1S بیشتر از سایر نمونه‌ها است. بر این اساس، به‌منظور اندازه‌گیری میزان CH در مخلوط سیمانی از رابطه زیر استفاده می‌شود:



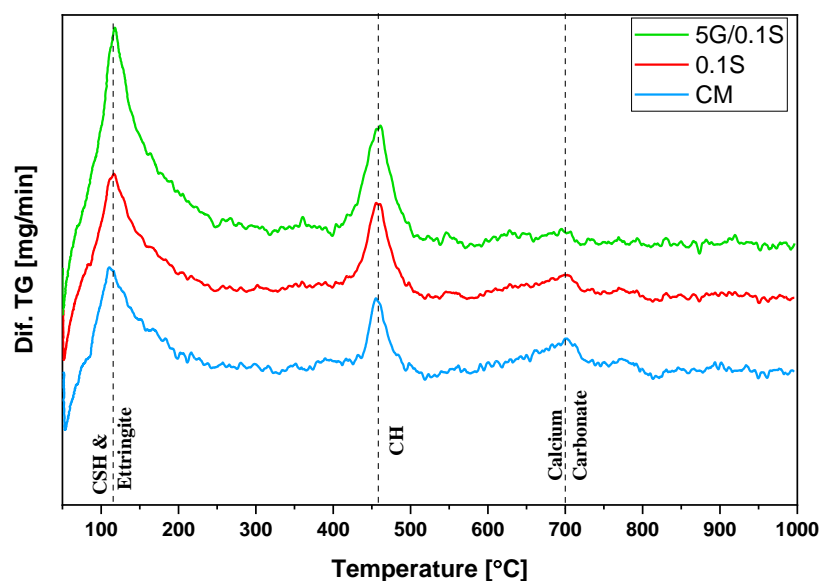
$$F_{Ca(OH)_2} = \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{H_2O}} \times M \quad \text{معادله ۳}$$

بر این اساس،  $F_{Ca(OH)_2}$  درصد تغییرات وزن CH است که از نسبت کسر جرم مولی  $Ca(OH)_2$  و جرم مولی  $H_2O$  به دست می‌آید؛ همچنین  $M$  میزان تغییرات وزنی (g) از تغییرات دما از ۴۰۰ به ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. شکل ۱۷ تغییرات وزنی فاز CH در مخلوط‌های منتخب در سنین ۳ و ۲۸ روز را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش سن نمونه‌ها و انجام فرآیند هیدراتاسیون، مقادیر CH در نمونه‌ها در سن ۲۸ روز افزایش یافته است. هرچند میزان تغییرات فاز CH در نمونه حاوی گرافن بیشتر از دو نمونه دیگر است.

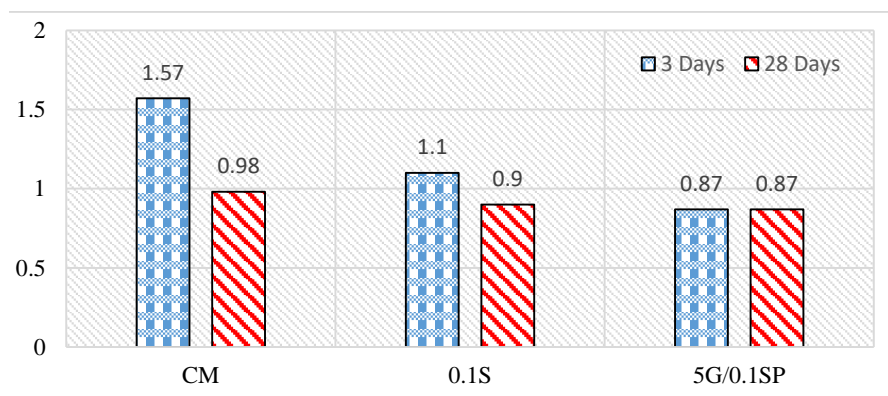
ار سوی دیگر، تغییرات وزنی در محدوده ۶۵۰ تا ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به تجزیه ساختار  $CaCO_3$  است. در شکل ۱۵ تغییرات وزنی  $CaCO_3$  برای نمونه حاوی گرافن در سن ۳ روز در مقایسه با دو نمونه دیگر بیشتر است. با این حال، با افزایش سن نگهداری نمونه تا ۲۸ روز این تغییرات در مقایسه با فاز CSH و CH ناچیز بوده است. لازم به ذکر است که ساختار مولکولی  $CaCO_3$  دارای وزن مولی بیشتری از CH است و بنابراین می‌تواند در مقاومت فشاری نمونه مؤثر باشد و افزایش شدت تغییرات آن در نمونه حاوی گرافن در سن روز می‌تواند در افزایش مقاومت نمونه تأثیرگذار باشد. نتایج حاصل از این بخش نشان می‌دهد که اختلاط گرافن و فوق‌روان‌کننده در خمیر سیمان اثر مثبتی بر روی ساختار CSH، CH، و  $CaCO_3$  می‌گذارد. این مهم بیانگر اثر هسته‌زایی گرافن در مخلوط سیمانی و افزایش نرخ هیدراتاسیون در سنین اولیه می‌باشد. ضمناً، نتایج حاصل از این بخش با نتایج بخش مقاومت فشاری و XRD مطابقت کامل دارد.



