

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΤΜΗΜΑ: ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΛΙΚΩΝ



«ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ
ΤΣΙΜΕΝΤΟ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΜΕ ΝΑΝΟΎΛΙΚΑ: ΕΦΑΡΜΟΓΗ
ΣΤΗΝ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΜΝΗΜΕΙΩΝ ΠΟΛΙΤΙΣΤΙΚΗΣ
ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΑΣ»

ΤΑΛΑΡΟΥ ΑΓΓΕΛΙΚΗ-ΝΙΚΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: κ. Ε. Κοντού

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2017

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πίνακας περιεχομένων	1
Περίληψη	3
Ευχαριστίες	5
Κατάλογος Σχημάτων	6
Κατάλογος Πινάκων	8
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
1.1. Υλικά με βάση το τσιμέντο για την αναστήλωση μνημείων της πολιτιστικής μας κληρονομιάς.....	9
1.2. Ανασκόπηση του προβλήματος.....	10
1.3. Στόχος της διπλωματικής.....	11
1.4. Δομή της διπλωματικής.....	11
2. Νανοφύλλα γραφενίου και Νανοσωλήνες άνθρακα	12
2.1. Δομή και ιστορία	12
2.1.1. Νανοφύλλα γραφενίου	12
2.1.2. Νανοσωλήνες άνθρακα	14
2.2. Μέθοδοι παρασκευής	15
2.2.1. Νανοφύλλα γραφενίου	15
2.2.2. Νανοσωλήνες άνθρακα	16
2.3. Βιβλιογραφική ανασκόπηση	17
2.3.1. Νανοφύλλα γραφενίου για την ανάπτυξη ευφυών νανοσυνθέτων υλικών με βάση το τσιμέντο	17
2.3.2. Νανοσωλήνες άνθρακα για την ανάπτυξη ευφυών νανοσυνθέτων υλικών με βάση το τσιμέντο	19
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	25
3.1. Υλικά	25
3.2. Παρασκευή νανοσύνθετων υλικών και δοκιμών αναφοράς	26
3.2.1. Δοκίμια αναφοράς	26
3.2.2. Δοκίμια από νανοσύνθετα υλικά	27
3.3. Συντήρηση στα καλούπια	28
3.4. Πειραματικό πρόγραμμα	29
3.5. Αριθμός δοκιμών αναφοράς και νανοσύνθετων	30

3.6. Πιεζο-ηλεκτρικές ιδιότητες υπό την υποβολή μηχανικού φορτίου:	
3.6.1. Μονοτονική Θλίψη.....	30
3.6.2. Φόρτιση-Αποφόρτιση	32
3.6.3. Προοδευτική συσσώρευση βλάβης	32
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	33
4.1. Δοκίμια αναφοράς	33
4.1.1. Μονοτονική θλίψη	33
4.1.2. Φόρτιση- Αποφόρτιση	35
4.1.3. Προοδευτική συσσώρευση βλάβης	38
4.2. Μονοτονική θλίψη	39
4.2.1. Λευκό τσιμέντο και ΝΣΑ	39
4.2.2. Τσιμέντο τύπου I και ΝΓΦ	41
4.2.3. Τσιμέντο τύπου II και ΝΓΦ	43
4.3. Φόρτιση- Αποφόρτιση	45
4.3.1. Λευκό τσιμέντο και ΝΣΑ	45
4.3.2. Τσιμέντο τύπου I και ΝΓΦ	47
4.3.3. Τσιμέντο τύπου II και ΝΓΦ	49
4.4. Προοδευτική συσσώρευση βλάβης	51
5. Συμπεράσματα- Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	54
6. Βιβλιογραφικές αναφορές	55

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο βασικότερος στόχος των επιστημόνων για τη Συντήρηση των μνημείων της Πολιτιστικής μας Κληρονομιάς είναι η ανάπτυξη μεθόδων μη καταστρεπτικών ελέγχου ύπαρξης και ανάπτυξης βλαβών στο εσωτερικό του υλικού. Στο πλαίσιο αυτό στην παρούσα Διατριβή εξετάζεται η δυνατότητα χρήσης καινοτόμων υλικών στη νανοκλίμακα, όπως τα νανοφύλλα γραφενίου (ΝΦΓ) και οι νανοσωλήνες άνθρακα (ΝΣΑ), ως μέσο ενίσχυσης σε υλικά με βάση το τσιμέντο τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως σε εφαρμογές αποκατάστασης Μνημείων της Πολιτιστικής Κληρονομιάς. Κύριος στόχος της Διατριβής είναι η ανάπτυξη νέων καινοτόμων ναοσυνθέτων υλικών με βάση το τσιμέντο και η λεπτομερής εξέταση της ικανότητας αυτό-αίσθησης τους προκειμένου να χρησιμοποιηθούν σε τέτοιες εφαρμογές.

Σε αντίθεση με τις παραδοσιακές προσεγγίσεις που απαιτούν τη χρήση ενσωματωμένων ή επικολλημένων αισθητήρων υψηλού κόστους, ο σκοπός της παρούσας έρευνας είναι η ανάπτυξη ενός έξυπνου υλικού με ικανότητα παρακολούθησης της δομικής του ακεραιότητας με τη μέτρηση της μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης του ίδιου του υλικού. Το τελικό προϊόν θα παρέχει σημαντικές πληροφορίες όπως για παράδειγμα παρακολούθηση σε πραγματικό χρόνο της έναρξης και της διάδοσης της βλάβης στο εσωτερικό της περιοχής της αποκατάστασης.

Σύμφωνα με προγενέστερη έρευνα στο Εργαστήριο Αντοχής των Υλικών, αναπτύχθηκαν τρία διαφορετικά ναοσύνθετα υλικά με βάση το τσιμέντο. Τα τρία αυτά ναοσύνθετα υλικά παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας τρεις διαφορετικούς τύπους τσιμέντου α) λευκό τσιμέντο τύπου Aalborg (Νανοσύνθετο Α), β) τσιμέντο Portland τύπου Ι (Νανοσύνθετο Β), γ) τσιμέντο Portland τύπου ΙΙ (Νανοσύνθετο Γ), οι οποίοι χρησιμοποιούνται στην αποκατάσταση μνημείων της Πολιτιστικής μας Κληρονομιάς. Το ναοσύνθετο Α, ενισχύθηκε χρησιμοποιώντας πολυ-φλοιικούς ναοσωλήνες άνθρακα (ΝΣΑ) (multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)) με διάμετρο 25-30 nm και μήκος 5μm. Το ναοσύνθετο Β, ενισχύθηκε χρησιμοποιώντας νανοφύλλα γραφενίου (ΝΦΓ) (exfoliated graphene nanoplatelets (xGnPs)) πάχους 25 μm τα οποία παρασκευάστηκαν με αποφλοίωση/απολέπιση γραφίτη. Τέλος, στο

νανοσύνθετο Γ χρησιμοποιήθηκαν απλά νανοφύλλα γραφενίου (ΝΦΓ) (graphene nanoplatelets (GNPs)) μικρότερου πάχους (8 μm).

