

**Πολύ-λειτουργικό νανοτροποποιημένο σκυρόδεμα:
Μελέτη της επίδρασης των νανοσωλήνων άνθρακα στις
μηχανικές ιδιότητες και πιεζοαντιστατική συμπεριφορά**
Multifunctional nanomodified Concrete: The impact of
CNT reinforcement on the mechanical properties and
piezoresistive response

Παναγιώτης Α. ΔΑΝΟΓΛΙΔΗΣ¹, Μαρία Γ. ΦΑΛΑΡΑ², Μαρία Σ. ΚΩΝΣΤΑ³

Λέξεις κλειδιά: Νανοσωλήνες άνθρακα, Νανοτροποποιημένο σκυρόδεμα, Πιεζοαντιστατική απόκριση, Μέτρο ελαστικότητας, ικανότητα απορρόφησης ενέργειας παραμόρφωσης

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες και η πιεζοαντιστατική απόκριση σκυροδεμάτων ενισχυμένων με νανοσωλήνες άνθρακα. Η επιτυχής διασπορά των νανοσωλήνων πραγματοποιήθηκε με την επιβολή υψηλής ενέργειας υπερήχων και τη χρήση υπερρευστοποιητή. Οι μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων διερευνήθηκαν μέσω πειραμάτων κάμψης τεσσάρων σημείων και μονοαξονικής θλίψης. Τα αποτελέσματα κατέδειξαν ότι η χρήση νανοσωλήνων άνθρακα σε ποσοστό 0.1 % κ.β. τιμέντου μπορούν να οδηγήσουν σε εντυπωσιακή αύξηση της αντοχής σε κάμψη ($\approx 50\%$), του μέτρου ελαστικότητας ($\approx 60\%$) και της ικανότητας απορρόφησης της ενέργειας παραμόρφωσης ($\approx 65\%$). Περαιτέρω, παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη CNTs προσδίδει στα νανοσύνθετα δοκίμια σκυροδέματος τη δυνατότητα αυτό-ανίχνευσης της παραμορφωσιακής τους κατάστασης, όταν αυτά υπόκεινται σε εξωτερικές φορτίσεις.

ABSTRACT: The purpose of this study is to evaluate the impact of nano-modification on the mechanical properties and smartness of concrete, reinforced with well dispersed carbon nanotubes. A dispersion method involving the application of ultrasonic energy and the use of a surfactant was employed to prepare the CNT aqueous suspensions. The exceptional reinforcing efficiency of the CNTs was demonstrated by outstanding improvements in flexural strength ($\approx 50\%$), Young's modulus ($\approx 60\%$), and flexural toughness ($\approx 65\%$). Results from piezoresistivity experiments confirm that the nanoreinforced concrete exhibits an increased change in resistivity under compressive loading, which is indicative of the amplified sensitivity of the material in strain sensing.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η κατασκευαστική βιομηχανία έχει κάνει σημαντική πρόοδο στην αύξηση της θλιπτικής αντοχής του σκυροδέματος. Ο επαναπροσδιορισμός των αναλογιών μίξωσης των υλικών και η αντικατάσταση μέρους του τιμέντου με άλλα λεπτόκοκκα υλικά, όπως η πυριτική παιπάλη και η ιπτάμενη τέφρα, οδήγησε στην δημιουργία σκυροδεμάτων υψηλής αντοχής και επιτελεστικότητας, τα οποία όμως χαρακτηρίζονται από ηυξημένη ψαθυρότητα και ταυτόχρονα επιδεικνύουν χαμηλή αντίσταση σε ρηγμάτωση σε πρώιμη ηλικία, λόγω του φαινομένου της αυτογενούς συρρίκνωσης.

¹ Υποψήφιος Διδάκτωρ, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, email: pdanogli@civil.duth.gr

² Υποψήφια Διδάκτωρ, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, email: mfalara@civil.duth.gr

³ Καθηγήτρια, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, email: mkonsta@civil.duth.gr

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μεγάλο ενδιαφέρον για την εφαρμογή της νανοτεχνολογίας στα υλικά με βάση το τσιμέντο. Οι ερευνητές έχουν επικεντρωθεί στην μελέτη της προσθήκης υλικών σε νανοκλίμακα, όπως είναι τα νανοσωματίδια πυριτικής παιπάλης, οι νανοϊνες άνθρακα και οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs). Η καθαρότητα της δομής των νανοσωλήνων οδηγεί σε εκπληκτικές τιμές των μηχανικών τους ιδιοτήτων: η εφελκυστική τους αντοχή ανέρχεται περίπου σε 65–93 GPa (Gao J. et al, 2003), το μέτρο ελαστικότητάς τους φτάνει το 1TPa και η ικανότητα παραμόρφωσής τους περίπου 6% (Tomblor T.W. et al, 2000). Επίσης, λόγω των πολύ καλών ηλεκτρομηχανικών ιδιοτήτων τους μπορούν να δημιουργήσουν μέσα στη μήτρα από τσιμέντο, ακόμα και σε χαμηλή περιεκτικότητα, δίκτυο το οποίο παρέχει τη δυνατότητα αγωγής ηλεκτρικού φορτίου, αυξάνοντας την αγωγιμότητα της μήτρας και προσδίδοντας στο νανοσύνθετο υλικό αυξημένη πιεζοαντιστατική συμπεριφορά (piezoresistive response) (Li G.Y., et al, 2007, Han B. et al, 2007, Luo J. et al 2011). Καθοριστικός παράγοντας για την εκμετάλλευση των ιδιοτήτων τους είναι η ομοιογενής και ομοιόμορφη διασπορά τους, καθώς σχηματίζουν συσσωματώματα (agglomerates) ή δεσμίδες (bundles) λόγω των ισχυρών δυνάμεων van der Waals που εμφανίζονται μεταξύ των μορίων του άνθρακα (Groert N., 2007).

