

**Επίδραση αμινο-τροποποιημένων νανοσωματιδίων
πυριτίας στη θλιπτική αντοχή και την ανθεκτικότητα
σκυροδέματος**
Effect of amine-functionalized silica nanoparticles on
concrete strength and durability

**Μάριος Σ. ΚΑΤΣΙΩΤΗΣ¹, Εμμανουήλ ΤΖΑΝΗΣ², Νικόλαος
ΠΙΣΤΟΦΙΔΗΣ³, Γεώργιος ΚΥΠΡΙΩΤΗΣ⁴, Ιωάννης ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΣ⁵,
Δημήτριος ΑΝΑΓΝΩΣΤΟΠΟΥΛΟΣ⁶, Ιάσων ΤΖΑΝΑΚΑΚΗΣ⁷, Μαρία
ΜΠΑΪΚΟΥΣΗ⁸, Δημήτριος ΓΟΥΡΝΗΣ⁹, Μιχαήλ ΚΑΡΑΚΑΣΙΔΗΣ¹⁰,
Εμμανουήλ ΧΑΝΙΩΤΑΚΗΣ¹¹, Κοσμάς ΣΙΔΕΡΗΣ¹²**

*Λέξεις κλειδιά: νανοτεχνολογία, επιφανειακή τροποποίηση, εργασιμότητα,
ενανθράκωση, διείσδυση χλωριόντων, υδατοαπορρόφηση*
*Key words: nanotechnology, surface functionalization, workability, carbonation,
chloride penetration, water absorption*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Η προσθήκη νανοϋλικών σε δομικά υλικά σκυροδέματος δύναται να επιφέρει σημαντικές βελτιώσεις ως προς τις μηχανικές ιδιότητες και την ανθεκτικότητα, καθώς και νέες ιδιότητες όπως η φωτοκατάλυση. Μεταξύ άλλων παραγόντων, η κατανομή μεγέθους των νανοσωματιδίων και η επιφανειακή δομή αποτελούν κρίσιμες παραμέτρους που καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την επίδραση

¹Group Research & Innovation Manager, Τεχνική Διεύθυνση Ομίλου TITAN, m.katsiotis@titan.gr

²Head of Group Concrete Laboratory, Τεχνική Διεύθυνση Ομίλου TITAN, tzanise@titan.gr

³Quality Support Manager, Τεχνική Διεύθυνση Ομίλου TITAN, pistofidis@titan.gr

⁴Production Supervisor, Τεχνική Διεύθυνση Ομίλου TITAN, gkyriotis@titan.gr

⁵Quality Manager Cement and Concrete, Τεχνική Διεύθυνση Ομίλου TITAN, giannakopoulosg@titan.gr

⁶Φοιτητής Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών ΔΠΘ, Dimianag2@civil.duth.gr

⁷Φοιτητής Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών ΔΠΘ, iasontzan@hotmail.com

⁸Μεταδιδακτορική Ερευνήτρια, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, mbaikou@cc.uoi.gr

⁹Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, dgourni@cc.uoi.gr

¹⁰Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, mkarakas@cc.uoi.gr

¹¹Group Quality & Product Development Director, Τεχνική Διεύθυνση Ομίλου TITAN, haniotakise@titan.gr

¹²Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, kksider@civil.duth.gr

στις ιδιότητες του σκυροδέματος και θα επιτρέψουν τελικά το σχεδιασμό κατασκευών με αυξημένη διάρκεια ζωής. Στην εργασία αυτή εξετάστηκε η προσθήκη δύο διαφορετικών μεγεθών νανοσωματιδίων άμορφου οξειδίου του πυριτίου (νανοπυριτία) σε σκυρόδεμα. Επιπλέον, μελετήθηκε ο ρόλος της επιφανειακής τροποποίησης των σωματιδίων της πυριτίας με λειτουργικές αμινομάδες. Τα δοκίμια του σκυροδέματος εξετάστηκαν ως προς την κάθιση, την αντοχή σε θλίψη, την απορρόφηση νερού, την ανθεκτικότητα στην ενανθράκωση και στη διείσδυση των χλωριόντων. Αναδεικνύεται συνολικά ο ωφέλιμος ρόλος της προσθήκης νανοπυριτίας στην ανθεκτικότητα σκυροδέματος, που συνοδεύεται από βελτίωση αντοχών στην περίπτωση των επιφανειακά τροποποιημένων σωματιδίων.

ABSTRACT: Nanomaterials are known to enhance mechanical properties and durability aspects of concrete. Among other factors, nanomaterials particle size distribution and surface functionalization are considered critical parameters which define physicochemical interactions within the concrete matrix. In this work, the addition of two different sizes of nanosilica particles in concrete has been studied, with and without amine functionalization. The study includes testing on mechanical properties of concrete specimens, in addition to water absorption, carbonation and chloride ingress. Overall, unmodified nanosilica exhibits promising behavior in terms of durability performance, while amine functionalization leads to significant strength improvements as well.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι εφαρμογές της νανοτεχνολογίας έχουν αυξηθεί με εκθετικό βαθμό τα τελευταία χρόνια και οδηγούν σε σημαντικά οφέλη στους τομείς των υλικών, της ηλεκτρονικής, της πληροφορικής και αλλού. Όσον αφορά τα τιμιεντοειδή δομικά υλικά, νανοϋλικά όπως η νανοπυριτία (SiO_2) και η νανοτιτανία (TiO_2), μπορούν να προστεθούν στο τσιμέντο ή και το σκυρόδεμα ώστε να επιτευχθεί βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων και της ανθεκτικότητας ή να επιφέρουν επιπλέον ιδιότητες όπως αυτοκαθαριζόμενη φωτοκαταλυτική ικανότητα (Κατσιώτης 2009). Λαμβάνοντας υπόψη τη σημαντική διαφορά μεγέθους σωματιδίων μεταξύ των συμβατικών συστατικών τσιμέντου / σκυροδέματος (μm έως και cm) και των νανοϋλικών (nm), η ομοιόμορφη διασπορά όλων των μερών στη μήτρα του δομικού υλικού απαιτείται ώστε να εξασφαλιστεί υψηλή πυκνότητα πλήρωσης που οδηγεί στην δημιουργία συμπαγής δομής χαμηλού πορώδους.