شکل ۱۵: آنالیز وزن سنجی حرارتی مخلوط‌های منتخب در بازه ۵۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد در سن ۳ روز.



شکل ۱۶: آنالیز وزن سنجی حرارتی مخلوط‌های منتخب در بازه ۵۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد در سن ۲۸ روز.



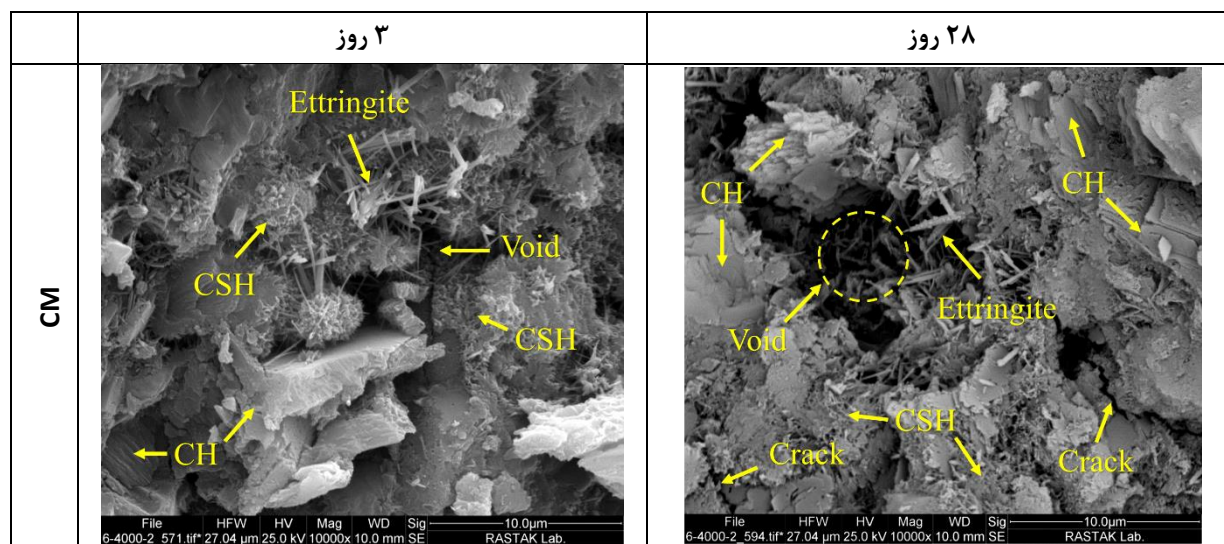
شکل ۱۷: میزان CH برای مخلوط‌های منتخب در سنین ۳ و ۲۸ روز.