Τα τελευταία χρόνια, οι Konsta-Gdoutos et al. (Konsta-Gdoutos M.S., et al, 2010, Shah S.P. et al, 2010, 2011, 2016, Hersam M.C. et al, 2014, Metaxa Z.S. et al, 2009, 2013) επικεντρώθηκαν στην επίλυση του κρίσιμου ζητήματος της επιτυχούς διασποράς των νανοσωλήνων άνθρακα και προσθήκης τους στη μήτρα τσιμεντοπολτών και κονιαμάτων. Από τα πειραματικά αποτελέσματα παρατηρήθηκε ότι μία μικρή ποσότητα νανοσωλήνων άνθρακα, μόλις 0.1% κ.β. τσιμέντου, οδήγησε σε μείωση της αυτογενούς συρρίκνωσης (Konsta-Gdoutos M.S., et al, 2010) καθώς και σε σημαντικές αυξήσεις της εφελκυστικής αντοχής, 87%, και του μέτρου ελαστικότητας, $\approx 95\%$, της ικανότητας απορρόφησης της ενέργειας παραμόρφωσης, έως 83%, και της ακαμψίας θραύσεως, $\approx 130\%$, έναντι του συμβατικού υλικού χωρίς την νανοενίσχυση (Gdoutos E.E. et al, 2016, Konsta-Gdoutos M.S. et al, 2017, Danoglidis, P.A. et al, 2016). Περαιτέρω, παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη των CNTs, προσδίδει ηλεκτρικές ιδιότητες στα δοκίμια τσιμεντοπολτού και κονιάματος καθώς και τη δυνατότητα αυτό-ανίχνευσης των παραμορφώσεων τους όταν υπόκεινται σε εξωτερικές φορτίσεις, διατηρώντας παράλληλα εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες (Konsta-Gdoutos M.S. et al, 2014, Danoglidis P.A. et al, 2016).

Η ερευνητική δραστηριότητα σχετικά με την επίδραση των νανοσωλήνων άνθρακα στις μηχανικές ιδιότητες του σκυροδέματος είναι περιορισμένη. Συγκεκριμένα, οι Eftekhari et al. (2014, 2016) χρησιμοποίησαν τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων (XFEM) για την πρόβλεψη των μηχανικών ιδιοτήτων του σκυροδέματος ενισχυμένου με νανοσωλήνες άνθρακα. Τα αποτελέσματα τους υποδεικνύουν ότι η αντοχή σε κάμψη και η ενέργεια παραμόρφωσης αυξάνεται σημαντικά με την προσθήκη των νανοσωλήνων. Τέλος, μελέτες σχετικά με τις ηλεκτρομηχανικές ιδιότητες και την πιεζοαντιστατική συμπεριφορά σκυροδεμάτων ενισχυμένων με νανοσωλήνες ή και νανοϊνες άνθρακα δεν αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται μία λεπτομερής πειραματική μελέτη η οποία περιλαμβάνει: (i) τη διερεύνηση της επίδρασης των νανοσωλήνων άνθρακα στην αντοχή σε κάμψη και θλίψη, στο μέτρο ελαστικότητας και στην ικανότητα απορρόφησης της ενέργειας παραμόρφωσης και (ii) την αξιολόγηση της πιεζοαντιστατικής απόκρισης σκυροδεμάτων ενισχυμένων με CNTs. Ο προσδιορισμός των μηχανικών ιδιοτήτων πραγματοποιήθηκε μέσω πειραμάτων κάμψης τεσσάρων σημείων σε πρισματικά δοκίμια $7 \times 8 \times 38$ cm και πειραμάτων θλίψης σε κυλινδρικά δοκίμια ύψους $h=12$ cm και διαμέτρου $\phi=6$ cm. Η πιεζοαντιστατική συμπεριφορά διερευνήθηκε μέσω του υπολογισμού της μεταβολής της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης κατά την διάρκεια εφαρμογής θλιπτικής φόρτισης. Η προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα σε ποσοστό 0.1% κ.β. τσιμέντου στη μάζα σκυροδέματος οδηγεί σε εντυπωσιακή αύξηση τόσο της αντοχής σε κάμψη (50%), όσο και του μέτρου ελαστικότητας (60%) και της ικανότητας απορρόφησης της ενέργειας παραμόρφωσης (55%). Επιπλέον, το νανοτροποποιημένο σκυροδέμα επέδειξε πολύ καλές ηλεκτρομηχανικές ιδιότητες και δυνατότητα αυτό-ανίχνευσης και αξιολόγησης της παραμορφωσιακής του κατάστασης όταν αυτό υπόκειται σε εξωτερικές φορτίσεις.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Υλικά

Για την παρασκευή των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε τσιμέντο τύπου CEM I 42.5, πρότυπη άμμος σύμφωνα με τον ευρωπαϊκό κανονισμό EN 196-1 και χονδρόκοκκα αδρανή μέγιστης κοκκομετρικής διαμέτρου 16 mm. Οι ιδιότητες και τα τεχνικά χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων άνθρακα παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 1. Οι νανοσωλήνες χρησιμοποιήθηκαν σε περιεκτικότητα 0.1 % κ.β. τσιμέντου.

