

Σύνθεση δοκιμίων τσιμεντοκονιάματος ενισχυμένων με CNTs :
μελέτη των μηχανικών, ηλεκτρικών/πιεζοηλεκτρικών τους
ιδιοτήτων

Preparation of mortar specimens reinforced with carbon
nanotubes: evaluation of mechanical integrity.
electric/piezoelectric properties of the composites

Ευαγγελία ΚΑΡΑΞΗ¹, Ιωάννης Α. ΚΑΡΤΣΩΝΑΚΗΣ², Ειρήνη
ΚΑΝΕΛΛΟΠΟΥΛΟΥ³, Άννα ΚΑΡΑΤΖΑ⁴, Ευαγγελία ΚΟΝΤΟΥ⁵,
Κωνσταντίνος Α. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ^{6,*}

*Λέξεις κλειδιά: CNTs, αντίσταση, αισθητήρες, παρακολούθηση της υγείας των
κατασκευών, πιεζοαντίσταση*

*Key words: carbon nanotubes, resistance, sensors, structural health monitoring,
piezoresistivity*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Τα δείγματα τσιμεντοκονιαμάτων ενισχυμένων με πρόσθετα συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν ως προς τη συμπεριφορά διάβρωσης, τη μηχανική ακεραιότητα και τις ιδιότητες αυτό-διάγνωσης (self-sensing). Τα πρισματικά δείγματα δοκιμής μεγέθους 40 mm x 40 mm x 160 mm κατασκευάστηκαν σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-1. Αυτά τα δείγματα χυτεύθηκαν από μια παρτίδα τσιμεντοκονιάματος που περιείχε ένα μέρος μάζας τσιμέντου και τρία μέρη μάζας τυποποιημένης άμμου με αναλογία νερού-τσιμέντου 0,50. Επιπλέον, CNTs (CNTs) ενσωματώθηκαν στο προαναφερθέν μίγμα ως πρόσθετα σε διάφορες συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0,02 έως 0,5 (ως προς τη μάζα τσιμέντου). Το τσιμεντοκονίαμα παρασκευάστηκε με μηχανική ανάμιξη σε ένα καλούπι από τεφλόν και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη συσκευή συμπίκνωσης με κρούση. Τα δείγματα παρέμειναν στο καλούπι για 24 ώρες και έπειτα τα δείγματα που απομονώθηκαν αποθηκεύτηκαν υπό νερό για 28 ημέρες. Η μορφολογία των τσιμεντοκονιαμάτων καθώς και τα πρόσθετα διερευνήθηκαν μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Η ειδική αντίσταση των σύνθετων υλικών αξιολογήθηκε μέσω της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης (EIS) ως συνάρτηση της συγκέντρωσης CNTs. Η μηχανική ακεραιότητα διερευνήθηκε όσον αφορά την αντοχή στην κάμψη και τη θλίψη. Τα αποτελέσματα αποκαλύπτουν ότι η αντίσταση των παραγόμενων δειγμάτων μειώνεται καθώς η συγκέντρωση CNTs αυξάνεται μέχρι το βέλτιστο ποσοστό βάρους.

ABSTRACT: Mortar specimens reinforced with additives were synthesised and characterized with respect to their corrosion behaviour, mechanical integrity and self-sensing properties. Prismatic test samples 40 mm x 40 mm x 160 mm in size were fabricated according to the EN 196-1 standard. These specimens were cast from a batch of mortar containing one part by mass of cement and three parts by mass of standard sand with a water-cement ratio of 0.50. Moreover, carbon nanotubes (CNTs) were incorporated into the aforementioned mixture as nanoadditives in several concentrations varying from 0.02 to 0.5 (by mass of cement). The

mortar was prepared by mechanical mixing and was compacted in a teflon mould using a jolting apparatus. The specimens in the mould were stored in a moist atmosphere for 24 h and then the demoulded specimens were stored under water for 28 days. The morphology of the mortars as well as the additives was investigated via scanning electron microscopy. The resistivity of the composites was evaluated through Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) as a function of the CNTs concentration. The mechanical integrity was investigated in terms of flexural and compressive strength. The results reveal that the resistance of produced specimens decreases as the CNTs concentration (bmc) increases until an optimum weight percentage.

