

Η επίδραση των νανοϊνών άνθρακα στις μηχανικές ιδιότητες και στην αντίσταση σε θραύση νανοτροποποιημένων τσιμεντοκονιαμάτων
The impact of CNF reinforcement on the mechanical properties and fracture resistance of nanomodified mortars

Μαρία Γ. ΦΑΛΑΡΑ¹, Παναγιώτης Α. ΔΑΝΟΓΛΙΔΗΣ², Μαρία Σ. ΚΩΝΣΤΑ³

Λέξεις κλειδιά: Νανοτροποποιημένο Κονίαμα, Νανοϊνες Άνθρακα, Αντοχή σε Κάμψη, Μέτρο Ελαστικότητας, Ακαμψία Θραύσεως
Keywords: Nanomodified Mortar, Carbon Nanofibers, Flexural Strength, Young's Modulus, Stiffness

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η ανάπτυξη νανοσύνθετων κονιαμάτων ενισχυμένων με νανοϊνες άνθρακα (CNFs) αναβαθμισμένων μηχανικών ιδιοτήτων. Η διασπορά των νανοϊνών, που χρησιμοποιήθηκαν σε ποσοστό 0.1% κ.β. τσιμέντου, επετεύχθη με την επιβολή υψηλής ενέργειας υπερήχων και τη χρήση υπερρευστοποιητή. Οι μηχανικές ιδιότητες διερευνήθηκαν μέσω πειραμάτων μηχανικής της θραύσης σε δοκίμια διαστάσεων 2x2x8 cm με προκατασκευασμένη εγκοπή. Η σημαντική συμβολή της προσθήκης των νανοϊνών καταδεικνύεται από την εντυπωσιακή αύξηση της αντοχής σε κάμψη κατά 95%, του μέτρου ελαστικότητας κατά 94%, και της ακαμψίας θραύσεως κατά 128.6%. Τέλος, η προσθήκη των νανοϊνών συνετέλεσε στην αύξηση του μήκους της ενεργού ρωγμής, κατά 46%, και κατ' επέκταση στη μείωση της ψαθυρότητας.

ABSTRACT: Mortar nanocomposites reinforced with well dispersed carbon nanofibers (CNFs) were fabricated and tested. Mechanical and fracture properties of the notched 2x2x8 cm mortars were investigated and compared with similarly processed reference mixes without the nano-reinforcement. The CNF modified mortars exhibit superior properties which are demonstrated by a significant improvement in flexural strength, 95%, Young's Modulus, 94% and fracture

¹ Υποψήφια Διδάκτορας, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, email: mfalara@civil.duth.gr

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

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

toughness 128.6%. Also, the addition of CNFs results in a 46% increase of material length, hence in a less brittle behavior of nanomodified mortars.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μακροχρόνια πρόκληση του σκυροδέματος αποτελεί ο ψαθυρός χαρακτήρας του. Τα υλικά με βάση το τσιμέντο, παρά την ικανότητα να παραλαμβάνουν υψηλές θλιπτικές τάσεις, παρουσιάζουν εγγενώς χαμηλή εφελκυστική αντοχή και ενέργεια παραμόρφωσης. Τις τελευταίες δεκαετίες, με την πρόοδο της νανοτεχνολογίας, παρουσιάζονται καινούργιες προοπτικές στην αντιμετώπιση των προβλημάτων αυτών με την εισαγωγή των ινών άνθρακα σε νανοκλίμακα (Carbon nanofibers, CNFs) ως υλικά ενίσχυσης.

Η καθαρότητα της δομής των CNFs σε συνδυασμό με τον προσανατολισμό των στρωμάτων γραφίτη κατά μήκος της ίνας, οδηγούν σε εξαιρετικά υψηλές τιμές των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Η εφελκυστική αντοχή και το μέτρο ελαστικότητας των νανοϊνών προσδιορίστηκε στα 3.34 GPa και 180 GPa, αντίστοιχα (Lawrence, J.G. et al., 2008, Ozkan, T. et al. 2010). Ο βασικός ρόλος των νανοϊνών άνθρακα είναι η αύξηση της παραμόρφωσης του υλικού κατά την αστοχία, που σχετίζεται με τις εφελκυστικές τάσεις, και ο περιορισμός της ρηγμάτωσης από το νανοεπίπεδο, με ταυτόχρονη αύξηση της αντοχής σε κάμψη, του μέτρου ελαστικότητας και της ακαμψίας θραύσεως των νανοσύνθετων υλικών.