Για την αποτελεσματική τους διασπορά χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος που αναπτύχθηκε από τους Konsta-Gdoutos et al. (2014, 2016). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή παρασκευάστηκαν αιωρήματα νερού/νανοσωλήνων τα οποία μετέπειτα χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δοκιμίων. Οι νανοσωλήνες αρχικά προστέθηκαν σε ένα υδατικό διάλυμα νερού/υπερρευστοποιητή με λόγο υπερρευστοποιητή προς ινών ίσο με τέσσερα. Τα αιωρήματα που προέκυψαν υποβλήθηκαν σε υπερήχους υψηλής ενέργειας, σε θερμοκρασία δωματίου, χρησιμοποιώντας μια συσκευή υπερήχων υψηλής έντασης, τάσεως 500W, με κυλινδρικό άκρο διαμέτρου 19mm και σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας. Η συσκευή υπερήχων επιλέχθηκε να λειτουργεί σε εύρος 57% της αρχικής της ισχύος έτσι ώστε να αποδίδει ενέργεια της τάξεως των 1900 έως 2100 J/min. Το θερμοκρασιακό όριο ρυθμίστηκε στους 60°C και η συσκευή λειτουργούσε σε κύκλους των 20s για να αποφευχθεί η υπερθέρμανση των αιωρημάτων.

Πίνακας 1. Φυσικά και γεωμετρικά χαρακτηριστικά νανοσωλήνων άνθρακα, CNTs

	Διάμετρος, nm	Μήκος, μm	Ειδική επιφάνεια, m ² /g)	Φαινόμενη Πυκνότητα, g/cm ³	Λόγος διάστασης
CNTs	20-45	≥10	>100	≤0.18	307

Διαδικασία ανάμειξης υλικών

Η ανάμειξη των υλικών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τις προδιαγραφές του προτύπου ASTM C192/192M-16a για την παρασκευή δοκιμίων σκυροδέματος στο εργαστήριο. Για τη διαδικασία χρησιμοποιήθηκε πρότυπη μηχανή ανάδευσης με δυνατότητα επιλογής λειτουργίας δύο ταχυτήτων, μια χαμηλή με 140±5 στροφές/λεπτό (r/min) και μια μεσαία 285±10 στροφές/λεπτό (r/min). Αρχικά αναμείχθηκε η ποσότητα του τσιμέντου με την ποσότητα της άμμου μέσα στον μεταλλικό κάδο της μηχανής ανάδευσης και έπειτα προστέθηκε το νερό ή το υδατικό αιώρημα των CNTs. Στη συνέχεια προστέθηκαν τα αδρανή μέγιστης κοκκομετρικής διαμέτρου 8mm. Τέλος αναμείχθηκαν τα χονδρόκοκκα αδρανή μέγιστης κοκκομετρικής διαμέτρου 16mm (Σχήμα 1).



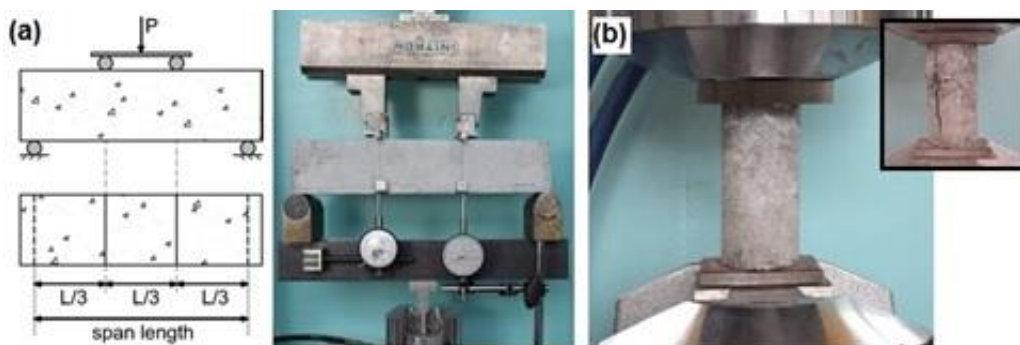
Σχήμα 1. Ανάμειξη χονδρόκοκκων αδρανών για την παραγωγή σκυροδέματος.

Για τον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων παρασκευάστηκαν πρισματικά δοκίμια διαστάσεων 7 × 8 × 38 cm με σκοπό τη διεξαγωγή πειραμάτων κάμψης τεσσάρων σημείων και κυλινδρικά δοκίμια ύψους h=12 cm και διαμέτρου φ=6 cm για την διεξαγωγή πειραμάτων μονοαξονικής θλίψης. Για την μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης και τον υπολογισμό της μεταβολής της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης υπό κυκλική θλιπτική φόρτιση στην ελαστική περιοχή (0-8 kN που αντιστοιχεί σε 0-5 MPa) παρασκευάστηκαν δοκίμια διαστάσεων 4 × 4 × 8 cm. Τα καλούπια είχαν προετοιμαστεί κατάλληλα και είχαν αλειφθεί με ειδικό λάδι πριν τη χύτευση προκειμένου να διευκολυνθεί το ξεκαλούπωμα των δοκιμίων. Στα δοκίμια προσδιορισμού της ηλεκτρομηχανικής συμπεριφοράς αμέσως μετά τη χύτευση,

ενσωματώθηκαν ηλεκτρόδια πλέγματος τιτανίου και σκεπάστηκαν με μεμβράνη για τη συντήρησή τους. Τα δοκίμια ξεκαλουπώθηκαν μετά από 24 ώρες και τοποθετήθηκαν μέσα σε κορεσμένο διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου μέχρι την 28^η ημέρα.

Μηχανικές Ιδιότητες

Η αντοχή σε κάμψη, το μέτρο ελαστικότητας και η ικανότητα απορρόφησης της ενέργειας παραμόρφωσης προσδιορίστηκαν από τη δοκιμή κάμψης τεσσάρων σημείων σε πρισματικά δοκίμια διαστάσεων $7 \times 8 \times 38$ cm σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C293/293M - 16. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε σερβοϋδραυλική μηχανή MTS κλειστού βρόχου με μέγιστο φορτίο 25 kN. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε δοκίμια ηλικίας 28 ημερών (μέσος όρος 3 δοκιμίων). Το μήκος μεταξύ των στηρίξεων της ιδιοσυσκευής κάμψης προσαρμόστηκε στα 36 cm. Η πειραματική διάταξη παρουσιάζεται στο Σχήμα 2a. Η επιβολή φορτίου πραγματοποιήθηκε υπό ελεγχόμενη παραμόρφωση με ρυθμό 0.1 mm/min. Τα δεδομένα του φορτίου και της βύθισης καταγράφονταν κατά την διάρκεια της δοκιμής. Για τον έλεγχο της αντοχής σε θλίψη πραγματοποιήθηκαν πειράματα μονοαξονικής θλίψης σε κυλινδρικά δοκίμια 28 ημερών ύψους $h=12$ cm και διαμέτρου $\phi=6$ cm σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C39/39M - 15a. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε μηχανή μέγιστου φορτίου 250 kN. Η πειραματική διάταξη παρουσιάζεται στο Σχήμα 2b.