¹ Μηχανικός Μεταλλείων Μεταλλουργός, Υπ. Διδάκτορας, Εργαστήριο Προηγμένων, Σύνθετων, Νάνο Υλικών και Νανοτεχνολογίας, RNanolab, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, email: dcar@chemeng.ntua.gr

² Μεταδιδακτορικός Ερευνητής, Εργαστήριο Προηγμένων, Σύνθετων, Νάνο Υλικών και Νανοτεχνολογίας, RNanolab, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, e-mail: ikartso@chemeng.ntua.gr

³ Χημικός MSc, Υπ. Διδάκτορας, Εργαστήριο Προηγμένων, Σύνθετων, Νάνο Υλικών και Νανοτεχνολογίας, RNanolab, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, email: ikan@chemeng.ntua.gr

⁴ Μηχανικός Υλικών, Εργαστήριο Προηγμένων, Σύνθετων, Νάνο Υλικών και Νανοτεχνολογίας, RNanolab, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, email: ankaratz90@gmail.com

⁵ Καθηγήτρια, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, Τομέας Μηχανικής, email: ekontou@central.ntua.gr

⁶ Καθηγητής, Εργαστήριο Προηγμένων, Σύνθετων, Νάνο Υλικών και Νανοτεχνολογίας, RNanolab, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, email: charitids@chemeng.ntua.gr

* corresponding author: Tel.: +302107724046; e-mail address: charitidis@chemeng.ntua.gr

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι δομές σκυροδέματος είναι οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες στον τομέα των κατασκευών, διότι είναι το πιο οικονομικό, βιώσιμο και ανθεκτικό υλικό. Ωστόσο, κυρίως λόγω της διάβρωσης, που είναι ο κύριος μηχανισμός φθοράς στα υλικά από σκυρόδεμα, ειδικά όταν εκτίθενται σε επιθετικά περιβάλλοντα, οι δομές αυτές τελικά αστοχούν. Εκτός από τα αυξημένα προβλήματα ασφάλειας, η συντήρηση και η επισκευή τους συνδέονται με το αυξημένο κόστος, περιορίζοντας τις αρχικές προσδοκίες για τη διάρκεια ζωής τους. Ως εκ τούτου, θα πρέπει να διερευνηθούν εναλλακτικές λύσεις και ιδανικά έξυπνα υλικά μηχανικής για την αντιμετώπιση αυτού του ζητήματος. Η ανάπτυξη εγγενώς αυτοαναισθητοποιημένου σκυροδέματος αποτελεί μια έξυπνη προσέγγιση ως εργαλείο αξιολόγησης της κατάστασης που βασίζεται στις δυνατότητες αυτό-ανίχνευσης των παραδοσιακών υλικών με βάση το τιμέντο .

Αυτό το ευαίσθητο στην πίεση σκυρόδεμα κατασκευάζεται μέσω της ενσωμάτωσης λειτουργικών πληρωτικών μέσων όπως ίνες άνθρακα, CNTs, νανοΐνες άνθρακα ή γραφένιο που σχηματίζουν ένα αγώγιμο δίκτυο εντός της μήτρας. Η ηλεκτρική αντίσταση του σύνθετου υλικού αλλάζει υπό στατικές ή δυναμικές συνθήκες επειδή το αγώγιμο δίκτυο παραμορφώνεται λόγω του σχηματισμού ρωγμών και άλλων ελαττωμάτων. Μέσω της συνεχούς μέτρησης και αξιολόγησης των αλλαγών στις τιμές ηλεκτρικής αντίστασης, η ίδια η κατασκευή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αισθητήρας για την παρακολούθηση και εκτίμηση της δομικής της υγείας ή ως ανιχνευτής κυκλοφορίας, χωρίς να επιβάλλεται η χρήση εξωτερικών ανιχνευτικών συσκευών (Baoguo Han, Ding, & Yu, 2015; B. Han, Yu, & Kwon, 2009).