Καθοριστικός παράγοντας για την εκμετάλλευση των εξαιρετικών τους ιδιοτήτων σε υλικά με πολύπλοκη και ανομοιογενή δομή και ψαθυρή συμπεριφορά, όπως τα τσιμεντοκονιάματα, είναι η ομοιόμορφη διασπορά τους. Τα τελευταία χρόνια, η ερευνητική ομάδα των Konsta-Gdoutos et al. (Konsta-Gdoutos et al., 2010, Metaxa et al., 2013) ανέπτυξε μία αποτελεσματική μέθοδο διασποράς των ινών άνθρακα σε νανοκλίμακα με την παρασκευή αιωρημάτων νερού/νανοϊνών υπό την εφαρμογή υψηλής ενέργειας υπερήχων και τη χρήση υπερρευστοποιητή. Η προσθήκη μικρής ποσότητας CNFs (0.025%-0.08% κ.β. τσιμέντου) οι οποίες έχουν υποστεί πλήρη διασπορά, οδήγησε σε εντυπωσιακές αυξήσεις της αντοχής σε κάμψη ($\approx 50\%$), του μέτρου ελαστικότητας, ($\approx 60\%$) και της ενέργειας παραμόρφωσης ($\approx 40\%$) ενισχυμένων με νανοϊνες τσιμεντοπολτών.

Τα τελευταία χρόνια αρκετές έρευνες έχουν επικεντρωθεί στον προσδιορισμό της αντοχής νανοενισχυμένων δοκιμίων τσιμεντοπολτού, εντούτοις η βιβλιογραφία στερείται πληροφοριών σχετικά με τον προσδιορισμό παραμέτρων θραύσης δοκιμίων τσιμεντοπολτού, τσιμεντοκονιάματος και σκυροδέματος ενισχυμένων με νανοσωλήνες ή νανοϊνες άνθρακα. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε μια μόνο βιβλιογραφία γίνεται αναφορά πειραματικού προσδιορισμού των παραμέτρων θραύσης δοκιμίων τσιμεντοκονιάματος και σκυροδέματος ενισχυμένων με νανοσωλήνες άνθρακα. Οι Stynoski et al. (Stynoski P. et al., 2014) μελέτησαν τις παραμέτρους θραύσης τσιμεντοκονιαμάτων ενισχυμένων με νανοσωλήνες άνθρακα και τη χρήση πυριτικής παιπάλης διεξάγοντας πειράματα μηχανικής της θραύσης σύμφωνα με το Μοντέλο Θραύσης Δύο Παραμέτρων (Two Parameter Fracture Model, TPFM) και παρατήρησαν ότι η προσθήκη νανοσωλήνων

άνθρακα προσδίδει μικρή αύξηση στην αντοχή σε κάμψη και την ικανότητα απορρόφησης της ενέργειας παραμόρφωσης σε ποσοστό 5-10%. Η ταυτόχρονη χρήση της πυριτικής παιπάλης και των νανοσωλήνων άνθρακα οδήγησε σε σημαντική αύξηση της ικανότητας απορρόφησης της ενέργειας παραμόρφωσης κατά 35%.

Πρόσφατα, οι Gdoutos et al. (Gdoutos, E.E. et al., 2016) και Danoglidis et al. (Danoglidis, P.A et al., 2016) μελέτησαν τις παραμέτρους θραύσης και την ενέργεια παραμόρφωσης σε κονιάματα ενισχυμένα με νανοσωλήνες άνθρακα. Τα αποτελέσματα κατέδειξαν τη σημαντική συμβολή των νανοσωλήνων στην ακαμψία θραύσεως, στο μέτρο ελαστικότητας και στον κρίσιμο ρυθμό απελευθέρωσης της ενέργειας στο άκρο της ρωγμής (Strain energy release rate). Επίσης, από την ανάλυση των διαγραμμάτων τάσεων-παραμορφώσεων αποδείχθηκε πως τα νανοτροποποιημένα κονιάματα παρουσίασαν αναβαθμισμένη ικανότητα απορρόφησης της ενέργειας παραμόρφωσης, αλλά και αύξηση του ορίου “πρώτης ρηγμάτωσης” (first crack strength and toughness) γνωστό και ως όριο αναλογίας.