Σχήμα 2. Σκαρίφημα του δοκιμίου και πειραματική διάταξη (a) κάμψης τεσσάρων σημείων και (b) θλίψης

Σύμφωνα με τα πρότυπα, ASTM C293 και C39, στον υπολογισμό των μέσων τιμών των αποτελεσμάτων δεν λαμβάνονται υπόψη τα δείγματα των οποίων οι τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων διαφέρουν περισσότερο από 10% από τη μέση τιμή όλων των δοκιμίων τα οποία παρασκευάστηκαν από το ίδιο μείγμα και ελέγχθηκαν στην ίδια ηλικία. Στη συνέχεια αν σε οποιαδήποτε ηλικία λιγότερες από δύο τιμές είναι διαθέσιμες για τον υπολογισμό της αντοχής το πείραμα επαναλαμβάνεται. Η προαναφερθείσα διαδικασία βεβαιώνει ότι οι διακυμάνσεις στα αποτελέσματα δεν είναι σημαντικές και δεν επηρεάζουν τα συμπεράσματα που εξάγονται από το πείραμα.

Ηλεκτρομηχανικές Ιδιότητες

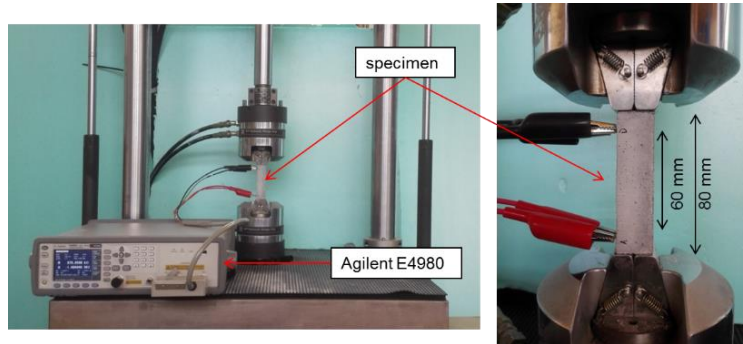
Η διαδικασία που ακολουθείται για τον προσδιορισμό της πιεζοαντιστατικής συμπεριφοράς περιλαμβάνει τον υπολογισμό της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης των δοκιμίων υπό κυκλική επιβολή θλιπτικού φορτίου. Οι μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο των δύο σημείων (Two-pole method) χρησιμοποιώντας συσκευή ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης.

Η εφαρμογή του θλιπτικού φορτίου πραγματοποιήθηκε μέσω σερβοϋδραυλικής μηχανής μέγιστης δυνατότητας καταπόνησης 250 kN, στην ελαστική περιοχή του δοκιμίου. Κάθε κύκλος φόρτισης-αποφόρτισης έχει διάρκεια 120 sec με μέγιστο θλιπτικό φορτίο 8 kN. Το βήμα καταγραφής των μετρήσεων ρυθμίστηκε στα 5 sec και το πείραμα διήρκησε 480 sec (4 κύκλοι φόρτισης-αποφόρτισης) για κάθε δοκίμιο. Η πειραματική διάταξη παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.

Ο υπολογισμός της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης, ρ , πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\rho = \frac{R \times S}{L} \quad (1)$$

όπου R η αντίσταση του υλικού σε Ohm, S η διατομή του δοκιμίου σε m^2 και L το μήκος του δοκιμίου σε m.

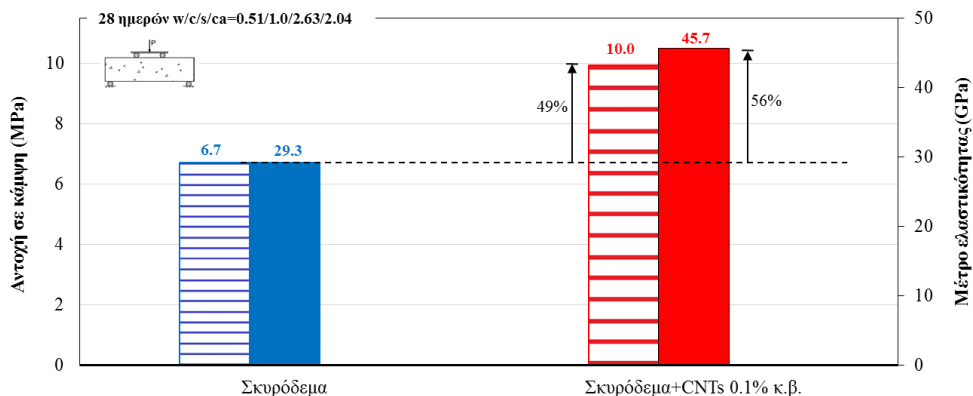


Σχήμα 3. Πειραματική διάταξη για τον προσδιορισμό της πιεζοαντιστατικής συμπεριφοράς.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Επίδραση προσθήκης νανοσωλήνων άνθρακα στην αντοχή σε κάμψη και στο μέτρο ελαστικότητας