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης CNTs σε εύρος περιεκτικότητας σε μήτρες τιμέντου στις μηχανικές, ηλεκτρικές και πιεζοηλεκτρικές ιδιότητές του. Σκοπός ήταν η εύρεση του βέλτιστου ποσοστού των νανοδομών αυτών για την ανάπτυξη ενισχυμένων συνθέτων με ιδιότητες ανίχνευσης των αναπτυσσόμενων τάσεων στις κατασκευές καθώς και της συνολικής κατάστασής τους ώστε να προβλέπονται τυχόν αστοχίες και να επισπεύδονται διεργασίες επισκευής τους.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υλικά

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε τιμέντο τύπου CEM I 42,5R (LAFARGE) και CNTs οι οποίοι συντέθηκαν στην Ερευνητική Μονάδα Προηγμένων, Σύνθετων, Νανοϋλικών και Νανοτεχνολογίας μέσω της θερμικής χημικής εναπόθεσης από ατμό. Για τη σύνθεση του καταλύτη, των CNTs καθώς και την χημική τροποποίηση αυτών, χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια: νιτρικός σίδηρος ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar), Zeolite Y, ammonium (Alfa Aesar), ακετυλένιο και άζωτο (βιομηχανικής καθαρότητας) καθώς και υποστρώματα πυριτίου (silicon wafers), νιτρικό οξύ (65% v/v, HNO_3), θειικό οξύ (96% v/v, H_2SO_4).

Σύνθεση και χαρακτηρισμός CNTs

Το πρώτο στάδιο της σύνθεσης CNTs σχετίζεται με την επιλογή και σύνθεση των καταλυτικών σωματιδίων, παράγοντας που επηρεάζει σημαντικά την μορφολογία, ποιότητα και ποσότητα του τελικού προϊόντος. Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε η σύνθεση καταλύτη Fe/zeolite με περιεκτικότητα 20% wt. σε Fe με τη μέθοδο της υγρής εμπότισης (wet impregnation method). Αρχικά, ο νιτρικός σίδηρος διαλύθηκε σε ποσότητα αιθανόλης με τη βοήθεια υπερήχων. Στη συνέχεια, στο διάλυμα προστέθηκε ποσότητα ζεολίθου ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 925 m²/g) ως υπόστρωμα. Το τελικό μείγμα αφέθηκε στους υπερήχους για 10 λεπτά και ακολούθησε ανάδευσή του με παράλληλη αύξηση της θερμοκρασίας έως ότου η μεγαλύτερη ποσότητα του διαλύτη να εξατμιστεί. Το προϊόν τοποθετήθηκε στον φούρνο στους 120 °C για 4h και τέλος ακολούθησε έψηση στους 800 °C για 1h σε αδρανή ατμόσφαιρα. Η σύνθεση των νανοδομών άνθρακα πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της χημικής απόθεσης ατμών (Chemical Vapour Deposition – CVD). Ο αντιδραστήρας αποτελείται από έναν οριζόντιο σωλήνα χαλαζία (quartz tube), μήκους 1 m και εσωτερικής διαμέτρου 36 cm, ο οποίος είναι τοποθετημένος σε κυλινδρικό φούρνο τριών ζωνών. Ως πηγή άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ακετυλένιο (C_2H_2) και ως καταλύτης σίδηρος (Fe) υποστηριγμένος σε διάφορους φορείς (Al_2O_3 , ζεόλιθος). Τα καταλυτικά σωματίδια τοποθετήθηκαν πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου στο κέντρο του φούρνου. Αρχικά, παροχή αδρανούς αερίου (N_2) διέρχεται διαμέσου του σωλήνα χαλαζία, με σκοπό τη δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας και ο φούρνος θερμαίνεται στην επιθυμητή θερμοκρασία (700-800 °C). Εν συνεχεία, η ροή του αερίου αζώτου αντικαταστάθηκε με μείγμα $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2$ και η σύνθεση διήρκεσε 4h. Μετά το πέρας της αντίδρασης, το σύστημα αφέθηκε μέχρις ότου φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας, ώστε να συλλεχθεί το τελικό παραγόμενο προϊόν.