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η πιεζο-ηλεκτρική τους συμπεριφορά, δηλαδή η μεταβολή της ηλεκτρικής τους αντίστασης κατά τη επιβολή μηχανικού φορτίου. Αρχικώς, εξετάστηκε η επίδραση του ρυθμού μετατόπισης στη πιεζο-αγώγιμη συμπεριφορά των νανοσυνθέτων υλικών κατά τη διάρκεια μηχανικών δοκιμών μονοτονικής θλίψης. Στη συνέχεια, τα νανοσύνθετα υλικά υποβλήθηκαν σε πειράματα φόρτισης-αποφόρτισης υπό σταθερό θλιπτικό φορτίο στην ελαστική περιοχή φόρτισης. Διερευνήθηκε η ικανότητα αυτό-αίσθησης στη περίπτωση εφαρμογής τριών διαφορετικών μηχανικών τάσεων. Τέλος, τα νανοσύνθετα υλικά υποβλήθηκαν σε δοκιμές προοδευτικής συσσώρευσης βλάβης (φόρτιση – αποφόρτιση με προοδευτικά αυξανόμενο μέγιστο μηχανικό φορτίο) προκειμένου να προσδιοριστεί η πιεζο-αγώγιμη απόκριση του υλικού για διάφορα στάδια γνωστής αναπτυσσόμενης βλάβης στο εσωτερικό του υλικού λόγω των μηχανικών φορτίσεων.

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η ενίσχυση με αγώγιμες νανοδομές ήταν απαραίτητη. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ηλεκτρικής αντίστασης σε δοκίμια αναφοράς για όλες της εξεταζόμενες μήτρες δεν ήταν ικανοποιητικά. Για το λόγο αυτό, καθίσταται αδύνατη η παρακολούθηση σε δοκίμια ανεξαρτήτου μήτρας δίχως νανοενίσχυση με τη μεθοδολογία της μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης. Ο ρυθμός μετακίνησης της τραβέρσας της μηχανής έδειξε ότι δεν επηρεάζει την θλιπτική αντοχή των δοκιμίων. Σε όλες τις περιπτώσεις και για όλα τα υλικά που εξετάστηκαν παρατηρήθηκε γραμμική συσχέτιση μεταξύ μηχανικού φορτίου στην ελαστική περιοχή και μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης. Το υλικό τσιμέντο τύπου Ι με ΝΦΓ πλάτους 25 μm παρουσίασε βέλτιστη πιεζοαγώγιμη συμπεριφορά δίχως απομένουσες μετρήσεις μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης μετά από κάθε αποφόρτιση. Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε και για τα τρία εξεταζόμενα εύρη τάσεων στην ελαστική περιοχή φόρτισης. Τέλος, το τσιμέντο τύπου Ι με νανοφύλλα γραφενίου (ΝΦΓ) έδωσε το μεγαλύτερο εύρος μεταβολής ηλεκτρικής αντίστασης για το ίδιο πρωτόκολλο μηχανικής καταπόνησης έναντι των υπολοίπων υλικών. Αυτό επιτρέπει την μεγαλύτερη ευκρίνεια των μετρήσεων σε περιπτώσεις παρακολούθησης της δομικής ακεραιότητας υλικών και κατασκευών.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέποντα καθηγήτριά μου κ. Ε. Κοντού για τη βοήθειά της καθώς και για τις συμβουλές της καθ' όλη τη διάρκεια της διατριβής μου. Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον Καθηγητή κ. Σταύρο Κουρκουλή για τη θερμή φιλοξενία που μου προσέφερε στο Εργαστήριο του δίνοντας μου τη δυνατότητα να πραγματοποιήσω όλες τις πειραματικές δοκιμές της Διατριβής μου στις εγκαταστάσεις του Εργαστηρίου Αντοχής των Υλικών αλλά και για τις πολύτιμες συμβουλές του. Θα ήθελα να ευχαριστώ επίσης θερμά τη Δρ. Ζωή Μεταξά για τη συνεργασία, την καθοδήγηση και το προσωπικό ενδιαφέρον που έδειξε για την εκπόνηση της Διατριβής. Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις ιδιαίτερες ευχαριστίες μου προς τους γονείς μου Κωνσταντίνο Τάλαρο και Βλασία Καλογεροπούλου καθώς και τον σύντροφό μου Αναστάσιο Δρακουλαράκο που με την αμέριστη αγάπη και συμπαράσταση τους με στήριξαν για να ολοκληρώσω την παρούσα έρευνα.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Οι τρεις μορφές άνθρακα: α) φουλερένια 0-διαστάσεων (0D), β) μονοφλοιϊκός νανοσωλήνας άνθρακα 1-διάστασης (1D), και γ) νανοφύλλο γραφενίου 2-διαστάσεων (2D) [6].

Σχήμα 2: Αναδίπλωση ενός φύλλου γραφίτη ώστε να δημιουργηθεί ο νανοσωλήνας

Σχήμα 3: α) μονοφλοιϊκός νανοσωλήνας, β) πολυφλοιϊκός νανοσωλήνας με διπλά τοιχώματα και γ) πολυφλοιϊκός νανοσωλήνας

Σχήμα 4: Μηχάνημα ανάδευσης της εταιρείας TECHNOSTEST.

Σχήμα 5: Μηχάνημα υπερήχων

Σχήμα 6: Φωτογραφία καλουπιού.

Σχήμα 7: Διαστάσεις δοκιμίου.

Σχήμα 8: Καταγραφικό Agilent 34970a κατάλληλο για την απασχολημένη μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης με τη μέθοδο των δύο και τεσσάρων καλωδίων.

Σχήμα 9: Μηχανή Instron 300kN και δοκίμιο τοποθετημένο στη μηχανή.