Επιπλέον, η διαμόρφωση των τελικών ιδιοτήτων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την χημική αλληλεπίδραση μεταξύ των νανοϋλικών και των υπολοίπων συστατικών. Σε αυτό κρίσιμο ρόλο κατέχει η επιφανειακή υφή των νανοσωματιδίων, που καθορίζεται κυρίως από την ύπαρξη επιφανειακών φορτίων ή και την παρουσία λειτουργικών ομάδων. Συνήθως, τα περισσότερα νανοϋλικά είναι διαθέσιμα σε μορφές που παρουσιάζουν έντονα επιφανειακά φορτία ή και υδροφοβική συμπεριφορά, γεγονός που καθιστά δύσκολη την ενσωμάτωσή τους στην υδρόφιλη μήτρα τιμιεντοειδών υλικών.

Αναφορικά με την χρήση νανοπυριτίας (νανοσίλικας) σε τσιμεντοειδή υλικά, έχουν παρατηρηθεί τρεις διακριτοί μηχανισμοί που μπορούν να οδηγήσουν σε βελτίωση των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων:

- α. Επιτάχυνση της διαδικασίας ενυδάτωσης μέσω της λειτουργία των νανοσωματιδίων SiO_2 ως **κέντρα πυρήνωσης** (nucleation centers), γύρω από τα οποία σχηματίζονται τα προϊόντα ενυδάτωσης (Bjornstrom 2004, Lin 2008). Η προσθήκη νανοσίλικας (ή και κολλοειδής síλικας) έχει συνδυαστεί με επιταχυνόμενη διαλυτοποίηση του αλίτη ($3\text{CaO}\text{-SiO}_2\text{-C}_3\text{S}$) και ταχεία ανάπτυξη του ενυδατωμένου πυριτικού ασβεστίου ($\text{CaO}\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}\text{-C-S-H}$). Επίσης, έχει παρατηρηθεί η δημιουργία πυκνών δομών C-S-H που οφείλεται στο σχηματισμό πυριτικών αλυσίδων κατά την ενυδάτωση (Dolado 2005).
- β. **Ποζολανική αντίδραση** μεταξύ των σωματιδίων νανοσίλικας με το διαθέσιμο πορτλαντίτη (Ca(OH)_2) για το σχηματισμό C-S-H. Το εν λόγω φαινόμενο παρατηρείται μέσω της μείωσης του πορτλαντίτη και την αύξηση του C-S-H με κατάλληλες τεχνικές, όπως Περίθλαση Ακτινών X ή Θερμοβαρμετρική Ανάλυση (Tang 2003).
- γ. Βελτίωση της **πυκνότητας πλήρωσης** (packing density) των σωματιδίων στην τσιμεντοειδή μήτρα. Σύμφωνα με μελέτες μικροδομής με τεχνικές Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού και Ποροσιμετρίας (υδραργύρου και αζώτου), η παρουσία νανοπυριτίας σε τσιμέντα τύπου Portland επιφέρει τη δημιουργία δομικής μήτρας με αυξημένη πυκνότητα και βελτιωμένους δεσμούς πλέγματος (Shih 2006).

Κύριο ρόλο στην ενεργοποίηση ενός ή παραπάνω από τους εν λόγω μηχανισμούς έχουν **το μέγεθος και σχήμα των νανοσωματιδίων, η επιφανειακή τους δομή και φορτίο και ο τρόπος διασποράς στην τσιμεντοειδή μήτρα.**

Όσον αφορά το μέγεθος νανοσωματιδίων, εκτιμάται ότι βελτιωμένη πλήρωση επιτυγχάνεται όταν η κατανομή μεγέθους των νανοσωματιδίων λειτουργεί συμπληρωματικά ως προς την κατανομή μεγέθους των υπολοίπων συστατικών της τσιμεντοειδούς μήτρας (Singh 2013). Σχετικά με την επιφανειακή δομή, αυτή συχνά γίνεται κατανοητή (λανθασμένα) ως η ειδική επιφάνεια των σωματιδίων (εκφρασμένη σε m^2/g): το εν λόγω μέγεθος σχετίζεται με την δυνατότητα του νανοϋλικού να βρεθεί σε επαφή με τις διαλυτοποιημένες φάσεις που προκύπτουν κατά την ενυδάτωση και τελικά να λειτουργήσει ως κέντρο πυρήνωσης. Η επιφανειακή δομή ωστόσο, αναφέρεται στην παρουσία φορτίου και χημικών ομάδων στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου, τα οποία επηρεάζουν σε κρίσιμο βαθμό την αλληλεπίδραση του με άλλες ενώσεις, όπως το νερό και τα συστατικά του τσιμέντου ή σκυροδέματος. Κατ' επέκταση, η εν λόγω ιδιότητα καθορίζει την δυνατότητα διασποράς των νανοσωματιδίων στην υδατική μήτρα των τσιμεντοειδών δομικών υλικών. Καθώς η πλειονότητα των νανοσωματιδίων SiO_2

παρασκευάζονται με πυρολυτικές μεθόδους, είναι σύνηθες να παρουσιάζουν επιφανειακά ισχυρό ηλεκτροστατικό φορτίο και υδροφοβική συμπεριφορά.