Σχήμα 1. Πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη θερμική χημική εναπόθεση ατμών (TCVD) υδρογονανθράκων προς παραγωγή CNTs

Σε κάθε μέθοδο παρασκευής, το τελικό προϊόν περιέχει πάντοτε έναν αριθμό ακαθαρσιών (γραφίτη, άμορφο άνθρακα, φυλλερένια και σωματίδια σιδήρου που προέρχονται από τα καταλυτικά σωματίδια). Αυτές οι ακαθαρσίες μπορεί να παρεμβαίνουν και να επιβαρύνουν τις επιθυμητές τελικές ιδιότητες του υλικού, οπότε η διαδικασία καθαρισμού είναι μία από τις πιο θεμελιώδεις προκλήσεις στην

παραγωγή υλικών με βάση τον άνθρακα.

Η διαδικασία καθαρισμού που αναπτύχθηκε και ακολουθήθηκε σχετίζεται με τη φύση του καταλύτη:

1. Καύση (400 °C): απομάκρυνση του άμορφου άνθρακα
2. Επεξεργασία με NaOH: αφαίρεση του υποστηρίγματος του καταλύτη (ζεόλιθος)
3. Επεξεργασία με HCl: αφαίρεση μεταλλικών καταλυτικών σωματιδίων
4. Πλύσιμο με απεσταγμένο νερό.

Καθοριστικής σημασίας πειραματική διαδικασία αποτελεί και η τροποποίηση της επιφάνειας των CNTs με οξυγονούχες ομάδες (-COOH, C=O, C-O, -OH). Χρησιμοποιήθηκε ένα μίγμα οξέων HNO₃: H₂SO₄ (1:3 v/v) στο οποίο προστέθηκε ποσότητα των CNTs. Το μίγμα CNTs/οξέων αναδεύτηκε για 5 ώρες σε θερμοκρασία 80 °C. Η κατεργασία ακολουθήθηκε από εξουδετέρωση με διάλυμα νερού NaOH έως ότου ουδετεροποιηθεί το pH. Ακολούθησε διήθηση του εναιωρήματος και το προϊόν συλλέχθηκε στην επιφάνεια του ηθμού, πλύθηκε με απεσταγμένο νερό, στη συνέχεια με αιθανόλη και ακετόνη και ξηράθηκε σε φούρνο. Όλα τα παραπάνω αναφερθέντα στάδια έχουν ως στόχο την ενεργοποίηση της επιφάνειας των CNTs για την ενίσχυση των υδρόφιλων ιδιοτήτων τους, της και της διασποράς τους σε μίγματα με βάση το νερό.

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι οι επιφανειακές πλούσιες σε οξυγόνο ομάδες ενισχύουν το σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των ενυδατωμένων κρυσταλλικών φάσεων των τσιμεντοκονιαμάτων (ασβεστίου-πυριτίου) και των CNTs ενώ προωθούν τη διασύνδεση μήτρας-ενισχυτικού μέσου (Li, Wang, & Zhao, 2007). Το τελικό προϊόν εξετάστηκε μορφολογικά μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Hitachi T3030) σε συνδυασμό με Φασματοσκοπία Διασπειρόμενης Ενέργειας Ακτίνων X (EDS) για την ανάλυση της χημικής σύστασης των δειγμάτων. Πραγματοποιήθηκε μελέτη υπό ατμόσφαιρα αέρα και αδρανούς αερίου αζώτου μέσω Θερμοβαρυστρικής ανάλυσης (NETZSCH STA Jupiter F5) με σκοπό τον προσδιορισμό των επιφανειακών ομάδων μετά την τροποποίηση των δομών καθώς και τη μελέτη της θερμικής τους σταθερότητας, αντίστοιχα. Η μέθοδος Φασματοσκοπίας υπερύθρου (Agilent Cary 630) χρησιμοποιήθηκε προς εξακρίβωση της επιτυχίας της επιφανειακής ενεργοποίησης των CNTs, όπως και η μέθοδος Φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων (PHI 5000 Versa probe). Τέλος, προετοιμάστηκε εναιώρημα CNTs σε νερό με περιεκτικότητα 0,5% κ.β. το οποίο αφέθηκε σε ηρεμία και εξεταζόταν ανά τακτά χρονικά ως προς τη σταθερότητά του.

