مکانیسم‌های شیمیایی- فیزیکی خودترمیمی در بتن‌های اصلاح‌شده با نانومواد: ارائه یک چارچوب تحلیلی مبتنی بر طیف‌سنجی FTIR و Raman با رویکرد بومی‌سازی در صنعت

فاطمه رزاق زاده [۱]، رضا فرورد[۲]

۱- فاطمه رزاق زاده، دانشجوی مقطع کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش تجزیه

fatemehrazaghzadeh1380@outlook.com

۲- رضا فرورد، کارشناسی ارشد رشته مهندسی عمران گرایش سازه

rezafarvard1372@gmail.com

چکیده

صنعت بتن به عنوان پرمصرف‌ترین ماده ساختمانی جهان، همواره با چالش‌های مرتبط با ترک‌خوردگی و کاهش دوام مواجه بوده است. فناوری خودترمیمی با بهره‌گیری از عوامل التیام‌بخش میکروکپسوله‌شده و نانومواد، نویدبخش افزایش طول عمر سازه‌های بتنی است. با این حال، ارزیابی دقیق مکانیسم‌های شیمیایی حاکم بر فرآیند ترمیم و تمایز بین ترمیم شیمیایی (نظیر واکنش‌های بیولوژیکی منجر به کربناته‌شدن یا پلیمریزاسیون عوامل آلی) از پرشدگی صرفاً فیزیکی[۱] ترک‌ها، یک شکاف تحقیقاتی بنیادین است. مقاله حاضر با اتخاذ رویکردی میان‌رشته‌ای میان مهندسی عمران و شیمی تجزیه، به تحلیل داده‌های طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)[۲] و طیف‌سنجی رامان (Raman)[۳] برای شناسایی و تفکیک مکانیسم‌های خودترمیمی می‌پردازد. به عنوان نوآوری روش‌شناختی، این مقاله یک الگوریتم تشخیص مکانیسم[۴] مبتنی بر اثر انگشت شیمیایی ارائه می‌دهد که امکان تعیین کمی نقش نانومواد به عنوان کاتالیزور یا بستر فیزیکی را فراهم می‌آورد. نتایج تحلیل تطبیقی نشان می‌دهد که سامانه‌های ترکیبی نانوسیلیس و گِرافن اکسید، با ارائه هم‌افزایی شیمیایی-فیزیکی، کارایی ترمیم را بهبود می‌بخشند. در پایان، با رویکردی استراتژیک، پتانسیل‌های بومی‌سازی این فناوری در صنعت بتن ایران و چالش‌های شکاف بین پژوهش و صنعت مورد بررسی قرار گرفته است.

کلمات کلیدی: نانو بتن، خودترمیمی، طیف‌سنجی FTIR، طیف‌سنجی رامان، مکانیسم شیمیایی، الگوریتم تشخیص، شیمی تجزیه، بومی‌سازی

---

[۱] Physical Occlusion

[۲] **FTIR** یک تکنیک تحلیلی غیرمخرب است که با شناسایی ارتعاشات پیوندهای شیمیایی، گروه‌های عاملی موجود در قیر را شناسایی کرده و تغییرات آن‌ها در اثر زوال را کمی می‌کند.

[۳] **رامان**، روشی به‌ویژه برای شناسایی پیوندهای غیرقطبی (مانند C-C، C=C و ساختارهای کریستالی کربناته) حساس است و در نمونه‌های حاوی آب به کار میرود.

[۴] Mechanistic Diagnostic Algorithm

۱) مقدمه

۱-۱) بیان مسئله و ضرورت پژوهش

بتن به عنوان یک مؤلفه بنیادین زیرساخت‌های مدرن[1]، علیرغم مزایای فراوان، ذاتاً ماده‌ای شکننده و مستعد ترک‌خوردگی است[1]. ترک‌ها نه تنها باعث کاهش یکپارچگی سازه‌ای می‌شوند، بلکه مسیرهای نفوذی برای عوامل مخرب مانند یون‌های کلرید و دی‌اکسید کربن فراهم می‌آورند که منجر به خوردگی آرماتور و کاهش طول عمر سازه می‌گردد. هزینه‌های سنگین تعمیر و نگهداری سازه‌های بتنی در سراسر جهان، سالانه میلیاردها دلار بر اقتصاد کشورها تحمیل می‌کند [۲]. در این راستا، توسعه بتن‌های خودترمیم‌شونده[2] به عنوان یکی از هوشمندانه‌ترین راهکارهای مهندسی قرن بیست و یکم مطرح شده است[3].

با این حال، یکی از چالش‌های بنیادین در ارزیابی کارایی این سیستم‌ها، تمایز میان تکمیل مکانیکی حفره‌ها[3] و بازسازی شیمیایی شبکه[4] است[۳]. در حالی که تکنیک‌های تصویربرداری نظیر SEM[5] و XRD[6] اطلاعات ارزشمندی از مورفولوژی و فازهای بلوری ارائه می‌دهند، اما در شناسایی تغییرات دینامیک گروه‌های عاملی و پایش دقیق فرآیندهای پلیمریزاسیون یا واکنش‌های بیو-کربناتاسیون در مقیاس مولکولی محدودیت‌های ماهیتی دارند[۴]. به عبارت دیگر، ترمیم فیزیکی (فقط پر کردن ترک) می‌تواند باعث تله‌اندازی رطوبت و تشدید خوردگی شود، در حالی که ترمیم شیمیایی (ایجاد پیوند جدید) منجر به بازسازی شبکه کریستالی و افزایش دوام واقعی می‌گردد[۵].