Στόχος της εργασίας αυτής είναι ο προσδιορισμός των μηχανικών ιδιοτήτων και ιδιοτήτων θραύσης κονιαμάτων ενισχυμένων με νανοϊνες άνθρακα. Για το σκοπό αυτό διεξήχθησαν πειράματα μηχανικής της θραύσης σύμφωνα με (α) τη Γραμμική-Ελαστική Θεωρία Θραύσης (Linear Elastic Fracture Mechanics, LEFM) και (b) το Μοντέλο Θραύσης Δύο Παραμέτρων (Two Parameter Fracture Model, TPFM), σε δοκίμια διαστάσεων 2x2x8cm με προκατασκευασμένη εγκοπή 6 mm. Η προσθήκη των νανοϊνών άνθρακα σε ποσοστό 0.1 % κ.β. τσιμέντου οδήγησε σε εντυπωσιακή αύξηση της αντοχής σε κάμψη κατά 95%, του μέτρου ελαστικότητας κατά 94% και της ακαμψίας θραύσεως κατά 128.6%. Τέλος, υπολογίστηκε και το μήκος της ενεργού ρωγμής (Material length, Q). Η ποσότητα αυτή είναι ανάλογη με το μέγεθος της περιοχής αστοχίας περί του άκρου της ρωγμής (Fracture Process zone, FPZ) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το χαρακτηρισμό της ψαθυρότητας του υλικού. Η προσθήκη των νανοϊνών συνετέλεσε στην αύξηση του μήκους της ενεργού ρωγμής κατά 46% και κατ' επέκταση στη μείωση της ψαθυρότητας.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Υλικά

Για την παρασκευή των τροποποιημένων κονιαμάτων σε νανοκλίμακα χρησιμοποιήθηκε τσιμέντο Portland τύπου I και πρότυπη άμμος σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 196-1. Τα γεωμετρικά και φυσικά χαρακτηριστικά των νανοϊνών παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Η επιτυχής διασπορά των νανοϊνών άνθρακα σε υδατικά αιωρήματα νερού πραγματοποιήθηκε με την επιβολή υψηλής ενέργειας υπερήχων και την προσθήκη τασιενεργού ουσίας ως διαλύτη (υπερρευστοποιητής βασισμένος στην τεχνολογία πολυκαρβοξυλικών πολυμερών).

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά Νανοϊνών Άνθρακα, CNFs

Τύπος Ινών	Διάμετρος (nm)	Μήκος (μm)	Φαινόμενη Πυκνότητα (gr/cm ³)	Λόγος Διάστασης
Νανοϊνες Άνθρακα (CNFs)	100	50-20	0.016-0.048	1250