Το παραπάνω γεγονός καθιστά αναγκαία την χρήση κατάλληλων χημικών ενώσεων (ρευστοποιητών) ή την εφαρμογή ισχυρής ανάδευσης ώστε να επιτευχθεί ομοιόμορφη διασπορά των νανοσωματιδίων σε υγρά διαλύματα. Ο ρόλος της διασποράς είναι ουσιώδης και καθορίζει τελικά την αποδοτικότητα της χρήσης των νανοϋλικών στα δομικά υλικά (Singh 2013). Πρόσφατες μελέτες εξετάζουν επίσης την επιφανειακή τροποποίηση των νανοσωματιδίων με ενεργές αμινομάδες με σκοπό την άμεση βελτίωση της ικανότητας διασποράς και την ενίσχυση της διαδικασίας ενυδάτωσης (Monasterio 2015). Εδώ να σημειωθεί ότι σύμφωνα με σημαντικό αριθμό αναφορών, βέλτιστη διασπορά επιτυγχάνεται όταν χρησιμοποιούνται διαλύματα κολλοειδούς πυριτίας (colloidal silica), με τα οποία εκτιμάται ότι υπάρχει επιτάχυνση της ποζολανικής αντίδρασης (Gaitero 2010).

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι στις περισσότερες μελέτες που αφορούν χρήση νανοπυριτίας (και άλλων νανοϋλικών) στο τσιμέντο και το σκυρόδεμα, σπάνια λαμβάνεται υπόψη ο ρόλος της χημείας της επιφάνειας των νανοσωματιδίων ή η επίτευξη ομοιογενούς διασποράς. Αυτό πιθανώς να εξηγεί την παρουσία αντιφατικών χαρακτηριστικών που αφορούν την προσθήκη της νανοπυριτίας σε τσιμεντοειδή υλικά.

Συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί ότι η προσθήκη 0.25 έως 2.0 % κ.β. νανοπυριτίας σε τσιμεντοκονιάματα οδηγεί σε αύξηση των πρώιμων αντοχών (Li 2004a, Li 2004b). Η εν λόγω βελτίωση συνήθως συνοδεύεται από βελτίωση των αντοχών σε μεταγενέστερες ηλικίες (7 έως και 90 ημερών – Sobolev 2009), ενώ υπάρχουν περιπτώσεις όπου παρατηρείται μικρή διαφορά ή και μείωση των αντοχών σε σχέση με τα δείγματα αναφοράς (Tobon 2010, Zapata 2013). Ενδεικτικό του ρόλου της επιφανειακής λειτουργικότητας, είναι το γεγονός ότι η χρήση κατάλληλων υπερρευστοποιητών (π.χ. πολύ-ακρυλικού εστέρα ή πολύ-καρβοξυλικών) αναφέρεται ότι επιτυγχάνει την αύξηση των πρώιμων αντοχών χωρίς την μετέπειτα μείωση αυτών (Aggarwal 2015). Όσον αφορά τη χρήση νανοπυριτίας σε μεγαλύτερα ποσοστά (έως 10% κ.β.), οδηγεί στην επίτευξη αυξημένων αντοχών τόσο σε πρώιμες όσο και μεταγενέστερες ηλικίες: στις εν λόγω περιπτώσεις η χρήση ρευστοποιητή είναι αναγκαία ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητική εργασιμότητα και η βελτίωση των αντοχών (Yu 2014). Αντικρουόμενες απόψεις υπάρχουν επίσης σχετικά με την επίδραση της νανοπυριτίας στην εργασιμότητα, καθώς ορισμένες μελέτες αναφέρουν σαφή βελτίωση στις μετρήσεις κάθισης ή εξάπλωσης (Qing 2007), ενώ άλλες το αντίθετο (Khaloo 2016).

Όσον αφορά τη χρήση της νανοπυριτίας στο σκυρόδεμα, σημαντικός αριθμός μελετών αφορά την παραγωγή σκυροδέματος υψηλής ή υπερψηλής επιτελεστικότητας (High ή Ultra-High Performance Concrete). Η παρουσία νανοπυριτίας συνοδεύεται συνήθως από σημαντική μείωση της εργασιμότητας και αύξηση της απαίτησης σε νερό, ενώ επιφέρει αύξηση των προϊόντων ενυδάτωσης και επιταχύνει την ποζολανική αντίδραση ειδικά σε πρώιμες ηλικίες. Σημαντικές ενδείξεις υποδεικνύουν ότι η ύπαρξη νανοπυριτίας ενισχύει την συνοχή μεταξύ

τσιμέντου και αδρανών βελτιώνοντας τη δομή της διεπιφανειακής ζώνης μετάβασης (Interfacial Transition Zone - Ghafari 2014). Με επίτευξη ομοιογενούς διασποράς, επιτυγχάνονται βελτιώσεις αντοχών έως και 20% στις πρώιμες ηλικίες (7 ημέρες) και 12% στις 28 ημέρες (Yu 2014). Επιπλέον, η παρουσία νανοσίλικας οδηγεί σε πυκνότερη μικροδομή, η οποία εκφράζεται ως μειωμένο πορώδες ή και απορροφητικότητα νερού. Τέλος, ιδιαίτερη αναφορά γίνεται στην συνέργεια μεταξύ της ιπτάμενης τέφρας και της νανοσίλικας, όπου έχει παρατηρηθεί σημαντική ενίσχυση της ποζολανικής δράσης με αποτέλεσμα τη βελτίωση πρώιμων αντοχών και δεικτών ανθεκτικότητας (Zhang 2012).