۱-۲) نوآوری و رویکرد میان‌رشته‌ای

نوآوری مقاله حاضر در بهره‌گیری از تکنیک‌های پیشرفته شیمی تجزیه، به ویژه طیف‌سنجی FTIR و رامان، برای تحلیل مکانیسم‌های شیمیایی خودترمیمی است. این رویکرد میان‌رشته‌ای که در سال‌های اخیر مورد توجه پژوهشگران پیشرو قرار گرفته است، امکان شناسایی اثر انگشت شیمیایی هر نوع عامل التیام‌بخش را فراهم می‌آورد[۴و۵]. این مقاله به دنبال پاسخ به این سوال اساسی است که: آیا محصول تشکیل‌شده در محل ترک، واقعاً یک ترکیب شیمیایی جدید با خواص چسبندگی و پرکنندگی است یا صرفاً تجمعی فیزیکی از ذرات بدون واکنش شیمیایی؟ همچنین، این پژوهش به تفکیک نقش نانومواد به عنوان کاتالیزور (تسریع‌کننده واکنش‌های شیمیایی) یا بستر فیزیکی (جایگاه جوانه‌زنی) می‌پردازد[6].

۱-۳) بومی‌سازی استراتژیک در صنعت بتن ایران

---

1 Fundamental constituent of modern infrastructure

2 Self-Healing Concrete

به قابلیت ذاتی یا القایی یک ماده برای ترمیم خودکار ترک‌ها و آسیب‌های میکروسکوپی بدون نیاز به مداخله خارجی اطلاق می‌شود.

3 Mechanical Void Filling

4 Chemical Network Reconstitution

5 میکروسکوپ الکترونی روبشی، برای مشاهده‌ی توپوگرافی سطح و ریزساختار ترک‌ها در مقیاس میکرومتر تا نانومتر به‌کار می‌رود و تصاویر با بزرگنمایی بسیار بالا ارائه می‌دهد.

6 پراش اشعه ایکس ، یک تکنیک برای شناسایی فازهای بلوری و اندازه‌گیری درصد کریستالی شدن مواد است.

صنعت بتن ایران با تولید سالانه بیش از ۷۰ میلیون تن سیمان، ظرفیت عظیمی برای گذار به سمت بتن‌های عملکردی دارد[۷]. بومی‌سازی این فناوری نه تنها یک ضرورت اقتصادی برای کاهش وابستگی به واردات است، بلکه به دلیل تنوع اقلیمی ایران، فرصتی استثنایی برای مطالعه رفتار ترمیمی در محیط‌های اقلیمی تحت تنش فراهم می‌آورد که می‌تواند منجر به استخراج الگوهای طراحی بهینه‌شده برای مناطق نیمه‌خشک و گرم شود[۸]. با این حال، چالش اصلی در ایران، **شکاف بین پژوهش و صنعت** است که نیازمند تدوین استانداردهای ملی مبتنی بر روش‌های ارزیابی غیرمخرب نظیر طیف‌سنجی می‌باشد[۹و۱۰].

۲) مبانی نظری: خودترمیمی بتن و نقش نانومواد

۲-۱) مکانیسم‌های خودترمیمی در بتن

مکانیسم‌های خودترمیمی در بتن را می‌توان به دو دسته کلی درون‌زا[1] و برون‌زا[2] طبقه‌بندی نمود[۱۱و۱۲]. ترمیم درون‌زا به واکنش‌های طبیعی هیدراتاسیون سیمان و کربناته‌شدن هیدروکسید کلسیم اشاره دارد که در ترک‌های بسیار ریز (کمتر از ۰.۱ میلی‌متر) رخ می‌دهد[۱۱]. با این حال، کارایی این مکانیسم در ترک‌های با عرض بیشتر محدود بوده و برای ترمیم ترک‌های درشت‌تر، به مکانیسم‌های برون‌زا نیاز است[۱۲].

مکانیسم‌های برون‌زا شامل موارد زیر است:

- میکروکپسول‌های[3] حاوی عوامل چسبنده مانند اپوکسی، پلی‌اورتان[4] و سیلیکات‌های قلیایی که در اثر شکستن کپسول آزاد شده و پلیمریزه می‌شوند [۴و۵].
- باکتری‌های رسوب‌دهنده کربنات کلسیم به ویژه جنس Bacillus[5] که از طریق رسوب‌گذاری میکروبی کربنات کلسیم ترک‌ها را ترمیم می‌کنند[۱۲].
- الیاف سوپرهیدروفیل که با جذب آب و ایجاد بستر برای تشکیل محصولات ترمیمی عمل می‌کنند[۲].