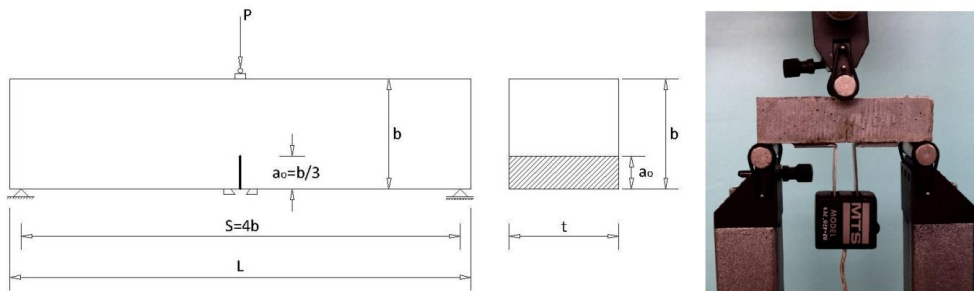
Παρασκευή μειγμάτων και δοκιμίων

Τα μείγματα παρασκευάστηκαν με λόγο νερού/τσιμέντο (w/c) ίσο με 0.485 και λόγο άμμου/τσιμέντο (s/c) ίσο με 2.75. Για την επίτευξη της πλήρους διασποράς των νανοϊνών σε υδατικά αιωρήματα ακολουθήθηκε η μέθοδος που αναπτύχθηκε από τους Hersam et al., 2009, και Shah et al., 2016, επιβάλλοντας στα υδατικά αιωρήματα νερού/CNF υψηλή ενέργεια υπερήχων της τάξεως των 1900 έως 2100 J/min με ταυτόχρονη χρήση υπερρευστοποιητή. Στη συνέχεια, παρασκευάστηκαν δοκίμια διαστάσεων 2x2x8cm με προκατασκευασμένη εγκοπή ύψους 6 mm σύμφωνα με τη μέθοδο RILEM (Lawrence, J.G. et al., 2008).

Κάμψη τριών σημείων σε δοκίμια με αρχική εγκοπή

Τα πειράματα μηχανικής της θραύσης πραγματοποιήθηκαν σε σερβοϋδραυλική μηχανή MTS κλειστού βρόχου με μέγιστο φορτίο 25 kN, σε δοκίμια ηλικίας 28 ημερών (μέσος όρος 3 δοκιμίων). Το μήκος μεταξύ των στηρίξεων της ιδιοσυσκευής κάμψης προσαρμόστηκε στα 75 mm. Η πειραματική διάταξη παρουσιάζεται στο Σχήμα 1. Η αντοχή σε κάμψη και το μέτρο ελαστικότητας προσδιορίστηκαν σύμφωνα με την Ελαστικής-Γραμμική Θεωρίας Θραύσης, Linear Elastic Fracture Mechanics, LEFM. Η επιβολή φορτίου πραγματοποιήθηκε υπό ελεγχόμενη παραμόρφωση του ανοίγματος των χειλέων της ρωγμής (Crack Mouth Opening Displacement, CMOD) με ρυθμό 0.008 mm/min. Τα δεδομένα του φορτίου (N) και του ανοίγματος των χειλέων της ρωγμής (mm) καταγράφονταν κατά την διάρκεια της δοκιμής.

Η ακαμψία θραύσεως και το μήκος της ενεργού ρωγμής προσδιορίστηκαν σύμφωνα με το μοντέλο δύο παραμέτρων, Two Parameter Fracture Model, TPFM. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε επιβολή μονοτονικής φόρτισης ελεγχόμενης μετατόπισης του ανοίγματος των χειλέων της ρωγμής, με ρυθμό 0.015 mm/min, έως τη μέγιστη τάση. Στη συνέχεια, στο 95% της μέγιστης τιμής φόρτισης, πραγματοποιείται μονοτονική αποφόρτιση με σταθερό ρυθμό 0.012 mm/min έως ότου τιμή του φορτίου να είναι ίση με μηδέν.



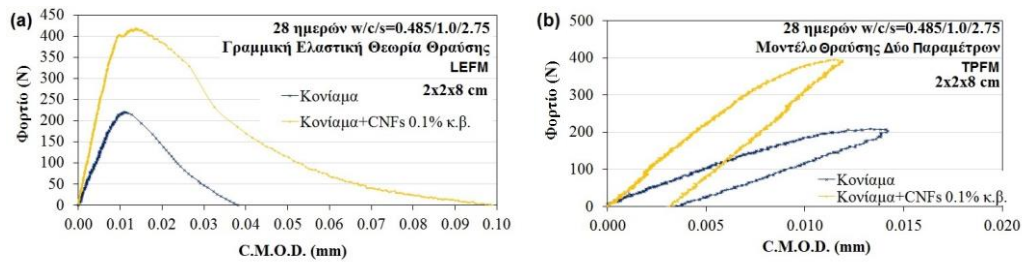
Σχήμα 1. Πειραματική διάταξη κάμψης τριών σημείων σε δοκίμια διαστάσεων 2x2x8 cm στα οποία εισήχθη αρχική ρωγμή μήκους 6 mm