Σχήμα 10: Σερβο-υδραυλική μηχανή MTS μέγιστου φορτίου 10 kN και δοκίμιο τοποθετημένο στη διάταξη.

Σχήμα 11: Διάγραμμα μονοτονικής θλίψης δοκιμίων αναφοράς λευκού τσιμέντου.

Σχήμα 12: Διάγραμμα μονοτονικής θλίψης δοκιμίων αναφοράς τσιμέντου τύπου Ι.

Σχήμα 13: Διάγραμμα μονοτονικής θλίψης δοκιμίων αναφοράς τσιμέντου τύπου II.

Σχήμα 14: Διάγραμμα φόρτισης- αποφόρτισης δοκιμίων αναφοράς λευκού τσιμέντου.

Σχήμα 15: Διάγραμμα φόρτισης- αποφόρτισης δοκιμίων αναφοράς τσιμέντου τύπου I.

Σχήμα 16: Διάγραμμα φόρτισης- αποφόρτισης δοκιμίων αναφοράς τσιμέντου τύπου II.

Σχήμα 17: Διάγραμμα προοδευτικής συσσώρευσης βλάβης δοκιμίων αναφοράς τσιμέντου τύπου I.

Σχήμα 18: Διάγραμμα μονοτονικής θλίψης ναοσύνθετου υλικού με ΝΣΑ με ρυθμό μετατόπισης: α) 0.1 mm/min, β) 0.5 mm/min και γ) 1mm/min

Σχήμα 19: Διάγραμμα μονοτονικής θλίψης ναοσύνθετου υλικού με ΝΦΓ πλάτους 25 μm με ρυθμό μετατόπισης: α) 0.1 mm/min, β) 0.5 mm/min και γ) 1mm/min.

Σχήμα 20: Διάγραμμα μονοτονικής θλίψης ναοσύνθετου υλικού με ΝΦΓ πλάτους 8μm με ρυθμό μετατόπισης: α) 0.1 mm/min, β) 0.5mm/min και γ) 1 mm/min

Σχήμα 21: Διάγραμμα φόρτισης- αποφόρτισης ναοσύνθετου υλικού με ΝΣΑ για φορτία: α) 5 MPa, β) 10 MPa και γ) 20MPa.

Σχήμα 22: Διάγραμμα φόρτισης – Αποφόρτισης ναοσύνθετου υλικού με ΝΦΓ πλάτους 25 μm για φορτία α) 5 MPa, β) 10MPa και γ) 20 MPa

Σχήμα 23: Διάγραμμα φόρτισης – Αποφόρτισης ναοσύνθετου υλικού με ΝΦΓ πλάτους 8 μm για φορτία α) 5 MPa, β) 10MPa και γ) 20 MPa.

Σχήμα 24: Διαγράμματα προοδευτικής συσσώρευσης βλάβης: α) Λευκό τσιμέντο με ΝΣΑ, β) Τσιμέντο τύπου I με ΝΦΓ πλάτους 25 μm και γ) Τσιμέντο τύπου II με ΝΦΓ πλάτους 8 μm

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Υλικά και ποσότητες για τα αιωρήματα.

Πίνακας 2: Αναλογίες πρώτων υλών για τη παρασκευή δοκιμών αναφοράς

Πίνακας 3: Αναλογίες υλικών για τη παρασκευή των νανοσύνθετων δοκιμών

Πίνακας 4: Συνολικός αριθμός δοκιμών

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1. Εισαγωγή

1.1. Υλικά με βάση το τσιμέντο για την αναστήλωση μνημείων της πολιτιστικής μας κληρονομιάς

Σε ολόκληρο τον Κόσμο και ιδιαίτερα στην Ελλάδα συναντάμε Αρχαία Μνημεία με μεγάλη ιστορική σημασία και αξία. Τα Μνημεία αυτά παρότι είναι άξια θαυμασμού ταυτόχρονα δημιουργούν και πολλές υποχρεώσεις. Τα κτήρια αυτά με το πέρασμα των χρόνων έχουν υποστεί μεγάλες φθορές. Τα περισσότερα από αυτά επισκευάζονται χρησιμοποιώντας τσιμεντοειδή υλικά ή και σε μερικές περιπτώσεις είναι κατασκευασμένα από υλικά με βάση το τσιμέντο. Τα τσιμεντοειδή υλικά παρότι έχουν πολλά πλεονεκτήματα (ευκολία στη χρήση, χαμηλό κόστος κ.τ.λ.), λόγω της χαμηλής τους εφελκυστικής αντοχής και της μικρής τους παραμόρφωσης ρηγματώνονται εύκολα.

Στον Ελληνικό χώρο από τη δεκαετία του 70' χρησιμοποιείται ευρύτατα από τους επιστήμονες που εργάζονται για τη Συντήρηση των Μνημείων της Ακρόπολης, η πρωτοποριακή μέθοδος ενίσχυσης της δομής με στερεωτικά προϊόντα τα οποία επαναφέρουν την αρχική συνεκτικότητα και αυξάνουν τις μηχανικές αντοχές του υλικού. Ωστόσο, παρόλο που η συγκεκριμένη μέθοδος εφαρμόζεται πάνω από 30 έτη, υπάρχουν αρκετά σημεία, τα οποία χρήζουν περαιτέρω διερεύνησης γιατί τα υλικά αυτά είναι ψαθυρά και συνεχίζουν να ρηγματώνονται εύκολα δημιουργώντας μεγάλα προβλήματα στην αντικατάσταση καθώς και η επισκευή τους είναι ιδιαίτερα ακριβή. Όλα αυτά οδηγούν στην ανάγκη για ανάπτυξη ασφαλέστερων κατασκευών με δυνατότητα τη παρακολούθηση σε πραγματικό χρόνο της δομικής τους ακεραιότητας.

Οι Valeriy et.al [1] επικεντρώνονται στην συμβατότητα δηλαδή να αποδοθεί όσο το δυνατόν καλύτερα η αρχική εμφάνιση. Κατά την αντικατάσταση των παλαιών υλικών πρέπει να βεβαιωθούν αρχικά αν το νέο υλικό είναι συμβατό ώστε να αποφευχθούν καταπονήσεις στις ενώσεις και να ελαχιστοποιηθούν οι χημικές και διορθωτικές διαφορές του υποκειμένου και των νέων υλικών. Επίσης έχει επιτευχθεί η αποτροπή εισχώρησης νερού και συσσώρευσης άλατος. Συμπεραίνουν ότι η χρήση των πλαστικών έχει μειώσει αισθητά το πορώδες του τσιμέντου.