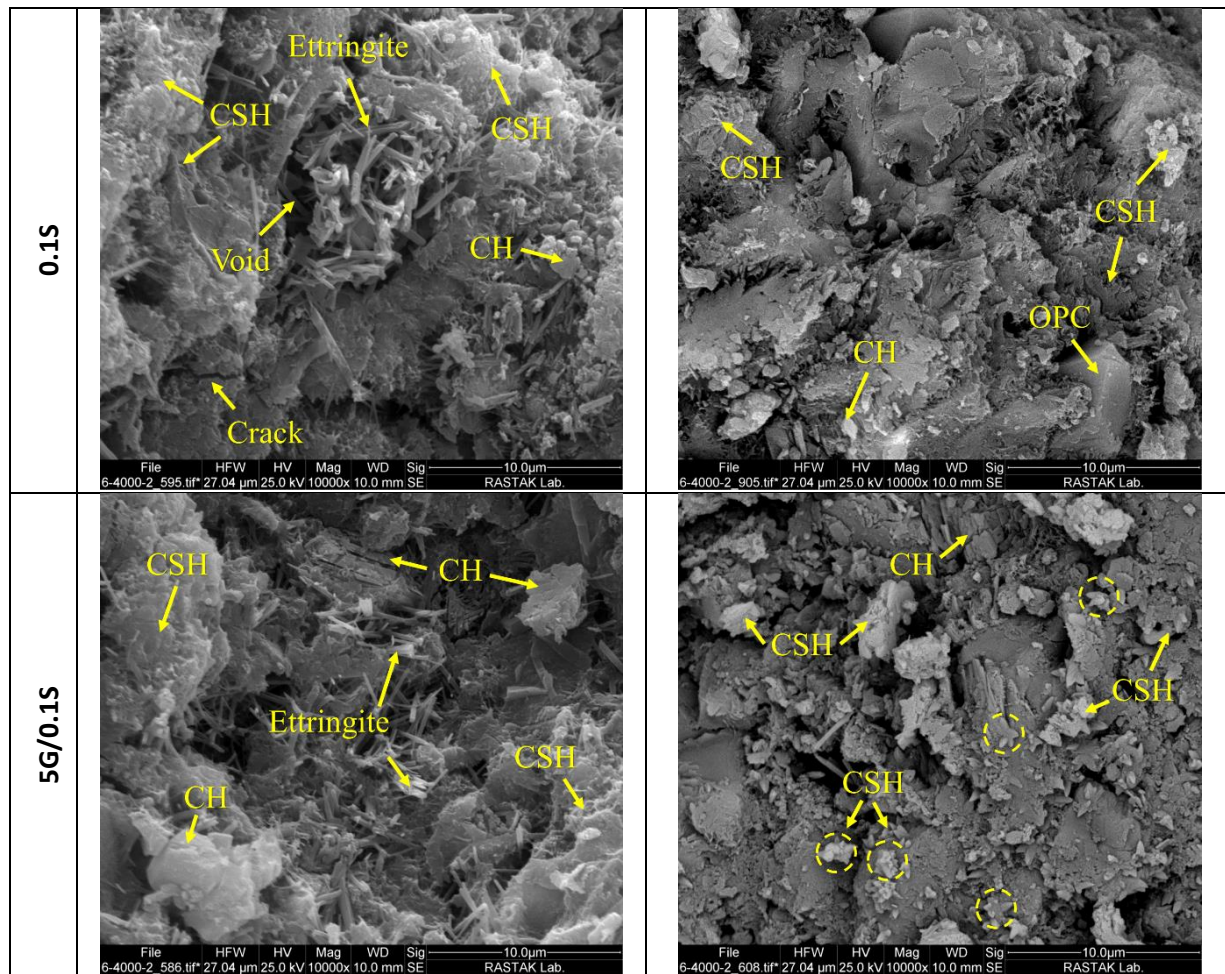
## آنالیز SEM

در این مطالعه، به منظور شناسایی فازهای مختلف هیدراتاسیون در خمیر سیمان از آنالیز تصاویر SEM استفاده شد. شکل ۱۸ تصاویر SEM مخلوط‌های منتخب در سنین ۳ و ۲۸ روزه را نشان می‌دهد. تصاویر SEM در بزرگنمایی ۱۰ هزار برابر و با نوار مقیاس ۱۰ میکرومتر از نمونه‌ها تهیه شده است. با استفاده از این آزمون می‌توان فازهای CSH، CH و اترینگایت در خمیر سیمانی را شناسایی نمود. به طور کلی در تصاویر SEM، ساختار CH به صورت بلوری بوده و به صورت صفحات موازی در تصاویر قابل مشاهده است. از سوی دیگر، ساختار CSH بر مبنای نسبت کلسیم به سیلیس (Ca/Si) در خمیر سیمان از ساختار فویلی شکل ( $Ca/Si \approx 0/8$ ) تا میله‌ای شکل (فایبر،  $Ca/Si \approx 2/1$ ) متغیر خواهد بود. ساختار دیگری که در سنین اولیه بیشتر قابل مشاهده است، فاز اترینگایت است که به صورت رشته‌های نازک در سنین ۳ روزه قابل مشاهده است. بر اساس تصاویر ارائه شده در شکل ۱۸، در تمامی نمونه‌ها با سن ۳ روز می‌توان فازهای CH، CSH و اترینگایت را مشاهده نمود. البته در نمونه شاهد، فاز CH به نسبت سایر فازها در ماتریس سیمانی به مراتب بیشتر به چشم می‌خورد، در حالی که در مخلوط‌های دیگر و به خصوص در نمونه 5G/0.1S به دلیل ترکیب گرافن و فوق روان کننده، ساختار CSH فاز