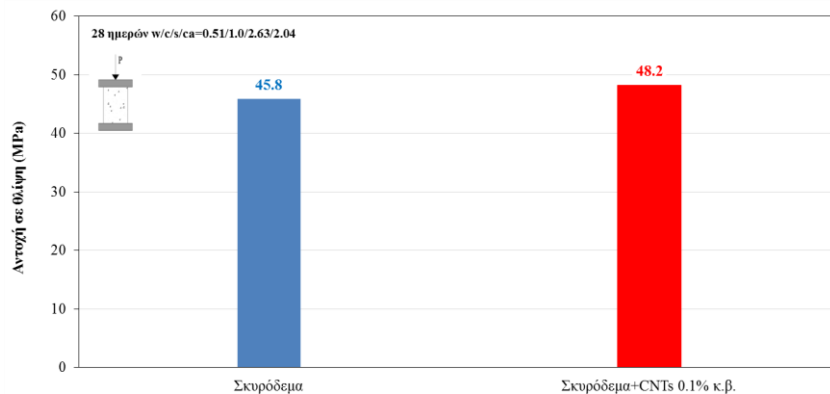
Τα αποτελέσματα της αντοχής σε κάμψη δοκιμίων σκυροδέματος 28 ημερών με την προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα σε περιεκτικότητα 0.1% κ.β. τσιμέντου παρουσιάζονται στο Σχήμα 4. Παρατηρείται ότι το νανοτροποποιημένο σκυρόδεμα είναι ικανό να παραλάβει έως και 1.5 φορές μεγαλύτερο φορτίο σε σχέση με το συμβατικό σκυρόδεμα, ως εκ τούτου παρουσιάζει αύξηση της αντοχής σε κάμψη $\approx 50\%$. Το δίκτυο των νανοσωλήνων άνθρακα προλαμβάνει ή και γεφυρώνει τις ρωγμές που δημιουργούνται στη νανοκλίμακα αφενός μεν, αφ' ετέρου δε καθυστερεί τη διάδοση τους στη μικρο- και κατ' επέκταση μακροκλίμα επεκτείνοντας το όριο αναλογίας. Οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας παρουσιάζονται στο Σχήμα 4. Όμοια με τα αποτελέσματα της αντοχής σε κάμψη, η προσθήκη μίας μικρής ποσότητας νανοσωλήνων άνθρακα, μόλις 0.1% κ.β., οι οποίοι έχουν υποστεί πλήρη διασπορά οδήγησε στην εντυπωσιακή αύξηση του μέτρου ελαστικότητας που ανέρχεται σε 56%. Οι εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες των CNTs, σε συνδυασμό με την ικανή περιεκτικότητα τους στον όγκο σκυροδέτησης οδήγησαν στην ενίσχυση του μηχανισμού μεταφοράς του φορτίου από την μήτρα στους νανοσωλήνες με αποτέλεσμα να ενισχυθεί η αντοχή σε κάμψη και να αυξηθεί το μέτρο ελαστικότητας.



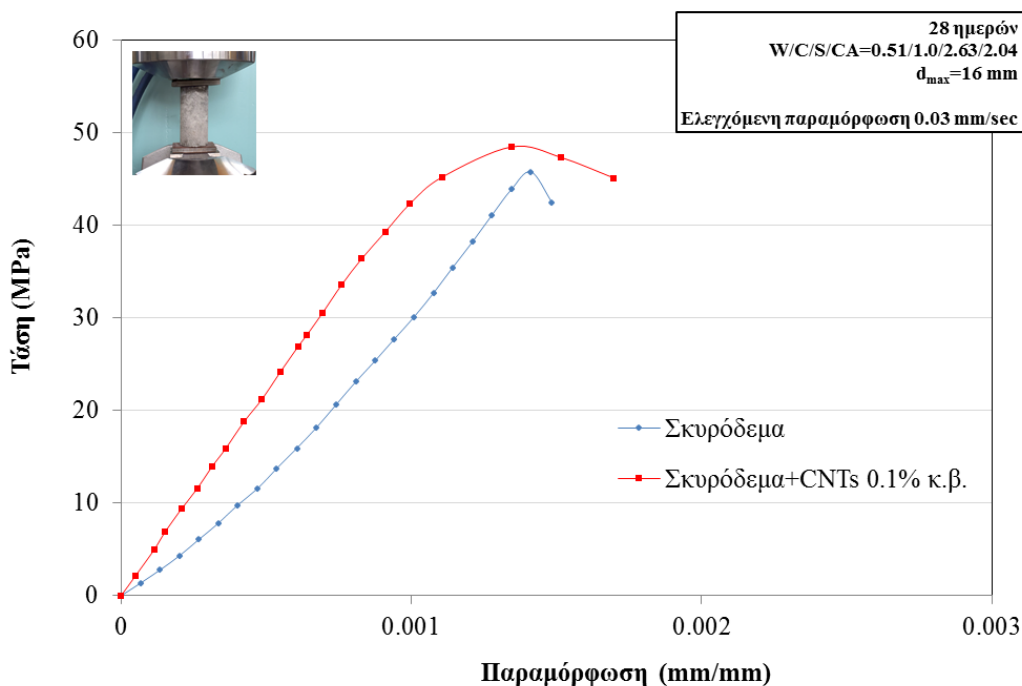
Σχήμα 4. Αντοχή σε κάμψη και μέτρο ελαστικότητας δοκιμίων συμβατικού σκυροδέματος και σκυροδέματος 28 ημερών ενισχυμένου με νανοσωλήνες άνθρακα σε ποσοστό 0.1% κ.β. τσιμέντου.