۲-۲) نقش نانومواد: کاتالیزور یا بستر فیزیکی

نانومواد به دلیل نسبت سطح به حجم بسیار بالا و واکنش‌پذیری شیمیایی قابل توجه، نقش کلیدی در بهبود فرآیندهای خودترمیمی ایفا می‌کنند[۵و۶]. با این حال، درک دقیق نقش آن‌ها مستلزم تفکیک دو عملکرد اصلی است:

---

[1] Autogenous
[2] Autonomic
[3] **میکروکپسول‌ها**، کره‌های ریزی در مقیاس میکرومتر (۱ تا ۱۰۰۰ میکرون) هستند که عوامل التیام‌بخش (مانند رزین‌های پلیمری یا سیلیکات‌های قلیایی) را در خود محبوس می‌کنند و در اثر شکستن ترک، آزاد می‌شوند.
[4] یک پلیمر ترموست است که از واکنش یک ایزوسیانات با گروه عاملی (-N=C=O) تشکیل می‌شود. پلی‌اورتان در اثر شکستن ترک آزاد شده و با رطوبت موجود در بتن واکنش داده و پلیمریزه و در نتیجه موجب ترمیم ترک می‌شوند.
[5] یک گروه از باکتری‌های گرم‌مثبت و هوازی هستند که توانایی تولید آنزیم اوره‌آز را دارند. این آنزیم، اوره را به آمونیاک و یون کربنات تجزیه می‌کند.

۱) نقش کاتالیزوری: نانومواد مانند نانوسیلیس (nano-SiO_2) با واکنش پوزولانی[۱] خود با هیدروکسید کلسیم، واکنش‌های هیدراتاسیون را تسریع کرده و محصول C-S-H اضافی تولید می‌کنند[۶]. این نقش کاتالیزوری با کاهش پیک هیدروکسید کلسیم در FTIR محدوده ۳۶۴۰ cm^{-1} و افزایش پیک‌های سیلیکاتی ۹۹۰-۹۶۰ cm^{-1} قابل ردیابی است[۶].

۲) نقش بستر فیزیکی: نانوگرافن اکسید (nano-GO) به دلیل ساختار لایه‌ای و گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار، به عنوان یک جایگاه جوانه‌زنی[2] برای رشد بلورهای C-S-H و $CaCO_3$ عمل می‌کند . این نقش با تغییر نسبت کلسایت[۳] به واتریت[۴] در طیف رامان و کاهش نیم‌پهنای پیک‌های کربناته در FTIR قابل شناسایی است[۱۳].

اگرچه نقش این نانومواد در بهبود خواص مکانیکی اثبات شده است[۴و۵]، اما ماهیت دقیق برهم‌کنش‌های شیمیایی در فصل‌مشترک نانو-بتن و پایش تغییرات ساختاری محصولات ناشی از این واکنش‌ها نیازمند ابزارهای شناسایی دقیق است[۳]. در اینجا، طیف‌سنجی‌های FTIR و Raman نه تنها به عنوان ابزارهای تاییدکننده، بلکه به عنوان روش‌های تعیین‌کننده برای تفکیک مکانیسم‌های ترمیمی از پرشدگی‌های فیزیکی عمل می‌کنند[۱۳و۳].

۳) نوآوری روش‌شناختی: الگوریتم تشخیص مکانیسم مبتنی بر طیف‌سنجی

۳-۱) طیف‌سنجی FTIR به عنوان یک حسگر شیمیایی

طیف‌سنجی FTIR یکی از قدرتمندترین ابزارهای شیمی تجزیه برای شناسایی گروه‌های عاملی و پیوندهای شیمیایی در مواد است[3]. در حوزه بتن‌های خودترمیم‌شونده، این تکنیک می‌تواند تحولی عظیم در ارزیابی کیفی و کمی محصولات ترمیمی ایجاد کند[13]. نوآوری روش‌شناختی مقاله حاضر، ارائه یک پروتکل تحلیلی بر اساس اثر انگشت شیمیاییFTIR است که به شرح زیر قابل طبقه‌بندی است:

الف) شناسایی ترمیم بیولوژیکی (رسوب‌گذاری کربنات کلسیم توسط باکتری):

اثر انگشت طیفی ترمیم بیولوژیکی عمدتاً با ظهور یک باند جذبی کششی نامتقارن قوی (ν_3) در محدوده ۱۴۵۰-۱۴۲۰ cm^{-1} مشخص می‌شود که به عنوان نشانگر تشخیصی برای رسوب کربناته عمل می‌کند[12]. همچنین، کاهش پیک هیدروکسید کلسیم در ۳۶۴۰ cm^{-1} (با احتیاط نسبت به تداخل با پیک‌های آب) بیانگر مصرف $Ca(OH)_2$ در واکنش با CO_2 است[۶].

ب) شناسایی ترمیم بر پایه پلیمرها و عوامل آلی:

---

[۱] به واکنش شیمیایی بین یک ماده‌ی سیلیکاتی یا آلومینوسیلیکاتی در حضور آب گفته می‌شود که منجر به تشکیل محصولات هیدراته‌ی سیلیکات کلسیم با خواص چسبندگی می‌گردد.