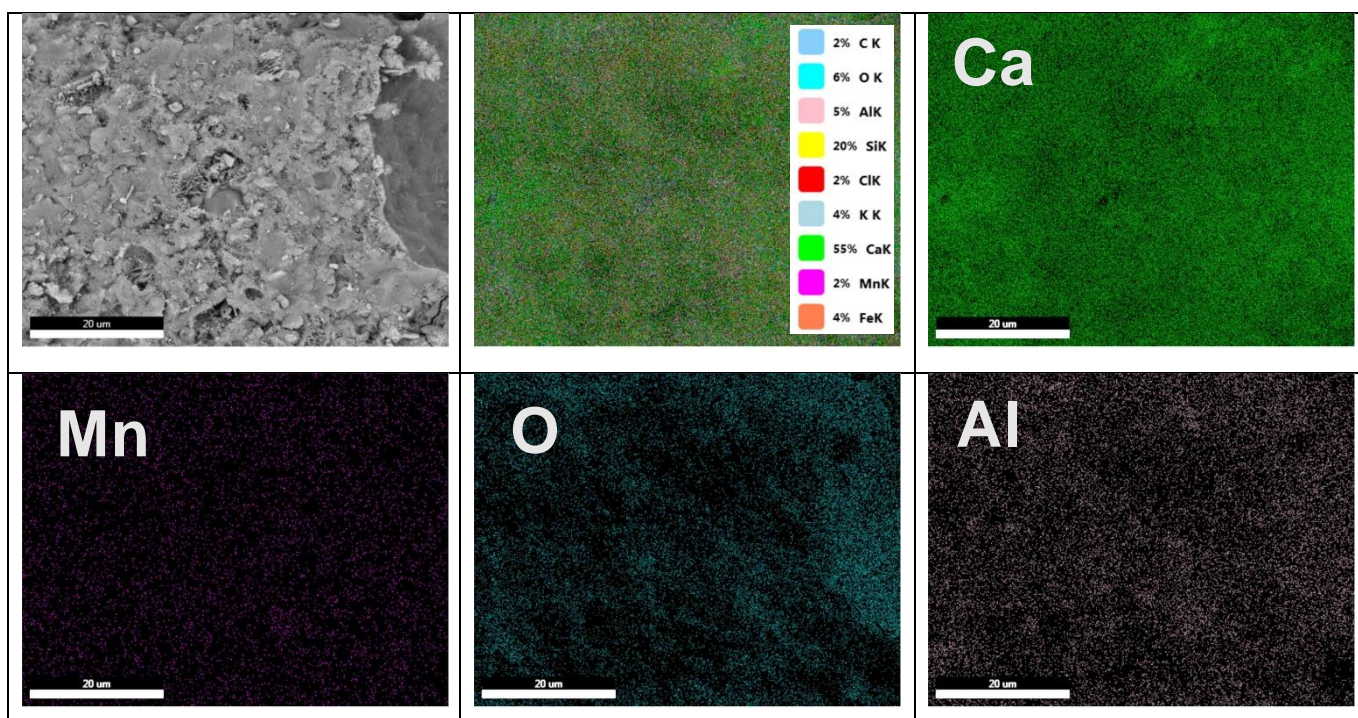
غالب می باشد. دلیل شکل گیری مقدار زیاد CSH در نمونه 5G/0.1S می تواند به دلیل اثر فوق روان کننده در پخش شدگی دانه های سیمان و اثر هسته زایی گرافن باشد. با رشد فرآیند هیدراتاسیون از سن ۳ تا ۲۸ روز به دلیل مصرف پورتلاندیت و تبدیل آن به CSH و همچنین به خاطر قرارگرفتن پوشش ساختار CSH بر روی بلور CH، مقدار فاز CH در تمامی نمونه ها کاهش می یابد. بر اساس شکل شماره ۱۸، ساختار فویلی CSH به همراه ترک هایی در ماتریس سیمانی در نمونه شاهد مشاهده می گردد. شایان ذکر است که علت ایجاد ترک در ماتریس سیمانی عملکرد انبساطی فاز ایتترینگایت می باشد. از سوی دیگر، نمونه حاوی فوق روان کننده بدون گرافن (مخلوط 0.1S) ساختار متراکم تری نسبت به نمونه شاهد دارد. در مخلوط 0.1S، اگرچه دانه های غیرهیدراته سیمان (OPC) مشاهده می گردد اما ساختار CSH در تمامی ماتریس نمونه قابل مشاهده است که این موضوع نشان دهنده عملکرد موثر فوق روان کننده در فرآیند هیدراتاسیون می باشد. در نمونه حاوی گرافن شرایط به مراتب بهتر از دو نمونه دیگر است. همانطور که در تصاویر ۲۸ روز نمونه 5G/0.1S مشاهده می گردد، صفحات گرافن نقش به سزایی در شکل گیری ساختار CSH میله ای داشته اند. بر اساس نتایج ارائه شده در بخش خواص مکانیکی و ریز ساختار می توان نتیجه گرفت که نقش هسته زایی گرافن و از طرفی عامل پخش کنندگی موثر فوق روان کننده منجر به اثر مضاعف بر روی فرآیند هیدراتاسیون در ماتریس نمونه 5G/0.1S شده است. بنابراین مشاهده می گردد نمونه حاوی گرافن منجر به ایجاد ساختار متراکم CSH می گردد. این یافته ها با نتایج بخش مقاومت فشاری، XRD و TGA مطابقت دارد.