Η εργασία των Kourkoulis et.al [2] αναφέρεται στην μεθοδολογία αξιολόγησης αποκατάστασης των επιστηλίων. Διαπιστώθηκαν εσφαλμένες πρακτικές λόγω άνισων κατανομών βάρους ή λανθασμένες υποθέσεις σε βασικούς κανονισμούς της φυσικής. Τα προβλήματα αυτά δημιουργούνται λόγω των σημείων που ασκείται περισσότερη μηχανική τάση στα επισκευασμένα επιστήλια που βρίσκονται κοντά στους άβακες. Σε επόμενο άρθρο, οι Kourkoulis et.al [3] αναλύουν τις συγκεκριμένες αναστηλώσει σε σχέση με τις ιδιότητες του μαρμάρου του Διονύσου. Σύμφωνα με την θεωρία των Bernoulli-Euler η τάση στο επιστήλιο δεν είναι ομοιόμορφη. Συμπεραίνεται ότι τα ιστορικά επιστήλια παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές μηχανικής τάσης στα σημεία που είναι συνδεδεμένα με τους άβακες. Σε άλλο άρθρο [4] αναφέρονται στο ποιες γωνίες θραύσης είναι αναλογικές και προβλέψιμες και ποιες δεν είναι. Η χρήση σκυροδέματος, τιτανίου και μαρμάρου στους αναστηλωμένους ναούς, η οποία είναι η κύρια μέθοδος αναστήλωσης του Παρθενώνα, ενώ είναι εύκολη στη χρήση, φαίνεται να προκαλεί μη γραμμικές τάσεις λόγω των διαφορετικών μηχανικών χαρακτηριστικών των τριών υλικών. Ο καλύτερος τρόπος να μελετηθούν τα επιστήλια θα ήταν αριθμητικά, όμως αυτό δεν είναι πρακτικά εφαρμόσιμο γιατί έτσι όπως έχουν θραυστεί δεν επιτρέπουν στις ράβδους τιτανίου να τοποθετηθούν σε ομοιογενείς θέσεις.

1.2. Ανασκόπηση του προβλήματος

Στις μέρες η πλειονότητα των κατασκευών πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας υλικά με βάση το τσιμέντο όπως για παράδειγμα το σκυρόδεμα. Αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι τα εν λόγω υλικά παρουσιάζουν υψηλή θλιπτική αντοχή έχουν χαμηλό κόστος και ευκολία στη χρήση. Παρ' όλα αυτά, εξαιτίας της χαμηλής εφελκυστικής τους αντοχής, της μικρής ικανότητας παραμόρφωσης και της χαμηλής ενέργειας θραύσης, ρηγματώνονται πολύ εύκολα με αποτέλεσμα να μειώνεται η ανθεκτικότητά τους.

Σύμφωνα με τις παραδοσιακές προσεγγίσεις, που κατά την παρούσα περίοδο χρησιμοποιούνται από τη δομική βιομηχανία για την παρακολούθηση της δομικής ακεραιότητας των δομικών στοιχείων, απαιτείται η χρήση ενσωματωμένων ή προσκολλημένων αισθητήρων υψηλού κόστους. Οι αισθητήρες τοποθετούνται σε συγκεκριμένες περιοχές και ο αριθμός των αισθητήρων που χρησιμοποιούνται βασίζεται κυρίως σε οικονομικά κριτήρια. Ακόμη, ένα πρόσθετο πρόβλημα είναι η ευαισθησία των αισθητήρων η οποία επηρεάζεται από τις διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες.

Η παρούσα έρευνα στηρίζεται στην καινοτόμα ιδέα ότι η μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης του υλικού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρακολούθηση της δομικής ακεραιότητας και την αποτίμηση της βλάβης της κατασκευής. Συγκεκριμένα σκοπός είναι να μπορεί το ίδιο το υλικό να χρησιμοποιηθεί για

τον έλεγχο της συμπεριφοράς μιας κατασκευής κατά τη λειτουργία της έτσι ώστε με την πρόωρη διάγνωση να αντιμετωπίζονται πιθανά προβλήματα και να αποφεύγονται οι δαπανηρές επισκευές. Επειδή τα υλικά με βάση το τσιμέντο δεν είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού, η χρήση αγώγιμης ενίσχυσης είναι απαραίτητη για να προσδώσει στο υλικό την ικανότητα να μεταφέρει ηλεκτρικό ρεύμα. Μέχρι στιγμής, για την ανάπτυξη ευφυών συνθέτων υλικών με βάση το τσιμέντο έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ίνες άνθρακα.

1.3. Σκοπός της διπλωματικής

Η παρούσα διπλωματική ασχολείται με την ανάπτυξη και μελέτη νέων καινοτόμων νανοσυνθέτων υλικών με βάση το τσιμέντο ενισχυμένων με νανοφύλλα γραφενίου ή νανοσωλήνες άνθρακα. Σύμφωνα με προγενέστερη έρευνα του εργαστηρίου Αντοχής των Υλικών, η παρούσα Διατριβή ασχολείται με την λεπτομερή εξέταση των πιεζο-ηλεκτρικών ιδιοτήτων τριών διαφορετικών νανοσυνθέτων υλικών με βάση το τσιμέντο.

1.4. Δομή της διπλωματικής

Η παρούσα διπλωματική αποτελείται από πέντε κεφάλαια. Στο **πρώτο κεφάλαιο**, το οποίο αποτελεί την εισαγωγή της διατριβής, παρουσιάζονται το ερευνητικό πρόβλημα, οι στόχοι της διπλωματικής και η δομή της. Στο **δεύτερο κεφάλαιο** παρουσιάζονται η δομή και οι τυπικές διαδικασίες σύνθεσης των νανο-υλικών (νανοφύλλα γραφενίου και νανοσωλήνες άνθρακα). Επιπλέον, παρουσιάζεται βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με τις ερευνητικές προσπάθειες που έχουν γίνει μέχρι στιγμής για την ανάπτυξη νανοσυνθέτων υλικών με βάση το τσιμέντο με ικανότητα αυτό-αίσθησης. Η μεθοδολογία προσέγγισης, τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στη διπλωματική καθώς και οι ιδιότητές τους παρατίθενται στο **τρίτο κεφάλαιο**. Στο ίδιο κεφάλαιο αναφέρεται λεπτομερώς η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή τόσο των δοκιμών αναφοράς όσο και των νανοσύνθετων υλικών, η συντήρηση των δοκιμών στα καλούπια, το πειραματικό πρόγραμμα, ο ακριβής αριθμός των δοκιμών και η μεθοδολογία διεξαγωγής των πειραμάτων. Στο **τέταρτο κεφάλαιο** παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα. Και τέλος στο **πέμπτο κεφάλαιο** της διατριβής συνοψίζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την έρευνα που διεξήχθη και προτείνονται προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