[2] Nucleation Site

[۳] پایدارترین و رایج‌ترین پلی‌مورف کربنات کلسیم، به‌دلیل چگالی بالا و چسبندگی مناسب به ماتریس سیمان، مطلوب‌ترین فاز برای پرشدن پایدار ترک‌ها محسوب میشود.

[۴] دومین پلی‌مورف رایج کربنات کلسیم است که ساختار بلوری ناپایدارتری نسبت به کلسایت دارد و در شرایط جنبشی (سریع‌رسوب‌گذاری) و در حضور ناخالصی‌های آلی تشکیل می‌شود. واتریت به‌مرور زمان (در شرایط مرطوب و گرم) به کلسایت پایدارتر تبدیل می‌شود (پدیده‌ی پیری بلوری).

در سیستم‌های حاوی میکروکپسول‌های اپوکسی، ظهور پیک در ۱۲۴۰ cm^{-1} (پیوند C-O-C اتری) و کاهش پیک حلقه اپوکسی در ۹۱۵ cm^{-1} نشان‌دهنده پلیمریزاسیون موفق است[۴و۵]. ظهور پیک در ۱۷۲۰ cm^{-1} (گروه کربونیل C=O) برای پلی‌اورتان‌ها، شاخص تمایز اصلی محسوب می‌شود[4].

ج) شناسایی محصولات هیدراتاسیون تکمیلی C-S-H:

پیک پهن در ۹۹۰-۹۶۰ cm^{-1} (ارتعاش کششی Si-O-Si) و پیک در ۴۷۰-۴۵۰ cm^{-1} (ارتعاش خمشی Si-O) نشان‌دهنده تشکیل محصولات هیدراتاسیون جدید است[6,10] . در مطالعات منتخب، افزایش شاخص A_{970}/A_{450} با رشد نسبی باندهای سیلیکاتی مرتبط با ژل‌های C-S-H همراه بوده است[13].

د) تفسیر کمی شاخص ترمیم (Healing Index):

برای کمی‌سازی، می‌توان از شاخص ترمیم (HI) مبتنی بر نسبت مساحت پیک‌ها استفاده کرد [3]:

$$HI = \frac{\text{Area of Carbonate Peak } (\nu_3, \approx 1420\ cm^{-1})}{\text{Area of Silicate Peak } (\nu_{Si-O}, \approx 980\ cm^{-1})}$$

افزایش این نسبت در نمونه‌های ترمیم‌یافته نسبت به نمونه شاهد، بیانگر موفقیت فرآیند ترمیم است[13]. با این حال، آستانه عددی این شاخص به روش ثبت و پردازش طیف وابسته است و نمی‌توان مقدار ثابتی را به‌عنوان حد تشخیصی عمومی پیشنهاد کرد [3].

۲-۳) طیف‌سنجی رامان به عنوان رویکردی هم‌افزا

طیف‌سنجی رامان با ارائه اطلاعات تکمیلی درباره پیوندهای غیرقطبی و ساختار کریستالی، مکملی قدرتمند برای FTIRمحسوب می‌شود[3]. مزیت کلیدی رامان در بررسی بتن‌های خودترمیم‌شونده، حساسیت بالای آن به پیوندهای یگانه کربن-کربن (C-C) و ساختارهای کریستالی کربناته است[13].

پیک‌های شاخص در طیف رامان:

- $CaCO_3$ (کلسایت): پیک قوی در ۱۰۸۵ cm^{-1} ارتعاش کششی متقارن یون کربنات[12]،
- C-S-H: پیک پهن در ۶۸۰-۶۷۰ cm^{-1} ارتعاش Si-O-Si [6]،
- اپوکسی پلیمریزه‌شده: پیک در ۱۶۰۸ cm^{-1} (حلقه آروماتیک) و پیک در ۳۰۰۰-۲۹۰۰ cm^{-1} ارتعاش کششی C-H [۴و۵]،

جهت مقابله با تداخل فلورسانس احتمالی در نمونه‌های حاوی نانومواد آلی، استفاده از لیزرهایی با طول‌موج بالاتر (مثلاً ۷۸۵ نانومتر) به عنوان پروتکل پیشنهادی توصیه می‌شود[3].

برای دستیابی به الگوریتم تشخیص مکانیسم، ابتدا بیش از 13 مقاله‌ی کلیدی در حوزه‌ی خودترمیمی بتن که از تکنیک‌های FTIR و Raman استفاده کرده بودند، به‌صورت نظام‌مند مرور شدند. سپس، پیک‌های شاخص هر مکانیسم

ترمیمی (بر اساس ادبیات فنی) استخراج و در قالب یک جدول تطبیقی دسته‌بندی شدند. در نهایت، بر اساس بیشترین تکرار پذیری و کمترین همپوشانی طیفی، شاخص‌های تمایز[1] برای هر مکانیسم تعیین گردید.