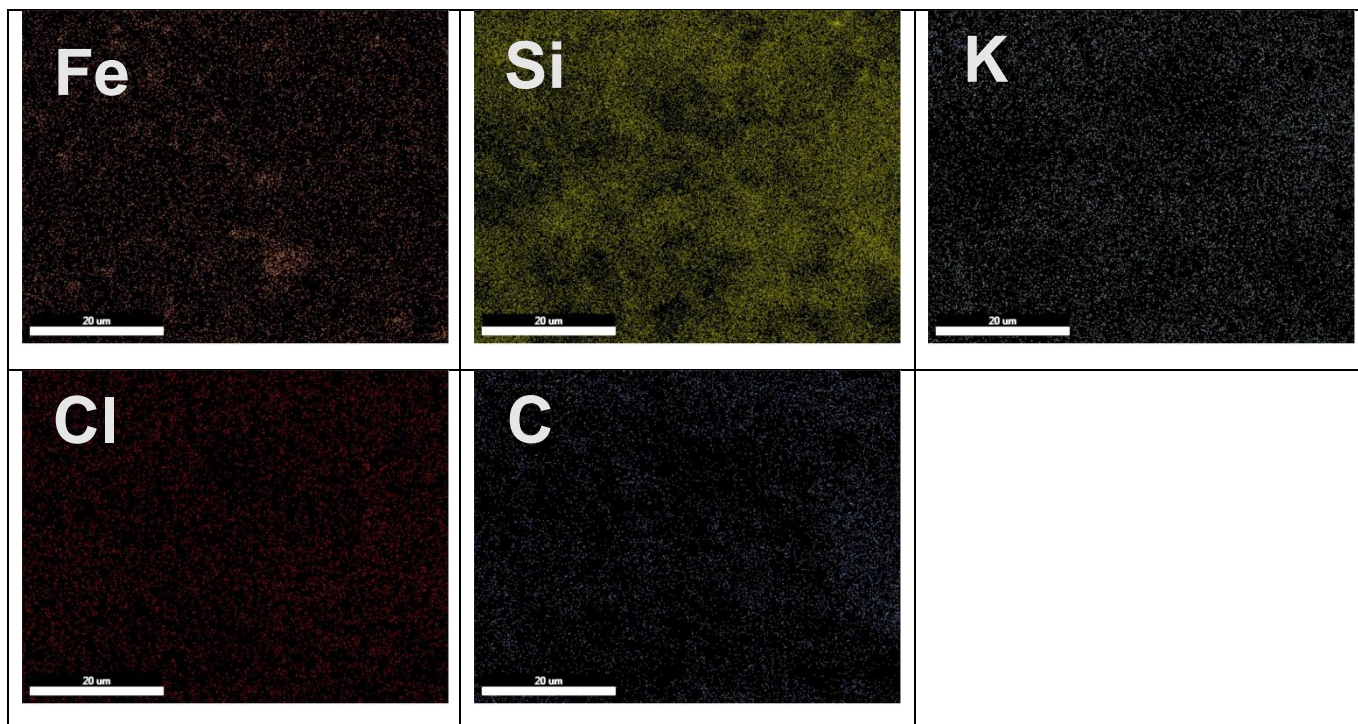
همچنین در این تحقیق آنالیز عنصری در ساختار خمیر سیمان برای مخلوط 5G/0.1S انجام پذیرفت. همان طور که در شکل ۱۹ مشاهده می شود، عناصر مختلف کلسیم، سیلیس، اکسیژن، آلومینیوم، کربن و... در سطح مخلوط نشان داده شده است. توزیع پراکندگی کربن در ساختار سیمان نشان دهنده عملکرد مناسب فوق روان کننده در پخش کنندگی گرافن در ساختار خمیر سیمانی را دارد. این امر حاکی از آن است که استفاده از فوق روان کننده می تواند در توزیع گرافن در ساختار سیمانی بسیار مؤثر باشد.





شکل ۱۸: تصاویر ریزساختار آنالیز FESEM برای طرح‌های اختلاط مورد مطالعه.