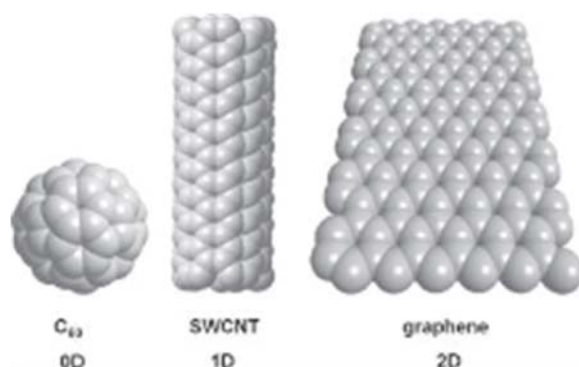
2. Νανοφύλλα γραφενίου και νανοσωλήνες άνθρακα

2.1. Δομή και ιστορία

2.1.1. Νανοφύλλα γραφενίου

Το γραφένιο είναι ένα δισδιάστατο νανοϋλικό με εξαιρετικές μηχανικές, ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται αρχικώς η ιστορία του γραφενίου και η δομή του. Ακολουθώς, παρατίθενται οι διάφοροι μέθοδοι παρασκευής των νανοφύλλων γραφενίου και οι ιδιότητες τους.

Το γραφένιο είναι ένα δισδιάστατο φύλλο πάχους ενός ατόμου άνθρακα. Τα άτομα άνθρακα από τα οποία αποτελείται το φύλλο γραφενίου ενώνονται με sp^2 δεσμούς και σχηματίζουν μια κυψελοειδή δομή. Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 1, το γραφένιο είναι μια δισδιάστατη μορφή άνθρακα το οποίο δημιουργεί ένα μοναδικό δυσδιάστατο περιβάλλον για τη μεταφορά ηλεκτρονίων. Άλλοι τύποι άνθρακα, είναι για παράδειγμα οι άνθρακες μηδενικής διάστασης (0D), δηλαδή τα φουλερένια, τα οποία συμπεριφέρονται ως μονωτές, ενώ οι μονοφλοιικοί νανοσωλήνες άνθρακα, οι οποίοι είναι ένα νανοϋλικό άνθρακα μίας διάστασης (1D), σχηματίζονται αναδιπλώνοντας ένα μονατομικό φύλλο γραφίτη, επιδεικνύουν εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα μόνο κατά τον άξονα τους.



Σχήμα 1: Οι τρεις μορφές άνθρακα: α) φουλερένια 0-διαστάσεων (0D), β) μονοφλοιικός νανοσωλήνας άνθρακα 1-διάστασης (1D), και γ) νανοφύλλο γραφενίου 2-διαστάσεων (2D) [6].

Το γραφένιο είναι ένα πολλά υποσχόμενο νανο-υλικό, από την έλευση του οποίου το 2004 η επιστημονική κοινότητα έδειξε μεγάλο ενδιαφέρον. Παρατηρείται λοιπόν εκθετική αύξηση στα υλικά με βάση το γραφένιο καθώς επίσης και μεγάλη αύξηση στον αριθμό των εκδόσεων τους. Το γραφένιο «μητέρα όλων των υλικών ενισχυμένα με γραφίτη» όπως το αποκαλούν χαρακτηρίζεται ως ένα από τα πιο δύσκαμπτα (με μέτρο ελαστικότητας ~ 1 TPa) υλικά, παρουσιάζει μέγιστη ηλεκτρική αγωγιμότητα πάνω από 6000 S/cm, θερμική αγωγιμότητα 5000 W/mK και καλή χημική αντίσταση. Είναι επομένως εξαιρετικά ισχυρό για το πολύ χαμηλό βάρος του καθώς και έχει τη δυνατότητα να μεταφέρει θερμότητα και ηλεκτρική ενέργεια με μεγάλη αποτελεσματικότητα. Το ενδιαφέρον της Επιστημονικής κοινότητας για το γραφένιο και τον συνδυασμό των εξαιρετικών μηχανικών, ηλεκτρικών και θερμικών ιδιοτήτων του προέκυψε με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων της μήτρας σε υλικά όπως πολυμερή, υλικά με βάση το τσιμέντο κ.ά.

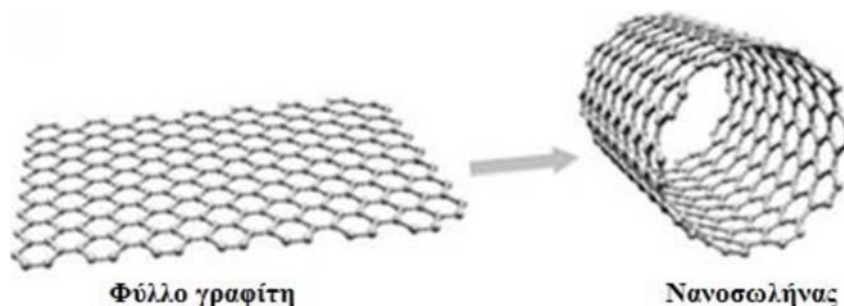
Το 1859, ο Μπρόντι ήταν ο πρώτος που παρασκεύασε οξειδίο του γραφίτη από την οξειδωση του γραφίτη, με αμιζόν οξύ και χλωρικό κάλιο του αζώτου υπό ψύξη. Το 1898, ο Staudenmaier βελτίωσε αυτό το πρωτόκολλο με χρήση πυκνού θειικού οξέος, καθώς και αμιζόντος νιτρικού οξέος προσθέτοντας χλωρικό οξύ σε πολλαπλά κλάσματα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Το 1958, ο Hummers ανέφερε τη μέθοδο που συνηθέστερα χρησιμοποιείται σήμερα, κατά την οποία ο γραφίτης οξειδώνεται σε κατεργασία με KMnO_4 και NaNO_3 συγκεντρωμένα σε διάλυμα με H_2SO_4 . Αυτές οι τρεις μέθοδοι περιλαμβάνουν τις αρχικές διαδρομές για τη διαμόρφωση του οξειδίου του γραφενίου (Graphene Oxide – GO).