جدول ۱- راهنمای تفسیر طیف‌های FTIR و رامان برای شناسایی محصولات ترمیمی

محصول ترمیمی	Raman (cm^{-1})	FTIR (cm^{-1})	تفسیر شیمیایی
کربنات کلسیم (کلسایت)	۱۰۸۵، ۲۸۰	۱۴۲۰، ۸۷۵، ۷۱۲	رسوب بیولوژیکی/شیمیایی موفق
کربنات کلسیم (واتریت)	۱۰۷۵، ۷۵۰	۱۴۵۰، ۱۰۸۰ (ضعیف)	مراحل اولیه ترمیم (فاز ناپایدار)
C-S-H جدید	۶۷۰	۹۶۰-۹۹۰، ۴۵۰	هیدراتاسیون تکمیلی و واکنش پوزولانی
اپوکسی پلیمریزه‌شده	۱۶۰۸، ۲۹۰۰	۱۲۴۰(C-O-C)، ۱۵۰۰-۱۶۰۰	پخت کامل عامل پلیمری
پلی‌اورتان	۱۶۴۰ (آمید نوع یک)	۱۷۲۰(C=O)، ۱۵۳۰ (آمید نوع دو)	واکنش پلیمریزاسیون ایزوسیانات
پرتلندیت ($Ca(OH)_2$)	۳۶۰۰ (کاهش)	۳۶۴۰ (کاهش نشانه مصرف)	سینتیک مصرف در واکنش‌ها

۴) تحلیل تطبیقی و ارائه چارچوب تحلیلی

۴-۱) مطالعه تطبیقی سیستم‌های خودترمیمی بر اساس داده‌های طیف‌سنجی

الف) سیستم ترمیم بیولوژیکی: مطالعات نشان داده است که در نمونه‌های حاوی باکتری Bacillus sphaericus ، نسبت مساحت پیک کربناته به سیلیکاته از ۰.۴۵ در نمونه شاهد به بیش از ۱.۰ در نمونه ترمیم‌یافته افزایش می‌یابد[12]. طیف رامان این نمونه‌ها پیک غالب کلسایت در ۱۰۸۵ cm^{-1} را نشان می‌دهد که تأییدکننده تشکیل $CaCO_3$ کریستالی با مورفولوژی[۲] پایدار است[13].

ب) سیستم ترمیم مبتنی بر میکروکپسول اپوکسی: در این سیستم‌ها، تحلیل FTIR نشان می‌دهد که پیک حلقه اپوکسی در ۹۱۵ cm^{-1} پیش از ترمیم به تدریج جای خود را به پیک‌های مربوط به پیوندهای اتری (C-O-C) در ۱۲۴۰ cm^{-1} می‌دهد که نشان‌دهنده پلیمریزاسیون کامل است[۴و۵]. همچنین، طیف رامان کاهش شدت پیک اپوکسی در ۱۲۵۰ cm^{-1} را نشان می‌دهد[۵].

ج) سیستم ترمیم ترکیبی (نانوسیلیس + میکروکپسول سیلیکات قلیایی): در این سیستم، طیف FTIR دارای پیک‌های بسیار قوی C-S-H در ۹۷۰ cm^{-1} و کاهش چشمگیر پیک $Ca(OH)_2$ در ۳۶۴۰ cm^{-1} است که نشان‌دهنده واکنش همزمان پوزولانی و تشکیل ژل سیلیکاتی است[۶و۱۰].

1 Discriminatory Index

[۲] در علم مواد، به مطالعه‌ی شکل، اندازه، آرایش و بافت سطحی ذرات و بلورها در مقیاس‌های میکرومتر تا نانومتر مورفولوژی گفته می‌شود.

۲-۴) الگوریتم تشخیص مکانیسم (Mechanistic Diagnostic Algorithm)

بر اساس تحلیل‌های تطبیقی، چارچوب یکپارچه زیر برای تفکیک اثرات شیمیایی و فیزیکی بر اساس امضای طیف‌سنجی در جدول ۲ ارائه می‌شود:

جدول ۲- الگوریتم تشخیص مکانیسم بر اساس داده‌های طیف‌سنجی

مکانیسم ترمیم	شاخص تمایز (Discriminatory Index)	شاخص غالب Raman	شاخص غالب FTIR	مشخصه بارز
بیولوژیکی ($CaCO_3$)	$HI > 1.0$	پیک قوی ۱۰۸۵	پیک قوی ۱۴۲۰	افزایش شدید هر دو پیک کربناته
پلیمری (اپوکسی)	شدت باند اتری(I_{1240})	کاهش پیک ۱۲۵۰ (اپوکسی)	پیک ۱۲۴۰ (C-O-C)	ظهور پیک اتری، عدم تغییر چشمگیر پیک کربناته
پوزولانی (C-S-H)	$R_C\text{-}S\text{-}H = A_{970}/A_{450}$	پیک ۶۷۰	افزایش ۹۷۰، کاهش ۳۶۴۰	افزایش شدید پیک سیلیکاته، کاهش $Ca(OH)_2$
ترکیبی (سیلیکات قلیایی + نانوسیلیس)	$0.5 < HI < 0.8$	پیک ۶۷۰ و ۱۰۸۵ (ضعیف)	افزایش ۹۷۰ + ۱۴۲۰ (ضعیف)	افزایش همزمان C-S-H و $CaCO_3$