شکل ۱۹: نقشه آنالیز عنصری (EDX-MAP) نمونه 5G/0.1S به تفکیک عناصر موجود در سیمان و گرافن.

### نتیجه گیری

با توجه به عملکرد مؤثر ماده گرافن در خواص مکانیکی و نفوذپذیری بتن و از سوی دیگر محدودیت استفاده آن در صنعت ساخت و ساز به دلیل قیمت بالای آن در بازار و همچنین ظهور پدیده انباشتگی در ماتریس سیمانی، این مطالعه بر روی امکان‌سنجی تولید گرافن ارزان قیمت به کمک ترکیب گرافیت و فوق روان‌کننده (عامل جداکننده) در کامپوزیت‌های سیمانی متمرکز گردیده است. بدین منظور در این تحقیق خواص مکانیکی، نفوذپذیری و ریزساختار مخلوط‌های مختلف مورد ارزیابی قرار گرفتند. عمده نتایج به شرح ذیل می‌باشد:

(۱) بر اساس نتایج خواص مکانیکی، ترکیب ۵ گرم در لیتر گرافیت و فوق روان‌کننده به میزان ۰/۱٪ وزنی سیمان، مخلوطی ایده‌آل است. به نحوی که استفاده از گرافن تولید شده در این مطالعه مقدار مقاومت فشاری و خمشی را در سن ۳ روزه به ترتیب به میزان ۸۲/۰۵٪ و ۳۳/۵۶٪ نسبت به نمونه شاهد افزایش داد و در دیگر سنین هم همواره بهبود رفتاری مشاهده شد. علت افزایش مقاومت در خمیر سیمان حاوی گرافن ارزان قیمت نسبت به دیگر نمونه‌ها به اثر فوق روان‌کننده در جداسازی مؤثر صفحات گرافن و افزایش هیدراتاسیون دانه‌های غیر هیدراته به کمک آب‌های در دسترس ناشی از واکنش‌های الکترواستاتیک و استریک ارتباط دارد.

(۲) بر اساس نتایج نفوذپذیری از طریق جذب آب حجمی و تعیین ضریب جذب مویینگی، علی‌رغم مقاومت فشاری بالای نمونه 0.1S، این طرح مخلوط عملکرد ضعیفی در کاهش نفوذپذیری نسبت به نمونه شاهد از خود نشان می‌دهد. زیرا با تجمع آب در ماتریس سیمانی ناشی از واکنش‌های فوق روان‌کننده، محصولات هیدراتاسیون به سرعت تولید می‌شوند ولی در نقطه مقابل مقدار بالای آب در ماتریس سیمانی باعث افزایش تخلخل می‌گردند. از سوی دیگر، استفاده از گرافن بر پایه فوق روان‌کننده در کاهش نفوذپذیری خمیر سیمان مؤثر می‌باشد. زیرا فوق روان‌کننده با پخش نمودن مؤثر لایه‌های گرافن منجر به بستن و یا غیر ممتد کردن حفرات پیوسته در ماتریس سیمانی می‌گردند. علاوه بر این، این بهبود را می‌توان به افزایش پیچ‌خوردگی و اصلاح منافذ ماتریس سیمانی نیز نسبت داد.

(۳) در نمونه حاوی گرافن و فوق روان‌کننده شدت  $C_2S$  و  $C_3S$  در الگوی XRD نسبت به نمونه شاهد کاهش پیدا کرده است که نشان دهنده تسریع فرآیند هیدراتاسیون در این نمونه است. نقش گرافن در هسته‌زایی اولیه محصولات هیدراتاسیون در سن ۳ روز به مراتب

بیشتر از سن ۲۸ روز بوده است. همچنین ساختار بلوری CH در تمامی نمونه‌ها با استفاده از فاکتور R اندازه‌گیری شد، نتایج نشان داد که بلور CH شکل گرفته در نمونه حاوی گرافن دارای ساختار متراکم‌تری به نسبت سایر نمونه‌ها است.

(۴) آنالیز وزن سنجی حرارتی نشان داد که در سن ۳ روز مقادیر وزنی بیشتری از فازهای CH، CSH و  $\text{CaCO}_3$  در نمونه حاوی گرافن نسبت به سایر نمونه‌ها شکل گرفته است. با این حال با افزایش سن نمونه‌ها و ادامه فرآیند هیدراتاسیون تا سن ۲۸ روز اختلاف مقادیر فازهای شکل گرفته CH و CSH با نمونه شاهد کاهش یافت. این نتایج نشان می‌دهد که گرافن در سن ۳ روز نقش مؤثرتری در هسته‌زایی و تولید محصولات هیدراتاسیون CH و CSH دارد.