Επίδραση των νανოსωλήνων άνθρακα στην αντοχή σε θλίψη

Τα αποτελέσματα της θλιπτικής αντοχής παρουσιάζονται στο Σχήμα 5. Παρατηρείται ότι σε αντίθεση με την αντοχή σε κάμψη, η ενίσχυση με νανοςωλήνες οδηγεί σε αύξηση της αντοχής σε θλίψη η οποία ανέρχεται περίπου σε 6%. Τα διαγράμματα θλιπτικών τάσεων-παραμορφώσεων των δοκιμών 28 ημερών παρουσιάζονται στο Σχήμα 6. Το μέτρο ελαστικότητας υπολογίστηκε και από την κλίση του ευθύγραμμου τμήματος των διαγραμμάτων θλιπτικής τάσης-παραμόρφωσης μέχρι το όριο αναλογίας. Τα αποτελέσματα του μέτρου ελαστικότητας έτσι όπως υπολογίστηκαν από το πείραμα μονοαξονικής θλίψης παρουσιάζονται στο Πίνακα 2. Παρά τη μικρή αύξηση της αντοχής σε θλίψη, η προσθήκη των νανοςωλήνων οδήγησε σε σημαντική βελτίωση του μέτρου ελαστικότητας του σκυροδέματος. Παρατηρείται ότι η αύξηση του μέτρου ελαστικότητας δεν συνοδεύεται από αύξηση της θλιπτικής αντοχής. Θα πρέπει να σημειωθεί επίσης ότι οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας έτσι όπως προέκυψαν από το πείραμα της θλίψης είναι σε πλήρη συμφωνία με τις τιμές που υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα φορτίου-βύθισης που προέκυψαν από τα πειράματα κάμψης τεσσάρων σημείων (Πίνακας 2).



Σχήμα 5. Θλιπτική αντοχή δοκιμών σκυροδέματος και σκυροδέματος ενισχυμένου με νανοςωλήνες ή νανοϊνες άνθρακα σε ποσοστό 0.1% κ.β. ηλικίας 28 ημερών



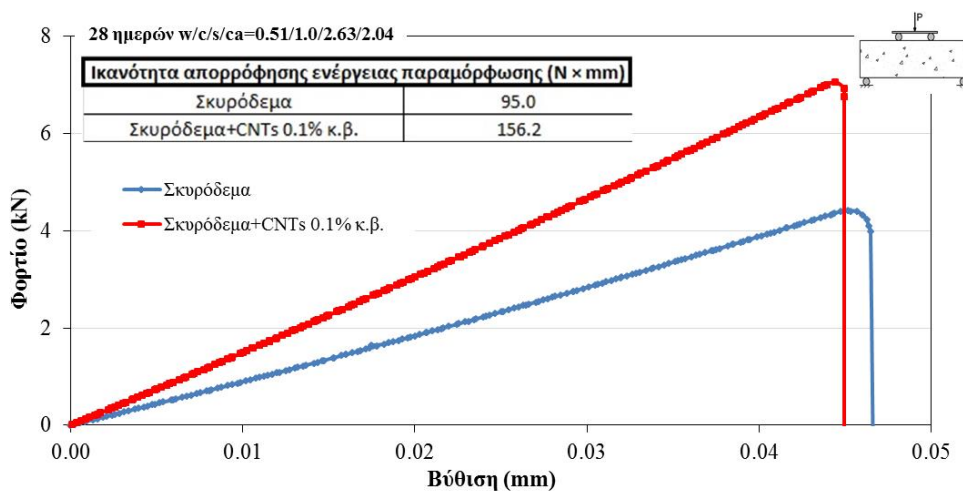
Σχήμα 6. Διάγραμμα θλιπτικής τάσης-παραμόρφωσης δοκιμών συμβατικού σκυροδέματος και σκυροδέματος ενισχυμένου με νανοςωλήνες σε περιεκτικότητα 0.1% κ.β. τσιμέντου ηλικίας 28 ημερών

Πίνακας 2. Σύγκριση τιμών μέτρου ελαστικότητας σκυροδέματος που υπολογίστηκαν από πειράματα κάμψης τεσσάρων σημείων και μονοαξονικής θλίψης

Όνομασία	E (GPa)	E (GPa)
	Κάμψη τεσσάρων σημείων	Μονοαξονική θλίψη
Σκυρόδεμα	29.3 ± 0.98	29.0 ± 0.99
Σκυρόδεμα + CNTs 0.1% κ.β.	45.7 ± 0.83	44.3 ± 0.87

Επίδραση νανοσωλήνων στην ικανότητα απορρόφησης της ενέργειας παραμόρφωσης

Η ικανότητα απορρόφησης της ενέργειας παραμόρφωσης (Flexural toughness, T), είναι η ενέργεια που μπορεί να απορροφήσει ένα υλικό, και προσδιορίζεται κατά τη διεξαγωγή του πειράματος κάμψης, έως την τελική αστοχία του δοκιμίου. Η τιμή της ενέργειας αυτής υπολογίζεται από το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη φορτίου-βύθισης της κάτω παρειάς του δοκιμίου, όπως ορίζεται από το πρότυπο ASTM C1018-97. Όπως φαίνεται και από τις καμπύλες φορτίου-βύθισης (Σχήμα 7), κατά το αρχικό στάδιο της φόρτισης μέχρι το σημείο του μέγιστου φορτίου, οι νανοσωλήνες δίνουν τη δυνατότητα στο υλικό να παραλαμβάνει πολύ μεγαλύτερο φορτίο για την ίδια μετατόπιση της κάτω παρειάς του δοκιμίου. Συγκεκριμένα, η προσθήκη των CNTs οδήγησε σε 64% αύξηση της ικανότητας απορρόφησης της ενέργειας παραμόρφωσης των νανοενισχυμένων σκυροδεμάτων.