Το 2004 ανακαλύφθηκε το γραφένιο από τους Geim και Novoselov, οι οποίοι κατάφεραν να το απομονώσουν με τη βοήθεια μιας κολλητικής ταινίας και βραβεύτηκαν με το Νόμπελ Φυσικής το 2010 [5].

Πρόσφατα ανακαλύφθηκε μια καινούργια ομάδα γραφενίου, τα νανοφύλλα γραφενίου (Nano Graphene Platelets - NGPs) τα οποία αποτελούνται από επιμέρους στρώματα γραφίτη το ένα πάνω στο άλλο με νανομετρικό πάχος νιφάδας 2-100 nm και ίδιες ιδιότητες με το μονοστρωματικό γραφένιο. Τα νανοφύλλα γραφενίου παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι αυτών του οξειδίου του γραφενίου. Έχουν πιο απλούς τρόπους προετοιμασίας, καλύτερη αγωγιμότητα, λιγότερα ελαττώματα και δεν είναι απαραίτητη η επεξεργασία τους μετά τη μείωση των φύλλων τους.

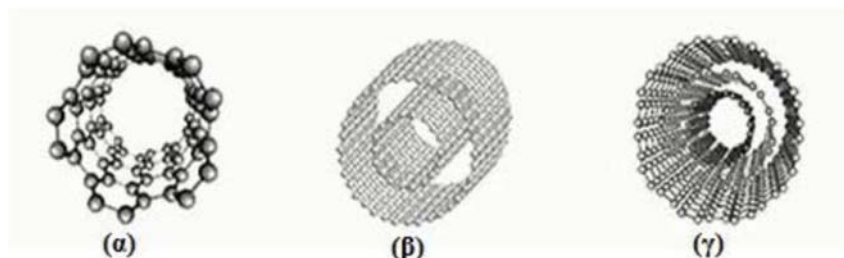
2.1.2. Νανοσωλήνες Άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Sumio Iijima. Αποτελούνται από ομόκεντρους κυλίνδρους γραφίτη, οι οποίοι είναι κλειστοί σε κάθε άκρο με πενταμελείς δακτυλίους. Οι νανοσωλήνες, είναι φτιαγμένοι από ένα μονατομικό επίπεδο το οποίο έχει αναδιπλωθεί έτσι ώστε να δημιουργηθεί ένας σωλήνας (Σχήμα 2) του οποίου τα άκρα στη συνέχεια κλείνονται από ημισφαιρικά φουλερένια.



Σχήμα 2: Αναδίπλωση ενός φύλλου γραφίτη ώστε να δημιουργηθεί ο νανοσωλήνας.

Οι νανοσωλήνες ανάλογα με το πλήθος των στρωμάτων γραφίτη, διακρίνονται στις εξής κατηγορίες: α) μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες (single - walled carbon nanotubes ,SWNT) οι οποίοι είναι το αποτέλεσμα ενός διπλωμένου φύλλου γραφίτη, β), πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες με δύο τοιχώματα (double - walled carbon nanotubes, DWCNT) οι οποίοι είναι αποτέλεσμα διπλών φύλλων γραφίτη τα οποία διπλώνονται και σχηματίζουν έναν κύλινδρο και γ) πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες (multi - walled carbon nanotubes, MWCNT) οι οποίοι περιγράφονται ως το αποτέλεσμα πολλών φύλλων γραφίτη τα οποία διπλώνονται και σχηματίζουν κύλινδρο όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 3.



Σχήμα 3: α) μονοφλοιϊκός νανοσωλήνας, β) πολυφλοιϊκός νανοσωλήνας με διπλά τοιχώματα και γ) πολυφλοιϊκός νανοσωλήνας.

2.2. Μέθοδοι παρασκευής

2.2.1. Νανοφύλλα γραφενίου

Οι μέθοδοι παρασκευής γραφενίου μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες:

1. Νανοϋλικά που παρασκευάζονται με μεθόδους από «πάνω προς τα κάτω». Οι εν λόγω μέθοδοι περιλαμβάνουν την: α)μηχανική αποφλοίωση και β) χημική οξειδωση που ακολουθείται από μείωση των παραγώγων του γραφενίου όπως του οξειδίου του γραφενίου.
2. Νανοϋλικά που παρασκευάζονται με μεθόδους από «κάτω προς τα επάνω». Σε αντίθεση με τις παραπάνω μεθόδους, οι μέθοδοι bottom-up περιλαμβάνουν: (α) την επιταξιακή ανάπτυξη σε καρβίδιο του πυριτίου και άλλων υποστρωμάτων, (β) την χημική εναπόθεση ατμού και (γ) τις μεθόδους εκκένωσης .

➤ Μηχανική αποφλοίωση

Το «τέλειο» γραφένιο, το οποίο παρουσιάζει εξαιρετική καθαρότητα και είναι απαραίτητο για τις θεμελιώδεις μελέτες μπορεί να αποκτηθεί από μηχανική απολέπιση. Η μηχανική αποφλοίωση είναι μια απλή διαδικασία όπου ένα ξηρό πυρολυτικό στρώμα γραφίτη χαραγμένο με πλάσμα οξυγόνου και προσκολλημένο σε μια φωτογραφία αντίστασης, αποφλοιώνεται με κολλητική ταινία. Οι λεπτές νιφάδες από την φωτογραφία αντίστασης πλένονται σε ακετόνη και μεταφέρονται σε ένα πλακίδιο πυριτίου. Διαπιστώθηκε ότι αυτές οι νιφάδες αποτελούνται είτε από ένα είτε από μερικά στρώματα γραφενίου. Παρά την εξαιρετική ποιότητα του νανοϋλικού που συντίθεται χρησιμοποιώντας τη συγκεκριμένη μέθοδο, η ποσότητα που μπορεί να παραχθεί είναι αρκετά περιορισμένη χωρίς να υπάρχει δυνατότητα κλιμάκωσης (scale up) της μεθόδου.