(۵) بررسی تصاویر آنالیز SEM نشان داد گرافن نقش مؤثری در ایجاد فاز CSH میله‌ای شکل داشته است که نشان دهنده نقش هسته‌زایی گرافن در ماتریس سیمانی است. همچنین ساختار متراکم ایجاد شده در سن ۳ روز در مقایسه با نمونه شاهد نشان دهنده تسریع فرآیند هیدراتاسیون در تولید فاز CH و CSH است. گرافن می‌تواند نقش بسزایی در کاهش حفرات موئینه و تخلخل به واسطه ایجاد CSH ایجاد کند.

## قدردانی

نویسندگان مقاله تشکر ویژه‌ای از جناب آقای مهندس رحمت الله حکیمی مدیرعامل محترم شرکت مهندسان مشاور ایمن راه به منظور حمایت مالی این پروژه تحقیقاتی دارند. همچنین از آزمایشگاه مکانیک خاک استان کرمان جهت کمک در انجام بعضی از آزمایش‌ها، قدردانی می‌نمایند.

## مراجع

- [1] Samimi, K., Kamali-Bernard, S., Akbar Maghsoudi, A., Maghsoudi, M. and Siad, H. (2017), Influence of pumice and zeolite on compressive strength, transport properties and resistance to chloride penetration of high strength self-compacting concretes. *Construction and Building Materials*, Elsevier. Volume (151), Page(292–311).
- [2] Samimi, K., Kamaragi, G.R.D. and Le Roy, R. (2019), Microstructure, thermal analysis and chloride penetration of self-compacting concrete under different conditions. *Magazine of Concrete Research*, Thomas Telford Ltd. Volume (71), Page(126–43).
- [3] Samimi, K., Farahani, M., Pakan, M. and Shirzadi Javid, A.A. (2022), Influence of Pumice and Metakaolin on Compressive Strength and Durability of Concrete in Acidic Media and on Chloride Resistance under Immersion and Tidal Conditions. *Iranian Journal of Science and Technology - Transactions of Civil Engineering*, Springer. Volume (46), Page(1153–1175).
- [4] Miller, S.A., Horvath, A. and Monteiro, P.J.M. (2018), Impacts of booming concrete production on water resources worldwide. *Nature Sustainability*, Nature Publishing Group. Volume (1), Page(69–76).
- [5] Samimi, K. and Shirzadi Javid, A.A. (2021), Magnesium Sulfate ( $\text{MgSO}_4$ ) Attack and Chloride Isothermal Effects on the Self-consolidating Concrete Containing Metakaolin and Zeolite. *Iranian Journal of Science and Technology - Transactions of Civil Engineering*, Springer. Volume (45), Page(165–180).
- [6] Oey, T., Kumar, A., Bullard, J.W., Neithalath, N. and Sant, G. (2013), Magnesium Sulfate ( $\text{MgSO}_4$ ) Attack and Chloride Isothermal Effects on the Self-consolidating Concrete Containing Metakaolin and Zeolite. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library. Volume (96), Page(1978–1990).
- [7] Korayem, A.H., Tourani, N., Zakertabrizi, M., Sabziparvar, A.M. and Duan, W.H. (2017), A review of dispersion of nanoparticles in cementitious matrices: Nanoparticle geometry perspective. *Construction and Building Materials*, Elsevier. Volume (153), Page(346–357).
- [8] Qiu, L., Yang, X., Gou, X., Yang, W., Ma, Z.F., Wallace, G.G. et al. (2010), Dispersing carbon nanotubes with graphene oxide in water and synergistic effects between graphene derivatives. *Chemistry - A European Journal*, Wiley Online Library. Volume (16), Page(10653–10658).
- [9] Kim, D.H., Yun, Y.S. and Jin, H.J. (2012), Difference of dispersion behavior between graphene oxide and oxidized carbon nanotubes in polar organic solvents. *Current Applied Physics*, Elsevier. Volume (12), Page(637–642).