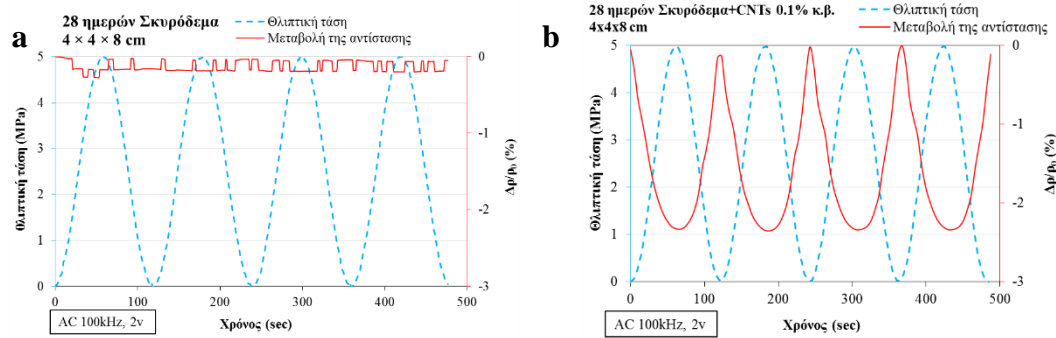
Σχήμα 7. Διάγραμμα φορτίου-βύθισης δοκιμών 28 ημερών συμβατικού σκυροδέματος και σκυροδέματος ενισχυμένου με νανοσωλήνες άνθρακα σε περιεκτικότητα 0.1% κ.β. τσιμέντου.

Πιεζοαντιστατική απόκριση νανოსύνθετων σκυροδεμάτων

Πειράματα πιεζοαντιστατικής απόκρισης πραγματοποιήθηκαν σε δοκίμια σκυροδέματος 28 ημερών, διαστάσεων 4 × 4 × 8 cm. Στα διαγράμματα του σχήματος 8 απεικονίζονται η θλιπτική φόρτιση, η οποία επιβάλλεται μέσω κύκλων φόρτισης στην ελαστική περιοχή του δοκιμίου, και η μεταβολή της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης. Οι κατακόρυφοι άξονες παριστούν αριστερά τις τιμές του θλιπτικού φορτίου σε MPa που εφαρμόζεται στο δοκίμιο συναρτήσει του χρόνου και δεξιά τη μεταβολή της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης σε ποσοστό επί %, κάθε 5 δευτερόλεπτα. Η τιμή αυτή προκύπτει ως ο λόγος της διαφοράς των τιμών της αντίστασης κάθε χρονικής στιγμής από την αρχική αντίσταση, Δρ, δια της τιμής της αρχικής αντίστασης, ρ₀.

Στο Σχήμα 8a παρουσιάζεται η μεταβολή της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης υπό κυκλική θλιπτική φόρτιση δοκιμών συμβατικού σκυροδέματος. Όπως ήταν αναμενόμενο τα δοκίμια αυτά δεν παρουσιάζουν πιεζοαντιστατική συμπεριφορά, ως εκ τούτου δεν έχουν δυνατότητα ανίχνευσης οποιασδήποτε βλάβης ή παραμόρφωσης. Η πιεζοαντιστατική απόκριση δοκιμών σκυροδέματος ενισχυμένων με νανοσωλήνες άνθρακα σε ποσοστό 0.1% κ.β. απεικονίζεται στο Σχήμα 8b. Παρατηρείται ότι το νανοτροποποιημένο σκυρόδεμα αναπτύσσει ικανότητα ανίχνευσης της θλιπτικής καταπόνησης με τη μεταβολή της ειδικής

ηλεκτρικής του αντίστασης: Κατά τη φόρτιση του δοκιμίου η ειδική ηλεκτρική αντίσταση μειώνεται καθώς οι ρωγμές κλείνουν, ενώ κατά την αποφόρτιση η αντίσταση αυξάνεται.



Σχήμα 8. Πιεζοαντιστατική συμπεριφορά δοκιμίων (a) σκυροδέματος και (b) σκυροδέματος ενισχυμένου με CNTs σε ποσοστό 0.1% κ.β. τσιμέντου υπό την επιβολή κυκλικής θλιπτικής φόρτισης

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία, για πρώτη φορά σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, πραγματοποιήθηκε η διερεύνηση των μηχανικών και ηλεκτρομηχανικών ιδιοτήτων νανοτροποποιημένου σκυροδέματος ενισχυμένου με νανοσωλήνες άνθρακα. Παρατηρείται ότι η αντοχή σε κάμψη, το μέτρο ελαστικότητας και η ικανότητα απορρόφησης της ενέργειας παραμόρφωσης των δοκιμίων νανοσύνθετου σκυροδέματος είναι περίπου 1.5 έως 1.6 φορές υψηλότερα από τις αντίστοιχες τιμές του συμβατικού σκυροδέματος με την προσθήκη πολύ μικρής ποσότητας νανοσωλήνων άνθρακα (0.1% κ.β. τσιμέντου). Η προσθήκη CNTs, οι οποίοι έχουν υποστεί πλήρη διασπορά, οδήγησε στη δημιουργία ενός ικανού δικτύου νανοσωλήνων το οποίο προλαμβάνει τη δημιουργία ρωγμών στη νανοκλίμακα αφένός μεν, αφ'ετέρου δε καθυστερεί τη διάδοση τους στη μικρο- και κατ' επέκταση μακροκλίμακα. Η προσθήκη των νανοσωλήνων δεν επηρεάζει σημαντικά τη θλιπτική αντοχή του σκυροδέματος, καθώς καταγράφηκε μικρή βελτίωση, περίπου 6%. Τα αποτελέσματα του μέτρου ελαστικότητας από τα πειράματα μονοαξονικής θλίψης είναι σε πλήρη συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των πειραμάτων κάμψης τεσσάρων σημείων, καταγράφοντας μια εντυπωσιακή αύξηση της τάξης του 60%.