Στη παρούσα εργασία εξετάστηκε καθ' αρχήν η προσθήκη μη τροποποιημένων νανοσωματιδίων πυριτίας (SiO_2) σε τσιμέντο και ακολούθως η προσθήκη τους σε σκυρόδεμα με σκοπό να αναγνωρισθούν ο ρόλος του μεγέθους των νανοσωματιδίων, η σημασία του τρόπου ανάμιξης στη διασπορά και η επίδραση της επιφανειακής λειτουργικότητας. Συγκεκριμένα μελετήθηκε προσθήκη 2.0% κ.β. (επί της ποσότητας τσιμέντου) σωματιδίων νανοπυριτίας, δύο διαφορετικών μεγεθών (20-30 και 60-70 nm), ως έχουν και έπειτα από επιφανειακή τροποποίηση με λειτουργικές αμινομάδες. Τα (ξηρά) νανοσωματίδια αναμίχτηκαν με τα υπόλοιπα συστατικά του σκυροδέματος με απλή ή με ισχυρή ανάμιξη και καθορίστηκε η κάθιση του εκάστοτε μίγματος. Επί των σκληρυμένων δοκιμίων μετρήθηκε η αντοχή σε θλίψη και καθορίστηκαν δείκτες ανθεκτικότητας, συγκεκριμένα η απορροφητικότητα νερού, η πορεία της ενανθράκωσης και η αντίσταση στην διαπερατότητα των χλωριόντων. Συνολικά παρατηρήθηκε βελτίωση των πρώιμων αντοχών και της ανθεκτικότητας παρουσία της νανοπυριτίας, ενώ στη περίπτωση των τροποποιημένων νανοσωματιδίων παρατηρήθηκε σημαντική βελτίωση των αντοχών καθ' όλη τη διάρκεια μελέτης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υλικά και Προετοιμασία Δειγμάτων

Τροποποίηση νανοσωματιδίων πυριτίας με αμινομάδες

Χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια πυριτίας δύο διαφορετικών μεγεθών (20-30 και 60-70 nm), παρασκευασθέντα από την εταιρεία US Research Nanomaterials. Τα νανοσωματίδια τροποποιήθηκαν χημικά με την πρόσδεση μορίων σιλανίου στην επιφάνειά τους που φέρουν δύο ενεργές αμινομάδες. Οι αντιδράσεις σιλανοποίησης πραγματοποιήθηκαν με χρήση N-[3-(Trimethoxysilyl) propyl] ethylenediamine (προέλευσης Sigma-Aldrich) ως εξής: αρχικά πραγματοποιήθηκε ανάμιξη των σωματιδίων πυριτίας και σιλανίου με διαλύτη τολουολίου και ακολούθησε θέρμανση στους 95°C υπό αναρροή για 24 ώρες. Τα τροποποιημένα νανοσωματίδια πυριτίας προέκυψαν μετά από περιστροφική εξάτμιση και απόσταξη του διαλύτη (για την επαναχρησιμοποίησή του διαλύτη). Η διαδικασία επαναλήφθηκε έξι φορές για τις δύο κατηγορίες μεγέθους σωματιδίων ώστε να προκύψει κατάλληλη ποσότητα για τις παρασκευές δοκιμίων τσιμέντου και σκυροδέματος.

Τσιμέντο

Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης εξετάστηκε η επίδραση απευθείας προσθήκης νανοπυριτίας στις αντοχές τσιμέντου τύπου CEM I 52,5N που παρήχθη σε βιομηχανική κλίμακα. Παρασκευάστηκε διασπορά μη τροποποιημένης νανοπυριτίας με δύο διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων (20-30 και 60-70 nm) με χρήση αναμικτήρα τύπου Waring για 1 λεπτό στις 10.000 rpm (διασπορά με μηχανικά μέσα). Το αιώρημα που προέκυψε ήταν ομοιογενές και παρουσίασε σταθερή υφή για τουλάχιστον 10 λεπτά (μακροσκοπική εξέταση). Για την αξιολόγηση της επίδρασης στις αντοχές του τσιμέντου παρασκευάστηκαν αναμείγματα σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-1 (450 g τσιμέντου, 225 g νερού και 1350 g πρότυπης γαλλικής άμμου), στο νερό των οποίων προηγήθηκε η διασπορά της νανοπυριτίας. Το μέσο μέγεθος σωματιδίων και η περιεκτικότητα νανοπυριτίας σε κάθε δείγμα συνοψίζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Μέσο μέγεθος σωματιδίων και περιεκτικότητα νανοπυριτίας.

Κωδικός Δείγματος	Μέσο μέγεθος (nm)	Νανοϋλικό	
		Ποσότητα (g)	% κ.β. τσιμέντου
0	--	0	0
1-20	20-30	2,25	0,5
2-20		4,50	1,0
3-20		9,00	2,0
1-60	60-70	2,25	0,5
2-60		4,50	1,0
3-60		9,00	2,0