- [10] Gong, K., Pan, Z., Korayem, A.H., Qiu, L., Li, D., Collins, F. et al. (2015) ,Reinforcing Effects of Graphene Oxide on Portland Cement Paste. *Journal of Materials in Civil Engineering*, American Society of Civil Engineers. Volume (27), Page(A4014010).
- [11] Xu, Y., Zeng, J., Chen, W., Jin, R., Li, B. and Pan, Z. (2018) ,A holistic review of cement composites reinforced with graphene oxide. *Construction and Building Materials*, Elsevier. Volume (171), Page(291–302).
- [12] Seddighi, F., Pachideh, G. and Salimbahrami, S.B. (2021) ,A study of mechanical and microstructures properties of autoclaved aerated concrete containing nano-graphene. *Journal of Building Engineering*, Elsevier. Volume (43), Page ( 103106).
- [13] Pachideh, G., Gholhaki, M. and Rezaifar, O. (2021) ,Experimental Study on Engineering Properties and Microstructure of Expansive Soils Treated by Lime Containing Silica Nanoparticles Under Various Temperatures. *Geotechnical and Geological Engineering*, Springer. Volume (39), Page (4157–4168).
- [14] Pachideh, G., Gholhaki, M., Moshtagh, A. and Felaverjani, M.K. (2019) ,An investigation on the effect of high temperatures on the mechanical properties and microstructure of concrete containing multiwalled carbon nanotubes. *Materials Performance and Characterization*, ASTM International. Volume (8), Page (503–517).
- [15] Chen, Z., Zhou, X., Wang, X. and Guo, P. (2018) ,Mechanical behavior of multilayer GO carbon-fiber cement composites. *Construction and Building Materials*, Elsevier. Volume (159), Page(205–212).
- [16] Meng, W. and Khayat, K.H. (2016) ,Mechanical properties of ultra-high-performance concrete enhanced with graphite nanoplatelets and carbon nanofibers. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier. Volume (107), Page(113–122).
- [17] Yang, H., Monasterio, M., Cui, H. and Han, N. (2017) ,Experimental study of the effects of graphene oxide on microstructure and properties of cement paste composite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Elsevier. Volume (102), Page(263–272).
- [18] Samimi, K. and Pakan, M. (2022) ,Study of mechanical properties and microstructure of cement paste containing graphene based on surfactant. *Journal of Structural and Construction Engineering*, Iranian Society of Structural Engineering (ISSE).
- [19] Li, X., Korayem, A.H., Li, C., Liu, Y., He, H., Sanjayan, J.G. et al. (2016) ,Incorporation of graphene oxide and silica fume into cement paste: A study of dispersion and compressive strength. *Construction and Building Materials*, Elsevier. Volume (123), Page(327–335).
- [20] Erzengin, S.G., Kaya, K., Perçin Özkorucuklu, S., Özdemir, V. and Yıldırım, G. (2018) ,The properties of cement systems superplasticized with methacrylic ester-based polycarboxylates. *Construction and Building Materials*, Elsevier. Volume (166), Page(96–109).
- [21] Zhao, L., Guo, X., Ge, C., Li, Q., Guo, L., Shu, X. et al. (2016) ,Investigation of the effectiveness of PC@GO on the reinforcement for cement composites. *Construction and Building Materials*, Elsevier. Volume (113), Page(470–478).
- [22] ASTM C494/C494M–19. (2019) ,Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete [Internet]. ASTM Int. ASTM International, Philadelphia.
- [23] ASTM C150 / C150M-20. (2020) ,Standard Specification for Portland Cement. ASTM Int. p. 1–8.
- [24] ASTM C31 / C31M - 21a. (2021) ,Standard Practice for Making and Curing Concrete Test Specimens in the Field. ASTM International, Philadelphia. p. 1–7.
- [25] ASTM C511-19. (2019) ,Standard Specification for Mixing Rooms, Moist Cabinets, Moist Rooms, and Water Storage Tanks Used in the Testing of Hydraulic Cements and Concretes. ASTM Stand. Guid.
- [26] ASTM C109 / C109M-21. (2021) ,Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50 mm] Cube Specimens). ASTM. ASTM International, Philadelphia.
- [27] ASTM C348-21. (2020) ,Standard Test Method for Flexural Strength of Hydraulic-Cement Mortars. ASTM International, Philadelphia.
- [28] ASTM C642-13. (2013) ,Standard test method for density, absorption, and voids in hardened concrete [Internet]. ASTM Int. ASTM International, Philadelphia. p. 1–3.
- [29] ASTM C1585-11. (2011) ,Standard Test Method for Measurement of Rate of Absorption of Water by Hydraulic Cement Concretes. ASTM Int. ASTM Philadelphia.
- [30] Du, H. and Pang, S.D. (2015) ,Enhancement of barrier properties of cement mortar with graphene nanoplatelet. *Cement and Concrete Research*, Elsevier. Volume (76), Page(10–19).
- [31] Peng, H., Ge, Y., Cai, C.S., Zhang, Y. and Liu, Z. (2019) ,Mechanical properties and microstructure of graphene oxide

- cement-based composites. *Construction and Building Materials*, Elsevier. Volume (194), Page(102–109).
- [32] Du, H., Gao, H.J. and Pang, S.D. (2016) ,Improvement in concrete resistance against water and chloride ingress by adding graphene nanoplatelet. *Cement and Concrete Research*, Elsevier. Volume (83), Page(114–123).