Από τη διερεύνηση της πιεζοαντιστατικής απόκρισης νανοτροποποιημένων δοκιμίων σκυροδέματος καταδεικνύεται η σημαντική συμβολή των νανοσωλήνων άνθρακα στην πολύ-λειτουργικότητα του υλικού. Το ηλεκτρικά αγώγιμο δίκτυο CNTs που δημιουργείται στη μάζα του σκυροδέματος οδηγεί σε ικανότητα αυτό-ανίχνευσης των παραμορφωσιακών μεταβολών που λαμβάνουν χώρα στο δοκίμιο, κατά την επιβολή της θλιπτικής φόρτισης.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς θα ήθελαν να ευχαριστήσουν τις εταιρίες Sika Hellas Inc. και ONEX Global Technologies S.A. (Glonatech) καθώς και τον όμιλο TITAN για την ευγενική παραχώρηση του υπερρευστοποιητή, των νανοσωλήνων άνθρακα και του τσιμέντου, αντίστοιχα. Ευχαριστίες εκφράζονται στην κα Ζωή Ράλλη, υποψήφια διδάκτορα του εργαστηρίου Τεχνικής Μηχανικής του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών του ΔΠΘ για την βοήθεια της στη διεξαγωγή των πειραμάτων.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Cao J., Wang Q. & Dai H., “Electromechanical properties of metallic quasimetallic, and semiconducting carbon nanotubes under stretching” *Physics Review Letters*, Vol. 90, 15 (2003) 157601

Danoglidis P.A., Konsta-Gdoutos M.S., Gdoutos E.E. & Shah S.P., ” Strength, energy absorption capability and self-sensing properties of multifunctional carbon nanotube reinforced mortars”, *Construction and Building Materials*, Vol. 120 (2016) 265-274

Eftekhari M., Ardakani S.H., Mohammadi S., “An XFEM multiscale approach for fracture analysis of carbon nanotube reinforced concrete”, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, Vol. 72, (2014) 64–75

Gdoutos E.E., Konsta-Gdoutos M.S. & Danoglidis P.A., “Portland Cement Mortar Nanocomposites at low Carbon nanotube and carbon nanofiber content: A fracture mechanics experimental study”, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 70, (2016) 110-118

Gdoutos E.E., Konsta-Gdoutos M.S., Danoglidis P.A. & S.P. Shah, ”Advanced cement based nanocomposites reinforced with MWCNTs and CNFs”, *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, Vol. 10, 2 (2016) 142-149

Groert N., “Carbon nanotubes becoming clean”, *Materials Today*, Vol. 10, 1–2 (2007) 28–35

Cwirzen A., Habermehl-Chirzen K. & Penttala V., “Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites”, *Advances in Cement Research*, Vol. 20, 2 (2008) 65–73.

Han B. & Ou B., “Embedded piezoresistive cement-based stress/strain sensor”, *Sensor Actuators A*, Vol. 138, 2 (2007) 294–298

Hersam M.C., Jung-Woo T., Shah S.P., Konsta-Gdoutos M.S. & Metaxa Z.S., Highly concentrated nano- reinforcement suspensions for cementitious materials and method of reinforcing such materials. United States Patent, US8,865,107(B2)-2014-10-14

Konsta-Gdoutos M.S., Aza Ch, “Self sensing carbon nanotube (CNT) and nanofiber (CNF) cementitious composites for real time damage assessment in smart structures”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 53, (2014) 162-169

Konsta-Gdoutos M.S., Batis G., Danoglidis P.A., Zacharopoulou A.K., Zacharopoulou E.K. & Falara M.G., “Effect of loading and dispersion of CNTs and CNFs on the corrosion resistance, conductivity and mechanical properties of nanomodified OPC mortars”, *Construction and Building Materials*, Vol. 147 (2017) 48-57

Konsta-Gdoutos M.S., Danoglidis P.A., Falara M.G., Nitodas S.F, “Effect of MWCNTs’ aspect ratio, density and functionalization on the fresh and mechanical properties and multi-functionality nanomodified cement mortars” *Cement and Concrete Composites*, Vol. 82 (2017)137-151

Konsta-Gdoutos M.S., Metaxa Z.S. & Shah S.P., “Highly dispersed carbon nanotubes reinforced cement based materials”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 40, (2010) 1052–1059

Konsta-Gdoutos M.S., Metaxa Z.S. & Shah S.P., “Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement nanocomposites”, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 32, 2 (2010) 110–115

Li G.Y., Wang P.M. & Zhao X., “Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites”, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 29, (2007) 377–382

Luo J., Duan Z., Zhao T. & Li Q., “Effect of compressive strain on electrical resistivity of carbon nanotube cement-based composites”, *Key Engineering Materials*, Vol. 483, (2011) 579–583

Metaxa Z.S. Konsta-Gdoutos M.S., & Shah S.P., “Carbon nanotubes reinforced concrete” *ACI Special Publications 267: Nanotechnology of Concrete: The Next Big Thing is Small*, Vol. 267, (2009) 11–20

Metaxa Z.S. Konsta-Gdoutos M.S., & Shah S.P., “Carbon nanofiber cementitious composites: effect of debulking procedure on dispersion and

Shah S.P., Konsta-Gdoutos M.S. & Metaxa Z.S., “Exploration of fracture characteristics, nanoscale properties and nanostructure of cementitious matrices with carbon nanotubes and carbon nanofibers”, in *Proceedings of the 7th*

International Conference on Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures, 2010

Shah S.P., Konsta-Gdoutos M.S. & Metaxa Z.S., “Highly concentrated carbon nanotube suspensions for cementitious Materials”, United States Patent No. 9,499,439 (B2) — 2016-11-22

Shah S.P., Konsta-Gdoutos M.S. & Metaxa Z.S., “Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials”. United States Patent No. 9,365,456 (B2) — 2016-06-14

Tomblor T.W., Zhou C., Alexseyev L., Kong J., Dai H., Liu L., Jayanthi C.S., Tang M. & Wu S.Y., “Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local probe manipulation”, *Nature*, Vol. 405, (2000) 769–772