۵) تحلیل عملکرد نانومواد بر اساس داده‌های طیف‌سنجی

۵-۱) جدول تحلیلی عملکرد نانومواد:

جدول ۳- محدوده عملکرد گزارش‌شده نانومواد در خودترمیمی و چالش‌های طیف‌سنجی مرتبط

نوع نانوماده	شاخص طیفی غالب	مکانیسم اصلی	محدوده بهینه گزارش‌شده	چالش‌های طیف‌سنجی/شناسایی
نانوسیلیس	افزایش باندهای سیلیکاتی(Si-O)	پوزولانی (کاتالیزور)	۳-۲درصد وزنی سیمان	همپوشانی پیک‌های سیلیکات با محصولات هیدراته دیگر

گِرافن اکسید	تغییر نسبت کلسایت/واتریت	جوانه‌زنی (بستر فیزیکی)	۰.۰۳-۰.۰۵درصد وزنی سیمان	تداخل فلورسانس ناشی از گروه‌های اکسیژن‌دار
نانوآلومینا	تغییر باندهای آلومینوسیلیکاتی	تسریع هیدراتاسیون	۱-۲درصد وزنی سیمان	پیک‌های ضعیف و همپوشانی با فازهای دیگر
نانوتیتانیا	تغییرات فازی وابسته به شرایط نوری	فوتوکاتالیست/جوانه‌زنی	۰.۵-۱درصد وزنی سیمان	وابستگی شدید به شرایط محیطی

مقادیر ارائه‌شده در این جدول، قابل تعمیم مستقیم به همه طرح‌های اختلاط نیستند و باید به‌عنوان محدوده‌های گزارش‌شده در شرایط آزمایشگاهی مطالعات منتخب تفسیر شوند. مقادیر بهینه به عواملی مانند نسبت آب به سیمان، نوع و نرمی سیمان، روش پراکنش نانوماده و شرایط عمل‌آوری وابسته هستند.

۲-۵) تحلیل مکانیسم‌ها بر اساس داده‌های طیف‌سنجی

۱) نانوسیلیس: در سامانه‌های حاوی نانوسیلیس، افزایش نسبی باندهای سیلیکاتی مرتبط با تشکیل C-S-H و کاهش باند کششی پرتلندیت در ناحیه حدود ۳۶۴۰ cm^{-1} با تشدید واکنش پوزولانی سازگار است[۶و۱۰]. بااین‌حال، تغییرات این باندها باید همراه با داده‌های مرجع، تصحیح خط پایه و کنترل شرایط اندازه‌گیری تفسیر شوند.

۲) گِرافن اکسید: حتی در مقادیر کم، می‌تواند از طریق فراهم‌کردن جایگاه‌های جوانه‌زایی، بر تشکیل محصولات ترمیم اثر بگذارد[۱۳]. افزایش منظم‌شدن نسبی باندهای کربناته یا تغییر نسبت کلسایت به واتریت می‌تواند با تشکیل فاز پایدارتر سازگار باشد[۱۲]. بااین‌حال، کاهش نیم‌پهنای باند در FTIR به‌تنهایی اثبات‌کننده افزایش بلورینگی نیست و این نتیجه باید با Raman یا XRD تأیید شود.

۳) سامانه ترکیبی نانوسیلیس-GO: عملکرد بالاتر سامانه ترکیبی را می‌توان به هم‌افزایی دو سازوکار نسبت داد: نانوسیلیس با افزایش تشکیل C-S-H و GO با فراهم‌کردن جایگاه‌های جوانه‌زایی و بهبود سازمان‌یافتگی محصولات ترمیمی ادعای عملکرد دوگانه شیمیایی و فیزیکی باید با شواهد مستقل پشتیبانی شود[۱۰و۱۱].

۶) نتیجه‌گیری و پیشنهادات

۱-۶) یافته‌های کلیدی

این مقاله با اتخاذ رویکردی میان‌رشته‌ای میان مهندسی عمران و شیمی تجزیه، نشان داد که تلفیق تکنیک‌های پیشرفته طیف‌سنجی FTIR و Raman می‌تواند ابزاری کارآمد و غیرمخرب برای شناسایی دقیق مکانیسم‌های شیمیایی خودترمیمی در بتن‌های اصلاح‌شده با نانومواد باشد. یافته‌های اصلی این مطالعه عبارتند از:

۱) تمایز مکانیسم‌ها: تحلیل طیفی نشان داد که استفاده از اثر انگشت شیمیایی قادر است میان سه مکانیسم اصلی (بیولوژیکی، پلیمری و پوزولانی) تمایز قائل شود. برخلاف روش‌های صرفاً مورفولوژیک که تنها به پُرشدگی فیزیکی ترک اشاره دارند، طیف‌سنجی می‌تواند وقوع واکنش‌های شیمیایی و تشکیل فازهای جدید را تأیید کند[۳و۱۲].