Προετοιμασία των σύνθετων δοκιμών και χαρακτηρισμός

Για την παρασκευή και την αξιολόγηση των μηχανικών ιδιοτήτων των σύνθετων δοκιμών τσιμεντοκονιάματος ενισχυμένων με CNTs, ακολουθήθηκε το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 196. Η περιεκτικότητα των CNTs καθορίστηκε ίση με 0,02, 0,05, 0,1, 0,2 και 0,5% ως προς τη μάζα του τσιμέντου και ο λόγος νερό/τσιμέντο ίσος με 0,5. Χρησιμοποιήθηκε χαλαζιακή άμμος CEN standard sand.

Παρασκευάστηκαν 3 δοκίμια για κάθε μία από τις επιλεγμένες συγκεντρώσεις. Η ανάμιξη έγινε ως εξής: αρχικά η εκάστοτε ποσότητα CNTs ζυγίζεται και προστίθεται

στην προκαθορισμένη ποσότητα νερού. Το μείγμα αφήνεται για 1 ώρα σε λουτρό υπερήχων σε θερμοκρασία δωματίου ενώ στη συνέχεια προστίθεται στην ποσότητα τσιμέντου και άμμου που έχουν προ-ζυγισθεί και προστεθεί στο μίξερ. Κατασκευάστηκε καλούπι από τεφλόν για την εύκολη αφαίρεση των δοκιμίων, διαστάσεων 4 x 4 x 16 cm (κατά το πρότυπο EN 196). Η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των σύνθετων δοκιμίων έγινε μετά από το πέρας των 28 ημερών ενυδάτωσής τους. Η δοκιμή κάμψης πραγματοποιήθηκε σε συσκευή θλίψης-εφελκυσμού Instron 1121 με μέγιστη εφελκυστική ή θλιπτική αξονική δύναμη έως 10 kN, αφού συνδέθηκε κατάλληλη κεφαλή και βάση για τη δοκιμή κάμψης 3 σημείων. Η δοκιμή θλίψης των δοκιμίων που προέκυψαν από τη δοκιμή κάμψης πραγματοποιήθηκε σε υδραυλική συσκευή. Εν συνεχεία υπολογίστηκαν οι τιμές της αντοχής σε κάμψη και θλίψη σύμφωνα με τις παρακάτω εξισώσεις:

$$R_f = \frac{1,5 \times F_f \times l}{b^3} \quad (1)$$

όπου:

R_f : η αντοχή σε κάμψη (N/mm^2)

F_f : το επιβαλλόμενο φορτίο (N)

l : η απόσταση μεταξύ των δύο στηριγμάτων (mm)

b : το μήκος της πλευράς της τετραγωνικής διατομής (mm)

Η αντοχή σε θλίψη δίνεται από τον τύπο:

$$R_c = \frac{F_c}{A_c} \quad (2)$$

όπου:

R_c : η θλιπτική αντοχή (N/mm^2)

F_c : το μέγιστο φορτίο (N)

A_c : το εμβαδόν του δοκιμίου που έρχεται σε επαφή με την πλάκα φόρτισης (mm^2).

Με τον ίδιο τρόπο παρασκευάστηκαν επιπλέον δοκίμια για τη μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης των CNTs στις ηλεκτρικές και πιεζοηλεκτρικές ιδιότητές τους. Ως μέθοδος χαρακτηρισμού επιλέχθηκε η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης και η χρήση της μονοαξονικής μεθόδου μέτρησης, κάνοντας χρήση ενός ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη συνδεδεμένο με έναν αναλυτή απόκρισης συχνότητας (FRA/Versastat 3, PAR AMETEK) χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρόδια φύλλα χαλκού. Για να εξασφαλιστεί η καλή επαφή μεταξύ δοκιμίου-ηλεκτροδίου ενδιάμεσα τοποθετήθηκε βρεγμένος σπόγγος. Η ανάλυση των γραφημάτων, ο σχεδιασμός των ισοδύναμων κυκλωμάτων και ο υπολογισμός της αντίστασης μήτρας-CNTs έγινε με τη χρήση του λογισμικού ZView.