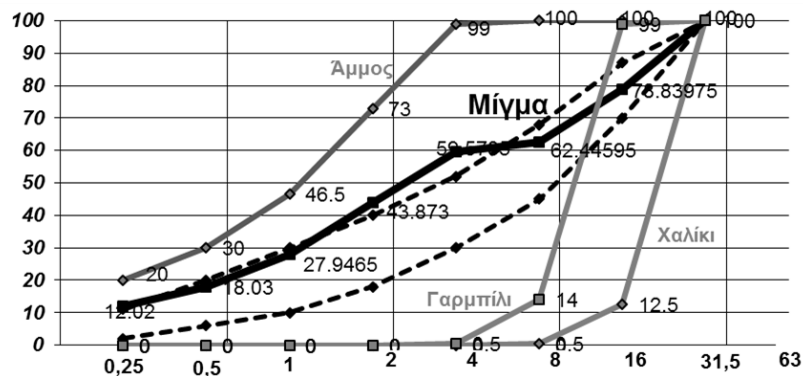
Τα αναμείγματα χυτεύθηκαν σύμφωνα με το προηγούμενο πρότυπο. Με την ίδια μεθοδολογία επίσης μετρήθηκε η αντοχή τους σε κάμψη και θλίψη μετά από συντήρηση 1, 2, 7 και 28 ημέρες μέσα σε λεκάνες με νερό σε χώρο θερμοκρασίας $20\pm 1^{\circ}\text{C}$. Όλος ο εξειδικευμένος εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για τις προηγούμενες εργασίες (αναμικτήρας, τρίδυμες μήτρες, συσκευή πάκτωσης και πρέσσα) ήταν κατασκευασμένος από τον οίκο Toni Technik Γερμανίας και είχε διακριβωθεί πριν τις δοκιμές στη διάρκεια του 2017 από διαπιστευμένο φορέα. Η πρέσα χαρακτηρίστηκε κλάσης 1,0 σε όλη την περιοχή λειτουργίας της. Ομοίως ο ζυγός που χρησιμοποιήθηκε ήταν διακριβωμένος από διαπιστευμένο φορέα και είχε αβεβαιότητα 0,03g στην περιοχή χρήσης (225-500g).

Σκυρόδεμα

Στα πλαίσια της πειραματικής διερεύνησης της επίδρασης των νανοϋλικών με απευθείας εφαρμογή στο σκυρόδεμα πραγματοποιήθηκε σειρά δοκιμών σε δυο διαφορετικές συνθέσεις σκυροδέματος και με χρήση δύο διαφορετικών τύπων τσιμέντου για κάθε σύνθεση. Πριν από τη χρήση των νανοϋλικών πραγματοποιήθηκαν τα αντίστοιχα αναμείγματα αναφοράς (αναμείγματα ίδιων αναλογιών χωρίς προσθήκη νανοϋλικών) ως βάση σύγκρισης. Οι δοκιμές

πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Σκυροδέματος του ΔΠΘ και στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Σκυροδέματος της Διεύθυνσης Έρευνας και Ποιότητας του Ομίλου TITAN.

Τα αδρανή που χρησιμοποιήθηκαν ήταν θραυστά ασβεστολιθικά ίδιας προελεύσεως και πιστοποιημένα με CE (EN 12620). Χρησιμοποιήθηκαν τρία κλάσματα – άμμος 0/4, γαρμπίλι 8/16 και χαλίκι 16/31,5. Η κοκκομετρική διαβάθμιση του κάθε κλάσματος παρουσιάζεται στο Σχήμα 1. Τα υλικά ικανοποιούν πλήρως τις απαιτήσεις του ΚΤΣ 2016.



Σχήμα 1. Κοκκομετρική διαβάθμιση αδρανών και δειγμάτων σκυροδέματος.

Αναφορικά με τα πρόσμικτα, χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι εμπορικά διαθέσιμων χημικών προσθέτων: (α) επιβραδυντής πήξης (Πίνακας 2, EN 934.02), (β) υπερρευστοποιητής πολυκαρβοξυλικής βάσης (Πίνακας 3.1-3.2, EN 934.02). Χρησιμοποιήθηκαν επίσης δυο τύποι τσιμέντου βιομηχανικής παραγωγής: CEM I 42,5R και CEM II/A (P-LL) 42,5N. Κάθε εργαστήριο χρησιμοποίησε αποκλειστικά έναν τύπο τσιμέντου. Οι αναλογίες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν ανά σύνθεση εμφανίζονται στον Πίνακα 2. Η σύνθεση I ικανοποιεί τις απαιτήσεις του ΚΤΣ 2016 για τις περισσότερες κατηγορίες έκθεσης περιβάλλοντος, ενώ η σύνθεση II ικανοποιεί τις απαιτήσεις XC2. Η μελέτη επίδρασης της ανάμιξης πραγματοποιήθηκε κυρίως με την σύνθεση I και τσιμέντο CEM II/A, ενώ η επίδραση της επιφανειακής τροποποίησης πραγματοποιήθηκε με χρήση της σύνθεσης II και τσιμέντου CEM I.

Πέραν από τη διερεύνηση της επίδρασης των υλικών στο σκυροδέμα έγινε και διερεύνηση του πιο αποτελεσματικού τρόπου ανάμιξης των υλικών. Ως εκ τούτου δοκιμάστηκαν δυο διαφορετικοί τρόποι ανάμιξης για τα νανοϋλικά, τα οποία βρισκόνταν σε στερεή μορφή. Οι δυο τρόποι ανάμιξης που πραγματοποιήθηκαν ήταν οι εξής:

- α. **Απλή ανάμιξη** των νανοϋλικών μαζί με τα υπόλοιπα υγρά του μίγματος (νερό, χημικά πρόσθετα).

- β. **Ισχυρή ανάμιξη** που επιτεύχθηκε με ισχυρή ανάδευση των νανοϋλικών και μέρους του συνολικού νερού της σύνθεσης και του υπερρυστοποιητή σε μίξερ τύπου Waring. Το αιώρημα που προέκυψε προστέθηκε μαζί με τα υπόλοιπα ρευστά στο σκυροδέμα κατά τη διάρκεια της ανάμιξης.

Πίνακας 2. Αναλογίες Συνθέσεων Σκυροδέματος (kg/m³).