۲) ارائه چارچوب تحلیلی: این پژوهش یک الگوریتم تشخیص مکانیسم مبتنی بر نسبت مساحت پیک‌های شاخص و شناسایی باندهای مشخصه ارائه داد. این چارچوب می‌تواند به‌عنوان یک رویکرد مکمل برای ارزیابی کیفی و نیمه‌کمی فرآیندهای خودترمیمی در پژوهش‌های آینده مورد استفاده قرار گیرد[۱۳].

۳) تفکیک نقش نانومواد: این مطالعه نشان داد که نانومواد می‌توانند نقش دوگانه کاتالیزور (مانند نانوسیلیس در واکنش‌های پوزولانی) یا بستر فیزیکی (مانند گِرافن اکسید در جوانه‌زنی) ایفا کنند. این تفکیک با تحلیل طیف‌سنجی امکان‌پذیر است[۶].

۴) ارزش افزوده برای صنعت: ادغام روش‌های طیف‌سنجی در فرآیندهای کنترل کیفیت بتن‌های خودترمیم‌شونده، پتانسیل بالایی برای ارزیابی غیرمخرب دوام و عملکرد در حین خدمت دارد که می‌تواند با کاهش نیاز به آزمون‌های مخرب، هزینه‌های نگهداری زیرساخت‌ها را بهینه کند.

با وجود کارایی بالای روش پیشنهادی، باید به محدودیت‌های آن نیز اشاره کرد:

- همپوشانی پیک‌های سیلیکات با کربنات در FTIR که نیازمند دکانولوشن دقیق و نرمال‌سازی مناسب طیف‌ها پیش از محاسبه شاخص‌های کمی است؛
- تداخل فلورسانس در رامان به‌ویژه در نمونه‌های حاوی نانومواد آلی و ترکیبات آلی-معدنی، که استفاده از لیزرهای با طول‌موج بالا ۷۸۵ نانومتر و بالاتر را الزامی می‌کند؛
- وابستگی شاخص HI به شرایط آزمایشگاهی (رطوبت، دمای عمل‌آوری و نسبت آب به سیمان) که ضرورت توسعه و اعتبارسنجی پروتکل‌های استاندارد بین‌آزمایشگاهی را ایجاب می کند.

در نتیجه، این چارچوب به‌عنوان یک رویکرد مکمل در کنار روش‌های تصویربرداری SEM و XRD پیشنهاد می‌شود، نه جایگزینی کامل برای آنها.

۲-۶) بومی‌سازی استراتژیک در صنعت بتن ایران

صنعت بتن ایران با تولید سالانه بیش از ۷۰ میلیون تن سیمان، ظرفیت عظیمی برای گذار به سمت بتن‌های عملکردی دارد. پتانسیل‌های توسعه این فناوری در ایران از سه محور قابل بررسی است:

۱) خودکفایی در زنجیره تأمین نانومواد از طریق بهره‌برداری از منابع غنی پوزولانی و معدنی داخلی؛

۲) ظرفیت‌های علمی نوین در مراکز برجسته نانوفناوری کشور که بستری برای توسعه پروتکل‌های طیف‌سنجی بومی فراهم کرده است؛

۳) تقاضای اقتصادی پروژه‌های زیربنایی برای کاهش هزینه‌های نگهداری و افزایش طول عمر سازه‌ها.

با این‌حال، انتقال این فناوری از مقیاس آزمایشگاهی به مقیاس صنعتی با چالش‌های جدی روبروست. این چالش‌ها شامل شکاف بین پژوهش و صنعت، نبود استانداردهای ملی برای ارزیابی غیرمخرب و نیاز به کاهش هزینه‌های تولید نانومواد در مقیاس بزرگ است. لذا، بومی‌سازی موفق مستلزم تدوین استانداردهای مبتنی بر شاخص‌های طیف‌سنجی و توسعه فرمولاسیون‌های سازگار با سیمان‌های رایج در بازار ایران است.

۳-۶) پیشنهادات برای پژوهش‌های آینده

بر مبنای یافته‌ها و تحلیل‌های انجام‌شده، جهت گذار از مرحله اثبات مفهوم به کاربرد صنعتی و توسعه مرزهای دانش، مسیرهای زیر پیشنهاد می‌گردد:

۱) استانداردسازی پروتکل‌های طیف‌سنجی و کمی‌سازی: تدوین پروتکل‌های استاندارد برای آماده‌سازی نمونه و پارامترهای عملیاتی (مانند توان لیزر و زمان انباشتگی) جهت تضمین تکرارپذیری نتایج. در این راستا، گذار از تحلیل‌های کیفی به روش‌های دقیق‌تر نظیر کالیبراسیون با مدل‌های آماری چندمتغیره برای ارزیابی دقیق غلظت و توزیع فازهای ترمیمی در ماتریس بتن ضروری است.

۲) توسعه زیرساخت‌های داده‌محور و هوشمند: ایجاد یک پایگاه داده دیجیتال جامع از طیف‌های FTIR و Raman جهت آموزش الگوریتم‌های یادگیری ماشین[1] برای طبقه‌بندی خودکار مکانیسم‌های ترمیم. این رویکرد می‌تواند با ادغام با حسگرهای هوشمند (مانند فیبر نوری)، پایش لحظه‌ای و غیرمخرب فرآیند ترمیم را در سازه‌های واقعی میسر ساخته و به تحقق مفهوم زیرساخت‌های خودآگاه منجر شود.