Οι πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες και η ικανότητα ανίχνευσης των συνθέτων με βάση το τσιμέντο ερευνήθηκαν υπό την επίδραση κυκλικού θλιπτικού φορτίου μέχρι 2 kN, καθώς το φορτίο πρέπει να είναι εντός της ελαστικής περιοχής σε κάθε δείγμα και κάθε κύκλος φόρτωσης-αποφόρτισης είχε διάρκεια περίπου 120 s. Οι τιμές έντασης φορτίου, τάσης και ρεύματος καταγράφονταν κάθε 1 δευτερόλεπτο, με την πειραματική διαδικασία να διαρκεί 600-800 s για κάθε δείγμα. Για τη μέτρηση της σχετικής επιμήκυνσης χρησιμοποιήθηκε το λέιζερ του επιμηκυνσιόμετρου, ενώ κατάλληλος εξοπλισμός ήταν απαραίτητος για την εφαρμογή ηλεκτρικού ερεθίσματος (σταθερή ηλεκτρική τάση ή ένταση) και μέτρηση αντίστασης. Όλες οι μετρήσεις καταγράφονταν με τη βοήθεια ηλεκτρονικών υπολογιστών σε ηλεκτρονικά αρχεία για τη μετέπειτα επεξεργασία τους.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

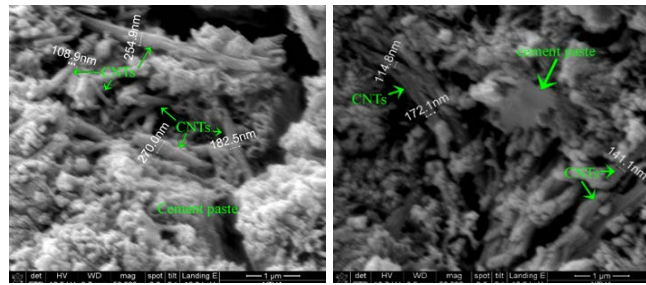
Οι συντιθέμενοι CNTs μελετήθηκαν πριν την ενσωμάτωσή τους στη μήτρα από τσιμέντο ως προς τη μορφολογία, χημική σύσταση και καθαρότητα και επιπλέον ως προς την επιτυχία της διεργασίας επιφανειακής τους ενεργοποίησης. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μεθόδους χαρακτηρισμού παρουσιάζονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1).

Πίνακας 1. Ιδιότητες των CNTs που χρησιμοποιήθηκαν ως μέσο ενίσχυσης στα δοκίμια τσιμέντου.

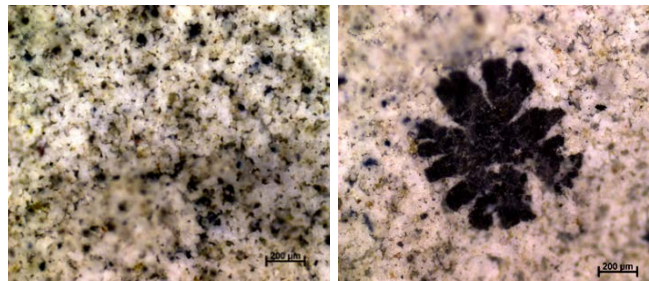
Δείγμα	Διάμετρος	Μήκος	Ποσοστό επιφανειακών οξυγονούχων ομάδων (%at)	Θερμική σταθερότητα	Χρονική σταθερότητα αιωρήματος στο νερό
CNT	20-40 nm	>1μm	>13%	>600 °C	>6μήνες

Οι εικόνες SEM της διατομής των συνθέτων (cross-section) μετά την κρυογονική θραύση τους αποκαλύπτουν την επιτυχή διασπορά των τροποποιημένων CNTs στη μήτρα του τσιμέντου, ενώ παρατηρείται και επικάλυψή τους με προϊόντα ενυδάτωσης που δικαιολογούν την αύξηση των μετρούμενων διαμέτρων τους (Σχήμα 1). Τα αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν και από τις εικόνες οπτικής μικροσκοπίας, όπου αποκαλύφθηκαν περιοχές ομοιογενούς κατανομής των προσθέτων αλλά και κάποιες περιοχές με εμφανή συσσωματώματα αυτών (Σχήμα 2).