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα της αντοχής σε κάμψη και του μέτρου ελαστικότητας των δοκιμίων 28 ημερών συμβατικού κονιάματος και κονιάματος ενισχυμένου με νανοϊνες άνθρακα σε περιεκτικότητα 0.1% κ.β. τσιμέντου παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του μείγματος αναφοράς με το νάνο-οπλισμένο κονίαμα παρατηρείται ότι η προσθήκη νανοϊνών προκαλεί αύξηση της αντοχής σε κάμψη και του μέτρου ελαστικότητας κατά 95% και 94%. Το δίκτυο των νανοϊνών άνθρακα προλαμβάνει ή και γεφυρώνει τις ρωγμές που δημιουργούνται στη νανοκλίμακα αφενός μεν, αφετέρου δε καθυστερεί τη διάδοσή τους στη μικρο- και κατ' επέκταση στη μακροκλίμακα. Διαγράμματα φορτίου-ανοίγματος των χειλέων της ρωγμής (C.M.O.D) δοκιμίων 28 ημερών συμβατικού και νάνο-οπλισμένου κονιάματος παρουσιάζονται στο σχήμα 2a. Κατά το αρχικό στάδιο της φόρτισης και μέχρι το σημείο του μέγιστου φορτίου, οι νανοϊνες παρέχουν στο υλικό την ικανότητα να παραλαμβάνει μεγαλύτερο φορτίο για το ίδιο άνοιγμα των χειλέων της ρωγμής. Αυτό σημαίνει ότι το καινούργιο υλικό είναι λιγότερα ενδοτικό που εκφράζεται και με την αύξηση του μέτρου ελαστικότητας.

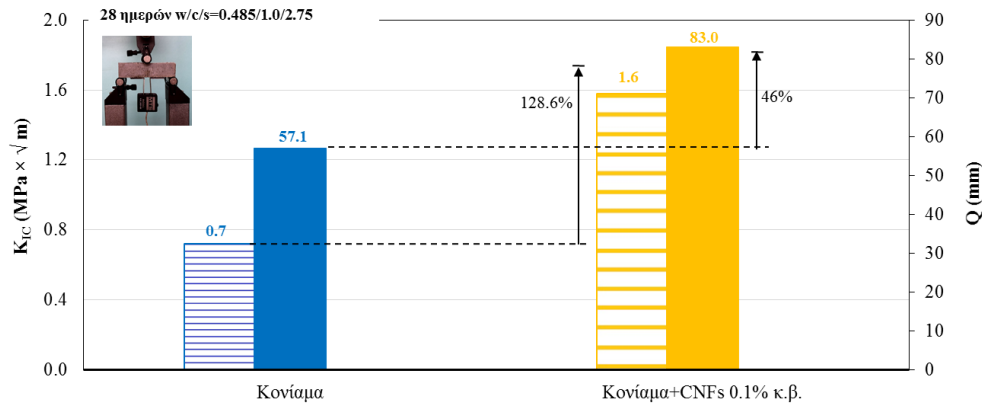
Πίνακας 2. Αποτελέσματα αντοχής σε κάμψη και σύγκριση τιμών μέτρου ελαστικότητας που υπολογίστηκαν από πειράματα μηχανικής της θραύσης

	Αντοχή σε Κάμψη (σ_i), MPa LEFM	Μέτρο Ελαστικότητας (E), GPa LEFM	Μέτρο Ελαστικότητας (E), GPa TPFM
Κονίαμα	5.9±1.1	14.3±0.25	14.6±0.28
Κονίαμα+CNFs 0.1% κ.β.	12.2±0.6	27.7±0.09	27.6±0.11