۳) ارتقای دقت با تکنیک‌های ترکیبی: به‌منظور تکمیل زنجیره اثبات مکانیسمی، پیشنهاد می‌شود از روش‌های ترکیبی نظیر XPS برای تعیین حالت‌های اکسایشی سطحی و NMR حالت جامد برای مشخصه‌سازی دقیق ساختار C-S-H استفاده شود.

۴) بومی‌سازی و ارزیابی اقتصادی-فنی: انجام مطالعات موردی بر روی بستر سیمان‌ها و مصالح پوزولانی داخلی ایران، با تمرکز بر استفاده از پسماندهای صنعتی جهت تولید نانومواد. این امر مستلزم ارزیابی دقیق هزینه چرخه عمر در پروژه‌های حساس زیرساختی نظیر سدها و تونل‌هاست.

۵) نتیجه‌گیری نهایی:

خودترمیمی بتن دیگر صرفاً یک مفهوم آزمایشگاهی نیست؛ اما گذار آن به صنعت، نیازمند ابزارهای اعتبارسنجی قابل اتکا است. چارچوب طیف‌سنجی پیشنهادی در این مقاله با ارائه یک الگوریتم تشخیصی مبتنی بر شاخص‌های کمی گامی در جهت پاسخ به این نیاز است. تلفیق این رویکرد با فناوری‌های نانو و زیست‌فناوری، آینده‌ای را ترسیم می‌کند که در آن زیرساخت‌های بتنی نه تنها ترک‌های خود را ترمیم می‌کنند، بلکه صحت این ترمیم را نیز به‌صورت شیمیایی و کمی قابل راستی‌آزمایی گزارش می‌دهند.

[1] Machine Learning

۷) مراجع

۱. Van Tittelboom, K., & De Belie, N. (2024). A review of self-healing concrete for damage management of structures. Advanced Materials Interfaces, 11(3), 2300876.

۲. Jose, A. S., Babu, P. S., Sireesha, B., et al. (2026). Advancements and Applications of Self-Healing Concrete for Sustainable Infrastructure. EPJ Web of Conferences, 355, 05005.

3. Snoeck, D., & Van Tittelboom, K. (2023). Non-destructive testing techniques for self-healing concrete. Materials and Structures, 56(1), 1-18.

4. Singh, M., Tarannum, N., Khari, A., et al. (2026). Future of concrete: autonomous self-healing with advanced microcapsule technology. RSC Applied Polymers, 4, 83. 5.

۵. Wang, R., Zhai, W., Bian, S., & Gao, J. (2026). Self-healing behavior and mechanism of fast-response capsules in cement-based materials. Journal of Building Engineering, 128, 116511.

6. Liu, H., Zhang, Y., & Zhang, Z. (2025). Combined use of nano-silica and sodium silicate for self-healing of cracks in concrete. Journal of Materials in Civil Engineering, 37(2), 04024268.

7. موسوی، س. و ابراهیمی، م. (۱۴۰۵). مروری بر کاربرد نانومواد در بتن‌های هوشمند خودترمیم‌شونده: چالش‌ها و فرصت‌های بومی‌سازی در ایران. چهارمین همایش ملی نانوفناوری در صنعت ساختمان، دانشگاه تهران، ایران.

۸. احمدی، ر. و رضایی، م. (۱۴۰۲). چالش‌های دوام بتن در شرایط اقلیمی ایران و راهکارهای نوین. مجله علمی-پژوهشی مهندسی عمران دانشگاه تهران، ۴۵(۲)، ۱۲۸-۱۱۲[SID] .

۹. هاشمی، ع.، قاسمی، پ. و رحمانی، ف. (۱۴۰۳). تولید نانوسیلیس از خاک‌های پوزولانی ایران و کاربرد آن در بتن با کارایی بالا. نشریه علمی پژوهشی مواد پیشرفته و فرآوری، ۱۲(۳)، ۴۵-۶۲[SID].

۱۰. کریمی، م.، حسینی، س. و محمدی، ن. (۱۴۰۳). بررسی تأثیر نانوسیلیس بر خواص مکانیکی و دوامی بتن‌های خودترمیم‌شونده. دومین کنفرانس ملی بتن و فناوری‌های نوین، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران.

۱۱. Xue, C., et al. (2021). Self-healing capability of pre-cracked cementitious composites under chloride laden environment. (In Crack Self-Healing in Alkali-Activated Materials).

۱۲. AbdElFattah, I., Ahmad, S. S. E., Elakhras, A. A., et al. (2025). Bio-Mitigation of Sulfate Attack and Enhancement of Crack Self-Healing in Sustainable Concrete Using Bacillus megaterium and sphaericus Bacteria. Infrastructures, 10(8), 205.

۱۳. Chen, W., Liu, Y., Xu, S., Zhang, J., & Liu, X. (2026). Micro/Nanocontainer-Based Self-Healing Coatings for Cultural Heritage Conservation. Polymers, 18, 1151.