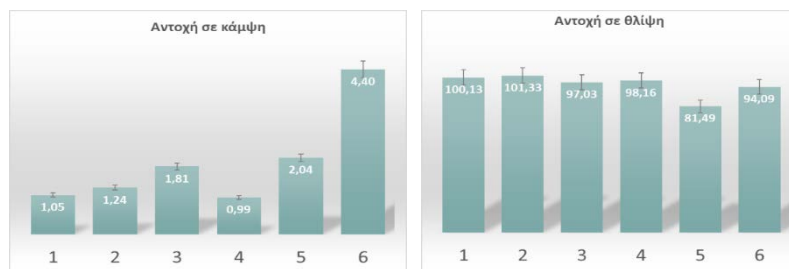
Η ενσωμάτωση CNTs επέφερε θετικές επιπτώσεις στην καμπτική αντοχή των δοκιμίων ενώ η θλιπτική αντοχή δεν επηρεάστηκε σημαντικά (Σχήμα 3).



Σχήμα 1. Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) των συνθέτων με περιεκτικότητα 0.5% σε CNTs (ως προς τη μάζα του τσιμέντου).

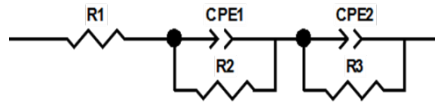


Σχήμα 2. Φωτογραφίες οπτικής μικροσκοπίας των συνθέτων με περιεκτικότητα 0.5% σε CNTs (ως προς τη μάζα του τσιμέντου).



Σχήμα 3. Αποτελέσματα μηχανικών δοκιμών βασισμένων στο τσιμέντο και ενισχυμένων με CNTs: 1. Δοκίμιο αναφορά, 2. 0,02%, 3. 0,05%, 4. 0,1%, 5. 0,2%, 6. 0,5% (ως προς τη μάζα του τσιμέντου).

Από τη μελέτη της ηλεκτρικής αντίστασης μήτρας-CNTs προέκυψαν γραφήματα της εμπέδησής τους ως απόκριση στο εξωτερικά εφαρμοζόμενο ερέθισμα, τα οποία προσομοιώθηκαν με ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα από όπου προέκυψε ο υπολογισμός της αντίστασης του συνθέτου, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 4**. Σημειώνεται ότι, η μη ιδανική συμπεριφορά πυκνωτή που εμφάνισαν τα δοκίμια, προσομοιώθηκε με «Στοιχείο Σταθερής Φάσης» (constant phase element, CPE).



Σχήμα 2. Προτεινόμενο ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα για την για την ανάλυση των αποτελεσμάτων EIS.

Το προτεινόμενο ηλεκτροχημικό μοντέλο χρησιμοποιείται για να προσομοιώσει τα φάσματα της σύνθετης αντίστασης στην παράμετρο του μοντέλου R2 που υποδηλώνει την αντίσταση της διαδικασίας μεταφοράς φορτίου στην επιφάνεια των CNTs σε μήτρα τσιμέντου.

Τα προσαρμοσμένα αποτελέσματα των τιμών R2 παρατίθενται παρακάτω. Ο Πίνακας 3 δείχνει ότι η τιμή του R2 μειώνεται με την προσθήκη CNTs. Με την αύξηση του ποσοστού CNTs περιορίζεται αποτελεσματικά το άνοιγμα των ρωγμών λόγω της δράσης της γέφυρας (bridging effect) (Siddique & Mehta, 2014), η οποία αντιστοιχεί στα αποτελέσματα της ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης. Ως βέλτιστη συγκέντρωση επιλέχθηκε η 0,1% ως προς τη μάζα του τσιμέντου.

Πίνακας 3. Τιμές ηλεκτρικής αντίστασης μήτρας-CNTs προσδιορισμένες μέσω της φασματοσκοπίας σύνθετης ηλεκτροχημικής εμπέδησης.

Δείγμα	R2 (Ω)*
αναφορά	6698
0,02%	5089
0,05%	4048
0,1%	3337
0,2%	3457
0,5%	3641

* όπως προσδιορίστηκε ως μέσος όρος τριών δοκιμίων

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την κυκλική φόρτιση των δοκιμίων αποκτήθηκαν συναρτήσει των κύκλων φόρτωσης-εκφόρτισης που εκτελούνται και την αντίστοιχη αλλαγή στην ειδική αντίσταση.