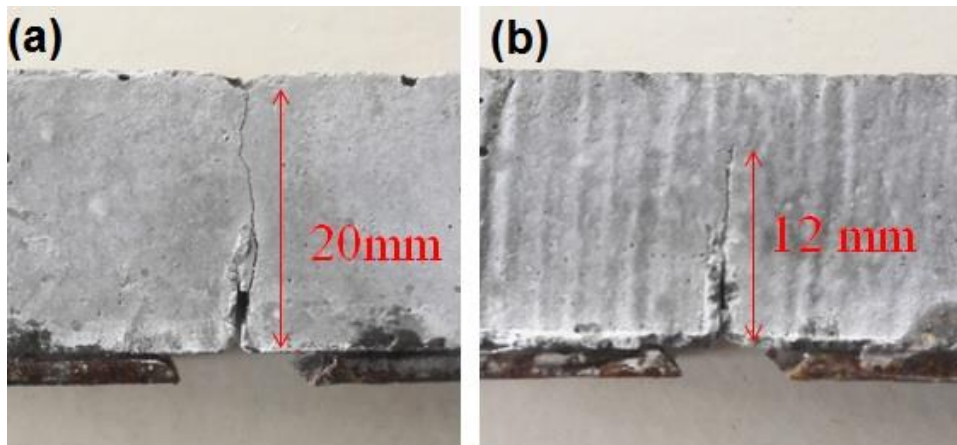


Σχήμα 2. Καμπύλη φορτίου-ανοίγματος των χειλέων της ρωγμής δοκιμίων συμβατικού κονιάματος και κονιάματος ενισχυμένου με νανοϊνες άνθρακα, ηλικίας 28 ημερών, από πειράματα μηχανικής της θραύσης σύμφωνα με (a) τη γραμμική θεωρία θραύσης και (b) το μοντέλο δύο παραμέτρων.

Η ακαμψία θραύσεως είναι η κρίσιμη τιμή του συντελεστή έντασης των τάσεων ενός υλικού, K_{IC} , και η πιο σημαντική παράμετρος για το χαρακτηρισμό της αντίστασης ενός υλικού σε ρηγμάτωση. Το διάγραμμα φορτίου-C.M.O.D. για έναν κύκλο φόρτισης-αποφόρτισης δοκιμίων ηλικίας 28 ημερών, κονιάματος και κονιάματος ενισχυμένου με νανοϊνες άνθρακα σε ποσοστό 0.1% κ.β. τιμέντου παρουσιάζεται στο Σχήμα 2b. Η προσθήκη νανοϊνών στη μήτρα κονιάματος οδήγησε σε αύξηση της ακαμψίας θραύσεως του νανοςύνθετου υλικού κατά 128.6% (Σχήμα 3). Η αύξηση αυτή οφείλεται στην αποτελεσματική γεφύρωση των ρωγμών στη νανοκλίμακα, οδηγώντας σε ελεγχόμενη διαδικασία συνένωσης και διάδοσής τους στη μικρο- και μακροκλίμακα (Σχήμα 4). Σε αυτό το σημείο, πρέπει να αναφερθεί ότι η ποιότητα και ο βαθμός της διασποράς είναι το κλειδί για την επιτυχή ενίσχυση του κονιάματος με τη χρήση νανοϊνών άνθρακα και την εντυπωσιακή βελτίωση τόσο της ακαμψίας θραύσεως όσο και του μέτρου ελαστικότητας. Σημειώνεται ότι οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας έτσι όπως προέκυψαν από τα διαγράμματα φορτίου-CMOD ακολουθώντας τις δύο διαφορετικές μεθόδους προσδιορισμού του μέτρου ελαστικότητας, Γραμμική Ελαστική Θεωρία Θραύσης (LEFM) και Μοντέλο Θραύσης Δύο Παραμέτρων, (TPFM) είναι σε πλήρη συμφωνία (Πίνακας 2).



Σχήμα 3. Ακαμψία θραύσεως και μήκος ενεργού ρωγμής δοκιμίων συμβατικού κονιάματος και κονιάματος 28 ημερών ενισχυμένου με νανοϊνες άνθρακα σε ποσοστό 0.1% κ.β. τσιμέντου.



Σχήμα 4. Δοκίμια (a) κονιάματος και (b) κονιάματος ενισχυμένου με νανοϊνες άνθρακα, μετά το πέρας του πειράματος μηχανικής της θραύσης, σύμφωνα με τη Γραμμική-Ελαστική Θεωρία Θραύσης, όπου φαίνεται το μήκος διάδοσης της αρχικής ρωγμής.