	Σύνθεση I	Σύνθεση II
Άμμος	1115	1145
Γαρμπίλι	295	300
Χαλίκι	445	455
Τσιμέντο	350	300
Νερό	180	180
Επιβραδυντής	0,7	0,6
Υπερρυστοποιητής	3	1,5
Νανοϋλικά	6,0	6,0

Η διαδικασία και αλληλουχία ανάμιξης των υλικών ήταν ίδια για τα δυο εργαστήρια. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε προσθήκη όλων των αδρανών του μίγματος, έπειτα διαβροχή με μέρος του νερού της σύνθεσης, ακολούθως ανάμιξη, προσθήκη τσιμέντου και ταυτόχρονη προσθήκη των υγρών του μίγματος. Ακολούθως κάθε ανάμιξης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις κάθισης σε 0', 30' και 60' (EN 12350.02). Μορφώθηκαν και συντηρήθηκαν δοκίμια σύμφωνα με τις απαιτήσεις του προτύπου EN 12390.02 για δοκιμές αντοχής σε θλίψη (2,7 και 28 ημερών) σύμφωνα με το πρότυπο EN 12390.03. Για την εκτίμηση της ανθεκτικότητας προετοιμάστηκαν δοκίμια για δοκιμές επιταχυνόμενης διείσδυσης χλωριόντων (NT Build 492), δοκιμές ενανθράκωσης (EN 14630) και δοκιμές υδατο-απορροφητικότητας (EN 13057).

Σχετικά με την ποιότητα των μετρήσεων και των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν, επισημαίνεται ότι το Εργαστήριο Τεχνολογίας Σκυροδέματος του Ομίλου TITAN είναι διαπιστευμένο κατά ISO 17025.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Μελέτη Δειγμάτων Τσιμέντου

Η μακροσκοπική εικόνα του πολτού πριν τη χύτευση (μείγμα νερού, τσιμέντου και πρότυπης άμμου) ήταν ικανοποιητική για όλα τα δείγματα. Ειδικότερα, όλα τα δείγματα αναμίχθηκαν και συμπυκνώθηκαν διατηρώντας την εργασιμότητα του για διάστημα χρόνου άνω των 30 λεπτών, ενώ δεν παρατηρήθηκε διαχωρισμός νερού μετά τη συμπίκνωση. Οι αντοχές συνοψίζονται στον Πίνακα 3 όπου η προσθήκη νανοπυριτίας, ανεξαρτήτως μεγέθους κόκκων, εμφανίζεται να οδηγεί σε σημαντική ενίσχυση των πρώιμων αντοχών κάμψης και σε θλίψης (μέχρι τις 7 ημέρες). Η

επίδρασή των νανοϋλικών στις αντοχές των 28 ημερών παρουσιάζεται αμελητέα, η διακύμανση της οποίας είναι εντός του πειραματικού σφάλματος.

Πίνακας 3. Αποτελέσματα Αντοχών Δειγμάτων Τσιμέντου CEM I-52.5N.

Κωδ. Δείγματος	Αντοχή σε θλίψη (MPa)				Αντοχή σε κάμψη (MPa)			
	Ηλικία (ημέρες)							
	1	2	7	28	1	2	7	28
0	15,1	30,2	43,6	58,0	3,4	5,1	6,6	8,4
1-20	16,5	32,5	46,9	57,9	3,8	5,7	7,0	8,5
2-20	20,0	33,7	49,0	58,3	4,2	5,7	7,7	8,0
3-20	20,2	34,1	48,0	58,8	4,1	5,6	7,1	8,0
1-60	20,2	35,6	48,8	60,0	4,4	5,5	7,6	8,3
2-60	18,6	32,9	46,6	54,4	4,1	5,7	7,0	7,5
3-60	20,6	35,7	49,3	57,7	4,5	5,5	7,6	7,8

Η ερμηνεία της παρατηρηθείσας συμπεριφοράς μπορεί να αποδοθεί σε φαινόμενο πλήρωσης (filler effect), που οφείλεται στη βελτίωση της πυκνότητας πλήρωσης (packing density) της τσιμεντοειδούς μήτρας. Λαμβάνοντας υπόψιν το μικρό ποσοστό συμμετοχής των νανοϋλικών (κατά βάρος και κατ'όγκο), η πιθανή επίδραση του εν λόγω φαινομένου θεωρείται περιορισμένη. Κατά μια άλλη άποψη, είναι πιθανό να θεωρηθεί ότι νανοπυριτία είναι ιδιαίτερα δραστική λόγω του μικρού μεγέθους των κόκκων της, εμφανίζοντας έντονη ποζολανική συμπεριφορά. Συνεπώς, διαλυτοποιείται στο αλκαλικό περιβάλλον των πόρων του πολτού και αντιδρά με το υφιστάμενο $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σχηματίζοντας ασβεστοπυριτικές ενώσεις που ενισχύουν την αντοχή. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων πιθανώς να ευνοεί την ταχεία αντίδραση, με αποτέλεσμα να έχει καταναλωθεί η πλειοψηφία της διαθέσιμης ποσότητας νανοπυριτίας μέχρι τις 7 ημέρες.