➤ Χημική οξείδωση

Η πρώτη ένωση παρεμβολής σε γραφίτη (graphite intercalation compound - GIC), παρασκευάστηκε από τον Schafheutle το 1841, ενώ διέλυε κρυσταλλικές νιφάδες γραφίτη σε διάλυμα θειικού οξέος. Η παρεμβολή όμως του γραφίτη από άτομα ή μόρια, όπως αλκαλικά μέταλλα ή μεταλλικά οξέα αυξάνει την απόσταση μεταξύ των ενδιάμεσων στρωμάτων του, αποδυναμώνοντας τις αλληλεπιδράσεις των ενδιάμεσων στρωμάτων και τη διευκόλυνση της αποφλοίωσης του GIC με μηχανικές ή θερμικές μεθόδους. Η παρεμβολή γραφίτη από ένα μείγμα θειικού και νιτρικού οξέος παράγει ένα υψηλότερο στάδιο GIC που μπορεί να αποφλοιωθεί με ταχεία θέρμανση ή επεξεργασία με μικροκύματα της αποξηραμένης σκόνης, παράγοντας ένα υλικό που συνήθως αναφέρεται ως διογκωμένου γραφίτη.

➤ **Χημική εναπόθεση ατμού**

Η χημική εναπόθεση ατμού (CVD) είναι μια εναλλακτική μέθοδος της μηχανικής αποφλοιώσης και χρησιμοποιείται για την απόκτηση υψηλής ποιότητας γραφενίου. Είναι κατάλληλη για παραγωγή μεγάλης κλίμακας γραφενίου πάχους μονού ή μερικών φύλλων. Κατά την χημική εναπόθεση ατμού τα νανοστρωματίδια γραφενίου (graphene nanosheets-GNS) αναπτύσσονται σε μεταλλικές επιφάνειες μετάβασης με τη χρήση αερίων υδρογονανθράκων, οι οποίοι αποτελούν τη βάση για την ανάπτυξη των νανοστρωματιδίων, σε θερμοκρασία απόθεσης περίπου 1000°C. Οι Li et al. [6] ανέπτυξαν μία μέθοδο χημικής εναπόθεσης ατμού κατάλληλη για τη σύνθεση ταινιών από ομοιόμορφα νανοστρωματίδια γραφενίου μεγάλης επιφάνειας (λόγου διάστασης) και υψηλής ποιότητας σε υπόστρωμα από φύλλα χαλκού με τη χρήση ενός μείγματος μεθανίου και υδρογόνου. Τα νανοσωματίδια που λαμβάνονται χρησιμοποιώντας την παραπάνω μέθοδο είναι κυρίως μονής στρώσης. Ένα πολύ μικρό ποσοστό (μικρότερο από 5%) παρουσιάζει μερικά στρώματα γραφενίου.

➤ **Επιταξιακή ανάπτυξη σε καρβίδιο του πυριτίου (SiC)**

Είναι μια πολύ ελπιδοφόρα μέθοδος για τη σύνθεση ενιαίων φύλλων γραφενίου πολλαπλών στρωμάτων. Τα νανοφύλλα συντίθενται πάνω σε μονά κρυσταλλικά υποστρώματα SiC τα οποία θερμαίνονται υπό κενό σε υψηλές θερμοκρασίες της τάξης των 1200 - 1600°C. Δεδομένου ότι ο ρυθμός εξάχνωσης του πυριτίου είναι υψηλότερος από εκείνο του άνθρακα, ο περίσσιος άνθρακας που μένει πάνω στην επιφάνεια αναδιατάσσεται για να σχηματίσει τα νανοστρωματίδια γραφενίου.

2.2.2. Νανოსωλήνες άνθρακα

Οι νανοςωλήνες άνθρακα μπορούν να παραχθούν με διάφορες τεχνικές. Οι πιο βασικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των νανοςωλήνων άνθρακα είναι οι εξής :

➤ **Ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης** (carbon arc discharge) η οποία χρησιμοποιεί δύο ράβδους γραφίτη στους οποίους εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού. Οι ράβδοι λειτουργούν ως πόλοι και πλησιάζουν μεταξύ τους, παράγοντας ένα ίζημα το οποίο αποτελείται από μία σκληρή εξωτερική στοιβάδα και έναν μαλακό πυρήνα ο οποίος περιέχει πολυφλοιϊκούς νανοςωλήνες και άμορφο άνθρακα.

➤ **Εξάχνωση γραφίτη με λέιζερ** (laser vaporization) στην οποία μία ράβδος γραφίτη τοποθετείται σε κλίβανο σε θερμοκρασία 1200°C. Μία ακτίνα λέιζερ χρησιμοποιείται για την εξάχνωση/εξάτμιση ενός μέρους του γραφίτη. Ένα αδρανές αέριο (Ar ή He) χρησιμοποιείται για τη

μεταφορά του ατμοποιημένου άνθρακα σ' ένα συλλέκτη ο οποίος ψύχεται με τη χρήση νερού.

- **Χημική εναπόθεση ατμού** (chemical vapor deposition, CVD) κατά την οποία οι νανοσωλήνες άνθρακα παράγονται από την εναπόθεση αερίων που περιέχουν υδρογονάνθρακες με καταλύτη. Τα αέρια θερμαίνονται και στην επιφάνεια του καταλύτη διασπώνται οι δεσμοί του άνθρακα και του υδρογόνου και δημιουργείται άμορφος άνθρακας. Με τις υψηλές θερμοκρασίες, ο άνθρακας σχηματίζεται σε νανοσωλήνες άνθρακα.

2.2.3. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Στο υπο-κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η βιβλιογραφική έρευνα, η οποία αφορά τη χρήση νανοφύλλων γραφενίου και νανοσωλήνων άνθρακα για την ενίσχυση νανოსύνθετων υλικών παρασκευασμένων χρησιμοποιώντας διαφορετικούς τύπους τσιμέντου. Αρχικώς, παρουσιάζονται εργασίες που αφορούν τα υλικά με βάση το τσιμέντο ενισχυμένα με νανοφύλλα γραφενίου. Εν συνεχεία, παρουσιάζονται ερευνητικές προσπάθειες τσιμεντοειδών υλικών ενισχυμένων με νανοσωλήνες άνθρακα. Η βιβλιογραφική ανασκόπηση επικεντρώνεται στις διάφορες μεθόδους διασποράς που έχουν αναπτυχθεί καθώς και στις ηλεκτρικές και πιεζο-ηλεκτρικές ιδιότητες των παραχθέντων νανοσυνθέτων υλικών.