Τα αποτελέσματα του μήκους της ενεργού ρωγμής των δοκιμίων 28 ημερών κονιάματος με τη προσθήκη νανοϊνών άνθρακα παρουσιάζονται στο Σχήμα 3. Η προσθήκη των νανοϊνών στη μάζα κονιάματος οδήγησε σε αύξηση $\approx 46\%$ του μήκους της ενεργού ρωγμής, το οποίο υποδεικνύει σημαντική μείωση της ψαθυρότητας του υλικού. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα προηγούμενης έρευνας, σύμφωνα με τα οποία η προσθήκη νανοϊνών άνθρακα αυξάνει την ελαστική περιοχή του κονιάματος (αύξηση ορίου αναλογίας) με την αύξηση του σημείου “πρώτης ρηγμάτωσης” (first crack strength and toughness) (Danoglidis et al. 2016).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της ερευνητικής εργασίας πραγματοποιήθηκε μελέτη της μηχανικής συμπεριφοράς και παραμέτρων θραύσης νανοτροποποιημένων κονιαμάτων ενισχυμένων με νανοϊνες άνθρακα σε ποσοστό 0.1% κ.β. τσιμέντου. Η αποτελεσματική αλληλεπίδραση μεταξύ των νανοϊνών και της μήτρας κονιάματος καταδεικνύεται από την εντυπωσιακή αύξηση της αντοχής σε κάμψη κατά 95% και του μέτρου ελαστικότητας κατά 94%. Η επιτυχής νανοτροποποίηση του κονιάματος παρέχει τη δυνατότητα στο υλικό να παραλαμβάνει μεγαλύτερο φορτίο για την ίδια παραμόρφωση. Η ικανότητα αυτή του υλικού αποδίδεται στην αποτελεσματική γεφύρωση των ρωγμών στη νανο-κλίμακα, η οποία οδηγεί σε μια ελεγχόμενη διαδικασία συνένωσης και διάδοσης τους στη μικρο- και μακρο-κλίμακα, και ως εκ τούτου σε σημαντική βελτίωση της αντίστασης σε ρηγμάτωση, ακαμψία θραύσεως (130%). Τέλος, η προσθήκη των νανοϊνών οδήγησε σε αύξηση του μήκους της ενεργού ρωγμής κατά 46%, το οποίο υποδεικνύει σημαντική μείωση της ψαθυρότητας του υλικού.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς ευχαριστούν θερμά τις εταιρείες TITAN A.E. και Sika Hellas ABEE για την παραχώρηση τσιμέντου/άμμου και υπερρευστοποιητή, αντίστοιχα.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

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”. *Con Build Mater*, Vol. 120 (2016) 265–274

Gdoutos, E.E, Konsta-Gdoutos, M.S., Danoglidis, P.A.& Shah, S.P., “Advanced cement based nanocomposites reinforced with MWCNTs and CNFs”. *Front Struct Civ Eng*, Vol. 10 No.2 (2016) 142-149

Gdoutos, E.E.”Fracture Mechanics: An introduction”, New York, Springer, Vol. .123 (2006)

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”, U. S. Patent, US8,865,107(B2)- (2014)

Jenq Y., Shah S., “Two parameter fracture model for concrete”. *Journal of Engineering mechanics*, Vol. 111, No. 4 (1985) 1227-1241

Konsta-Gdoutos, M.S., Metaxa, Z.S & Shah S.P., “Highly dispersed carbon nanotubes reinforced cement based materials”. *Cem. Concr. Res.*, 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”. *Cem. Concr. Compos.*, Vol.32 No.2 (2010) 110-115

Lawrence, J.G., Berhan, L.M, & Nadarajah, A., “Structural transformation of vapor grown carbon nanofibers studied by HRTEM”. *J. Nanopart. Res.*, Vol.10 (2008) 1155-1167

Lawrence, J.G., Berhan, L.M, & Nadarajah, A., “Elastic properties and morphology of individual carbon nanofibers”. *ACS Nano*, Vol.2 (2008) 1230–6

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 nanofibers cementitious composites: Effect of debulking procedure on dispersion and reinforcing efficiency”. *Cem Concr. Compos.*, Vol. 36 (2013) 25–32

Ozkan. T., Naraghi, M. & Chasiotis, I., “Mechanical properties of vapor grown carbon Nanofibers”. *Carbon*, Vol.48 (2010) 239–44.

Shah, S.P, Swartz, S.E.& Ouyang,C., “Fracture mechanics of concrete: application of fracture mechanics to concrete, rock and other quasi-brittle materials”. *John Wiley and Sons*, New York 1995.

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

Stynoski P, Mondal P. & Marsh Ch., “Effects of silica additives on fracture properties of carbon nanotube and carbon fiber reinforced Portland cement mortar”. *Cem Concr Comp.*, Vol. 55 (2014) 232–40