Η θλιπτική φόρτιση προκαλεί τη συμπίεση του αγώγιμου δικτύου και την μείωση των αποστάσεων μεταξύ των CNTs, έτσι βελτίωση του δικτύου εντός των δοκιμίων. Η έναρξη των νέων ρωγμών οδηγεί σε καταστροφή και αναδόμηση του δικτύου, καθώς η επέκτασή τους προκαλεί και την καταστροφή του αγώγιμου δικτύου. Συνεπώς, παρατηρήθηκε ότι η ειδική αντίσταση μειώνεται κατά τη φόρτιση στην ελαστική περιοχή, όπου οι ρωγμές κλείνουν και αυξάνεται κατά την εκφόρτιση του δείγματος, όπου οι ρωγμές ανοίγουν (Baoguo Han et al., 2015; Konsta-Gdoutos & Aza, 2014). Η μέση μεταβολή της ειδικής αντίστασης ήταν υψηλότερη για τα σύνθετα υλικά με

περιεκτικότητες σε CNTs από 0,1 - 0,5% κατά βάρος. Μία αυξημένη αλλαγή στην ειδική αντίσταση δείχνει ότι η απόκριση κατά την εφαρμογή κυκλικής θλιπτικής φόρτισης είναι πιο έντονη. Επομένως, το δείγμα είναι πιο ευαίσθητο στην αναγνώριση της αλλαγής στην εφαρμοζόμενη τάση και την προκαλούμενη μηχανική παραμόρφωση, και γενικά μπορεί να θεωρηθεί ως ένας επιτυχημένος πιεζοηλεκτρικός αισθητήρας.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία ερευνήθηκαν η αντίσταση και η πιεζοηλεκτρική ευαισθησία του τσιμέντου ενισχυμένου με CNTs καθώς και η επίδραση των εγκλεισμάτων στη μηχανική αντοχή των δοκιμίων.

Από τις μηχανικές δοκιμές προέκυψε ότι η αντοχή σε κάμψη μπορεί να ενισχυθεί έως και 4 φορές με τη χρήση CNTs σε συγκέντρωση 0,5% ως προς τη μάζα του τσιμέντου) σε σύγκριση με το δοκίμιο αναφοράς. Η θλιπτική αντοχή των δοκιμίων παρέμεινε ανεπηρέαστη.

Αποδείχθηκε ότι η προσθήκη CNTs προκαλεί μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης με τα νανοσύνθετα που περιέχουν 0,1-0,5% κ.β. CNTs αποδίδοντας καλύτερες ηλεκτρικές ιδιότητες. Τελικά, μετρήσεις αγωγιμότητας υπό συνθήκες κυκλικού θλιπτικού φορτίου διδασκαλία στις πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες επιλεγμένων νανοσύνθετων υλικών. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν ότι τα νανοσύνθετα ενισχυμένα με 0,1-0,5% κατά βάρος CNTs εμφάνισαν μία αυξημένη μεταβολή στην ειδική αντίσταση, η οποία είναι ενδεικτική της ενισχυμένης ευαισθησίας του υλικού στην ανίχνευση τάσεων.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ



Τα αποτελέσματα αυτά αποτελούν μέρος ενός έργου που έχει χρηματοδοτηθεί από το πρόγραμμα έρευνας και καινοτομίας της Ευρωπαϊκής Ένωσης 'Horizon 2020' βάσει της συμφωνίας επιχορήγησης N°685445.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Han, B., Ding, S., & Yu, X. (2015). Intrinsic self-sensing concrete and structures: A review. *Measurement*, 59, 110-128. doi: 10.1016/j.measurement.2014.09.048
- Han, B., Yu, X., & Kwon, E. (2009). A self-sensing carbon nanotube/cement

- composite for traffic monitoring. *Nanotechnology*, 20(44), 445501. doi: 10.1088/0957-4484/20/44/445501
- Konsta-Gdoutos, M. S., & Aza, C. A. (2014). Self sensing carbon nanotube (CNT) and nanofiber (CNF) cementitious composites for real time damage assessment in smart structures. *Cement and Concrete Composites*, 53, 162-169. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.07.003
- Li, G. Y., Wang, P. M., & Zhao, X. (2007). Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites. *Cement and Concrete Composites*, 29(5), 377-382. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2006.12.011
- Siddique, R., & Mehta, A. (2014). Effect of carbon nanotubes on properties of cement mortars. *Construction and Building Materials*, 50, 116-129. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.09.019