Μελέτη Δειγμάτων Σκυροδέματος

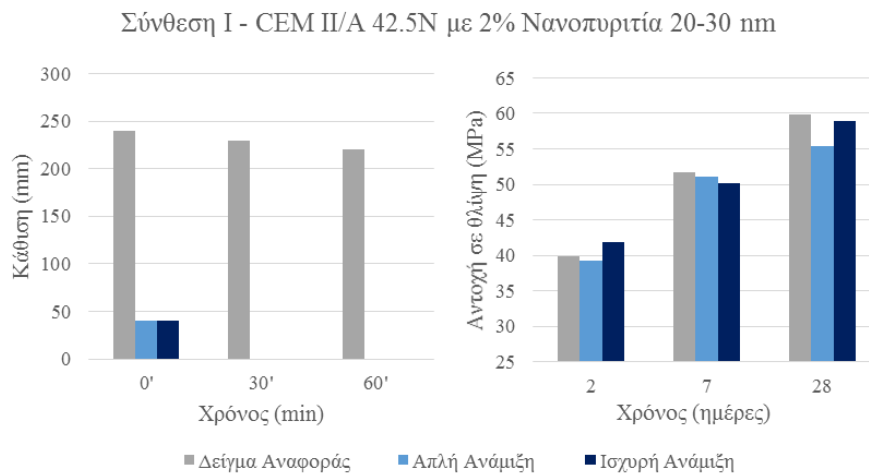
Επίδραση τρόπου ανάμιξης στην αντοχή, κάθιση και ανθεκτικότητα σκυροδέματος με χρήση νανοσωματιδίων πυριτίας και τσιμέντου CEM II/A 42.5N

Πίνακας 4. Αποτελέσματα δεικτών ανθεκτικότητας για δοκίμια σκυροδέματος με τσιμέντο CEM II/A 42.5N και προσθήκη 2% νανοπυριτίας μεγέθους 20-30 nm.

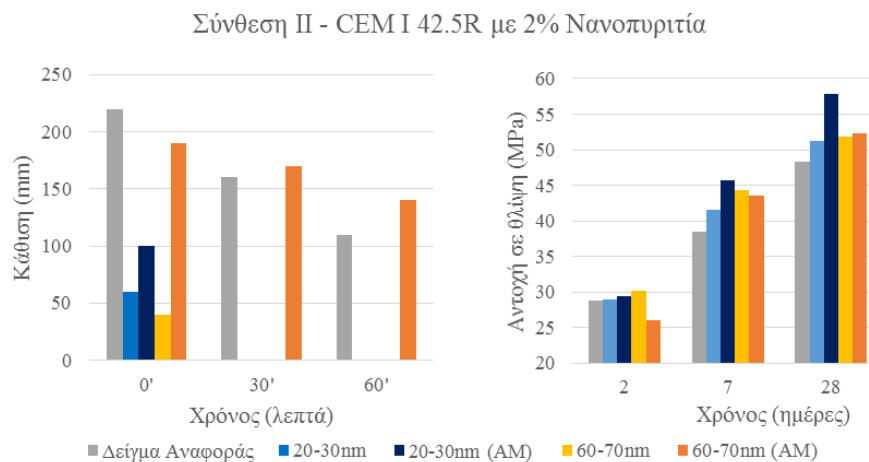
Κωδικός Δείγματος	Ενανθράκωση (βάθος - mm)	De (m^2/sec) x (10^{-12})	S (g/cm^2)
Δείγμα Αναφοράς	6.01	19.0142	0.0867
Απλή Ανάμιξη	5.21	9.1185	0.0884
Ισχυρή Ανάμιξη	5.37	8.1000	0.0603

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με τους δυο διαφορετικούς τρόπους προσθήκης των νανοϋλικών όπως αναφέρθηκαν παραπάνω. Η προσθήκη νανοϋλικών οδήγησε σε σημαντική μείωση της κάθισης, ενώ η ισχυρή ανάμιξη οδήγησε σε ελαφρώς

βελτιωμένα αποτελέσματα αντοχών. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ανθεκτικότητας συνοψίζονται στον Πίνακα 4, όπου η παρουσία νανοπυριτίας συνοδεύεται από βελτιωμένους δείκτες ανθεκτικότητας. Συγκεκριμένα, τα δοκίμια σκυροδέματος που ενισχύθηκαν με νανοπυριτία εμφανίζουν σαφώς βελτιωμένη αντίσταση στην διείσδυση των χλωριόντων, γεγονός που μπορεί να συνδεθεί με την αναμενόμενη αύξηση της πυκνότητας πλήρωσης ή και την πιθανή ποζολανική συμπεριφορά της νανοπυριτίας.



Σχήμα 2. Αποτελέσματα κάθισης και αντοχών για δείγματα σκυροδέματος με τσιμέντο CEM II/A 42.5N και προσθήκη 2% νανοπυριτίας – σύγκριση μεθόδων ανάμιξης.



Σχήμα 3. Αποτελέσματα κάθισης και αντοχών για δείγματα σκυροδέματος με τσιμέντο CEM I 42.5R και προσθήκη 2% νανοπυριτίας με επιφανειακή τροποποίηση με αμινομάδες (AM) και χωρίς.

Επίδραση τροποποιημένης νανοπυριτίας στην κάθιση και αντοχή δειγμάτων σκυροδέματος με τσιμέντο CEM I 42.5R

Στην περίπτωση της σύνθεσης II τα νανοϋλικά προστέθηκαν με ισχυρή ανάμιξη. Παρατηρείται και στην προκειμένη περίπτωση σημαντική αλλαγή της εργασιμότητας του μίγματος, η οποία είναι σαφώς καλύτερη όταν χρησιμοποιούνται τα επιφανειακά τροποποιημένα νανοϋλικά. Επιπλέον, η επιφανειακή τροποποίηση παρουσιάζει ιδιαίτερα βελτιωμένα αποτελέσματα αντοχών σε όλες τις ηλικίες, γεγονός που αποδίδεται σε ενισχυμένους χημικούς δεσμούς μεταξύ των νανοϋλικών και των υπολοίπων συστατικών του σκυροδέματος.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Η παρούσα εργασία αποτελεί πρωταρχικό τμήμα ευρύτερης μελέτης της επίδρασης νανοϋλικών σε δομικά υλικά. Εν προκειμένω εξετάστηκε η επίδραση της προσθήκης νανοπυριτίας σε δοκίμια τσιμέντου και σκυροδέματος, και προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα και παρατηρήσεις:

- Η προσθήκη νανοπυριτίας έως και 3% κ.β. σε πάστες τσιμέντου οδηγεί σε αύξηση αντοχών έως και τις 7 ημέρες ενυδάτωσης.
- Η παρουσία νανοπυριτίας οδηγεί σε σημαντικά μειωμένη εργασιμότητα και για τους δύο τύπους σκυροδέματος που εξετάστηκαν. Ο τρόπος διασποράς εμφανίζεται να επηρεάζει την ανάπτυξη αντοχών του σκυροδέματος εξόν των δεικτών ανθεκτικότητας οι οποίοι επέδειξαν σημαντικής βελτίωσης.
- Η επιφανειακή τροποποίηση των σωματιδίων νανοπυριτίας οδήγησε σε σημαντικά βελτιωμένες αντοχές σκυροδέματος συνδυασμένες με ικανοποιητική συμπεριφορά νωπού μίγματος.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Κατσιώτης Μ., «Μελέτη του πορώδους νανοκρυσταλλικών υλικών και της ενυδάτωσης φωτοκαταλυτικών κονιαμάτων που περιέχουν Τιτανία με Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού και Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων», Διδακτορική Διατριβή (υπό την επίβλεψη της Αναπλ. Καθ. Α. Χαραλάμπους), Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα (2009).

Aggarwal P., Pratap Singh R., Aggarwal Y., Use of nano-silica in cement based materials – A review”. Cogent Engineering, Vol. 2 (2015).

Bjornstrom J., Martinelli A., Matic A., Borjesson L., Panas I., “Accelerating effects of colloidal nanosilica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement”. Chem. Phys. Lett. Vol. 392 No1-3 (2004) 242–248.

Dolado J.S., Campillo I., Erkizia E., de Miguel Y.R., de Ibarra Y.S., Porro A., Ayuela A., “Effects of Nanosilica Additions on Cement Pastes. Applications of Nanotechnology in Concrete Design”, in Proceedings of the International

Conference Applications of Nanotechnology in Concrete Design (Scotland UK July 7 2005), Thomas Telford (2005) 87–96.

Gaitero J.J., Campillo I., Mondal P., Shah S.P., “Small Changes Can Make a Great Difference”. *Journal of Transportation Research Record* Vol. 1 (2010) 1–5.

Khaloo A., Hossein Mobini M., Hosseini P., “Influence of different types of nano-SiO₂ particles on properties of high-performance concrete”. *Con Build Mat*, Vol. 113 (2016) 188-201.

Li H., Xiao H., Ou J., “A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials”. *Cem Con Res* Vol. 34 (2004) 435–438.

Li H., Xiao H., Yuan J., Ou J., “Microstructure of cement mortar with nanoparticles”. *Compos. B Eng.* Vol. 35 No 2 (2004) 185–189.

Lin D.F., Lin K.L., Chang W.C., Luo H.L., Cai M.Q., “Improvements of nano-SiO₂ on sludge/fly ash mortar”. *Waste Manag.* Vol. 28 No 6 (2008) 1081–1087.

Monasterio M., Gaitero J.J., Erkizia E., Guerrero Bustos A.M., Miccio L.A., Dolado J.S., Cervený S., “Effect of addition of silica- and amine functionalized silica-nanoparticles on the microstructure of calcium silicate hydrate (C–S–H) gel”. *J Colloid Interf Sci* Vol. 450 (2015) 109-118.

Qing Y., Zenan Z., Deyu K., Rongshen C., “Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume”. *Con Build Mat*, Vol. 21, No 3 (2007) 539-545.

Shih J.-Y., Chang T.-P., Hsiao T.-C., “Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite”. *Mat Sci Eng A-Struct* Vol. A424 No 1-2 (2006) 266–274.

Singh L.P., Karade S.R., Bhattacharyya S.K., Yousuf M.M., Ahalawat S., “Beneficial role of nanosilica in cement based materials – A review”. *Con Build Mat* Vol. 47 (2013) 1069-1077.

Sobolev K., Flores I., Torres-Martinez L.M., Valdez P.L., Zarazua E., Cuellar E.L., “Engineering of SiO₂ nanoparticles for optimal performance in nano cement-based materials”, in *Proceedings of the NICOM3 3rd International Symposium on Nanotechnology in Construction* (Prague Czech Republic May 31 – June 2, 2009), Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2009) 139–148.

Tang M., Ba H., Li Y., “Study on compound effect of silica fume and nano-SiO_x for cementing composite materials”. *Guisuanyan Xuebao* Vol 31 No 5 (2003) 523–527.

Tobón J.I., Restrepo O.J., Payá J., “Comparative analysis of performance of portland cement blended with nanosilica and silica fume”. *Dyna rev.fac.nac.minas* Vol. 77 No 163 (2010) 37-46.

Yu R., Spiesz P., Brouwers H.J.H., “Effect of nano-silica on the hydration and microstructure development of Ultra-High Performance Concrete (UHPC) with a low binder amount”. *Con Build Mat*, Vol. 65 (2014) 140-150.

Zapata L.E., Portela G., Suárez O.M., Carrasquillo O., “Rheological performance and compressive strength of superplasticized cementitious mixtures with micro/nano-SiO₂ additions”. *Con Build Mat* Vol. 41 (2013) 708-716.

Zhang M.H., Islam J., “Use of nano-silica to reduce setting time and increase early strength of concretes with high volumes of fly ash or slag”. *Con Build Mat* Vol. 29 (2012) 573-580.