2.2.3.1. Νανοφύλλα γραφενίου για την ανάπτυξη ευφυών νανοσυνθέτων υλικών με βάση το τσιμέντο

Η χρήση του γραφενίου ως ενίσχυση σε υλικά με βάση το τσιμέντο βρίσκεται ερευνητικά ακόμα σε προκαταρκτικό στάδιο. Οι περισσότερες εργασίες αναφέρουν τη χρήση οξειδίου του γραφενίου, το οποίο παρουσιάζει πολύ χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και χαρακτηρίζεται ως μονωτής. Γι' αυτό το λόγο κρίνεται ακατάλληλο για την ανάπτυξη νανοσυνθέτων υλικών με πιεζο-αντιστατικά χαρακτηριστικά.

Η δυνατότητα της χρήσης νανοφύλλων γραφενίου ως μέσο ενίσχυσης υλικών με βάση το τσιμέντο ερευνήθηκε αρχικά από τους Zohhadi et al. [7] ο οποίοι χρησιμοποίησαν νανοφύλλα γραφενίου πάχους 8 nm και πλάτους 150 έως 3000 nm, σε περιεκτικότητες 0.01 και 0.1% κατά βάρος του τσιμέντου. Τα νανοφύλλα τροποποιήθηκαν χημικά χρησιμοποιώντας οξέα έτσι ώστε να μειωθεί η υδροφοβικότητα τους. Μετά την τροποποίηση τους πλύθηκαν επανειλημμένα με απιονισμένο νερό, αποξηράθηκαν και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε νερό και εφαρμόστηκε υψηλή ενέργεια υπερήχων. Το παραπάνω νερό χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των νανοσυνθέτων υλικών. Τα αποτελέσματα έδειξαν μικρή αύξηση της θλιπτικής αντοχής.

Στη συνέχεια, οι Lv et al. [8] με στόχο τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων της μήτρας από κονίαμα χρησιμοποίησαν οξειδίο του γραφενίου σε ποσοστά 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 και 0.05%, τα οποία κατασκεύασαν οι ίδιοι χρησιμοποιώντας γραφίτη. Μετά την παρασκευή του το οξειδίο του γραφενίου διασκορπίστηκε σε νερό χρησιμοποιώντας υψηλή ενέργεια υπερήχων. Χρησιμοποιώντας περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD) έδειξαν ότι οξυγόνο έχει διεισδύσει μέσα στις εσωτερικές στοιβάδες του γραφίτη οδηγώντας στην αποδυνάμωση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των στρωμάτων. Τα αποτελέσματα τόσο της καμπτικής όσο και της θλιπτικής αντοχής έδειξαν ότι η βέλτιστη περιεκτικότητα του οξειδίου του γραφενίου είναι 0.03%, τα σύνθετα υλικά με μικρότερα ή και μεγαλύτερα ποσοστά παρουσίασαν μικρότερη αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων.

Παρόμοια έρευνα διεξήχθη από τους Babak et al. [9], οι οποίοι χρησιμοποίησαν οξειδίο του γραφενίου σε ποσοστά 0.1, 0.3, 0.5, 1.5 και 2% κατά βάρος. Για τη διασπορά του γραφενίου χρησιμοποιήθηκε πολυκαρβοξυλικός αιθέρας και εφαρμόστηκε υψηλή ενέργεια υπερήχων με αποτέλεσμα την αύξηση της εφελκυστικής αντοχής (περίπου 48%) με τη χρήση 1.5% κατά βάρος νιφάδων οξειδίου του γραφενίου.

Η ηλεκτρική αντίσταση νανοσυνθέτων υλικών με νανοφύλλα γραφενίου εξετάστηκε αρχικώς από τους Sedaghat et al [10]. Παρασκεύασαν νανοσύνθετα υλικά με υψηλές περιεκτικότητες νανοφύλλων, 1%, 5% και 10% κατά όγκο αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη γραφενίου μειώνει εξαιρετικά την ειδική ηλεκτρική αντίσταση της μήτρας από τσιμέντο.

Ακολούθως, οι Pang et al [11] ερευνήσαν την ικανότητα δοκιμίων από κονίαμα με νανοφύλλα να λειτουργούν ως αισθητήριο. Οι πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων υλικών πραγματοποιήθηκαν υπό την επιβολή μονοτονικής και κυκλικής θλιπτικής και εφελκυστικής παραμόρφωσης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα νανοσύνθετα υλικά τσιμέντου-γραφενίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αισθητήρες.

Πιο πρόσφατα, οι Li et al [12] μελετήσανε την ηλεκτρική αντίσταση κονιάματος ενισχυμένο με νανοφύλλα γραφενίου σε υψηλά ποσοστά (5%, 10%, 15% και 20% κατά βάρος του τσιμέντου το οποίο αντιστοιχεί σε 1.2%, 2.4%, 3.6% και 4.8% κατά όγκο). Τα νανοφύλλα διασκορπίστηκαν με υπερήχους σε νερό χρησιμοποιώντας έναν υπερρευστοποιητή με ναφθαλίσουλφονική βάση. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των πρισματικών δοκιμίων με εγκοπή συγκεκριμένου βάρους μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των τεσσάρων σημείων. Τα πειραματικά αποτελέσματα συγκρίθηκαν με αποτελέσματα από προσομοίωση με πεπερασμένα στοιχεία. Παρατηρήθηκε ότι όταν το ποσοστό των νανοφύλλων υπερβαίνει μια συγκεκριμένη τιμή, γύρω στο 2.4 % κο, η ηλεκτρική αγωγιμότητα των νανοσυνθέτων υλικών δεν επηρεάζεται από την περιεκτικότητα σε υγρασία, το οποίο τα καθιστά κατάλληλα για χρήση ως

αισθητήρες. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η ηλεκτρική αντίσταση των νανοσυνθέτων υλικών αυξάνει με την αύξηση του βάθους της εγκοπής.

Οι Tong et.al [13] μελέτησαν τη δυνατότητα ανάπτυξης νανοσυνθέτων υλικών από τσιμέντο τύπου I (Portland) ενισχυμένο με νανοφύλλα γραφενίου και οξείδια του γραφενίου. Παρατηρήθηκε ότι τα νανοφύλλα γραφενίου και τα οξείδια του γραφενίου μειώνουν το πορώδες της μήτρα και τις επιπτώσεις του παγετού.

Τέλος οι Liu et.al [14] μελέτησαν την επίδραση των νανοφύλλων γραφενίου στην αντοχή, τις ηλεκτρικές ιδιότητες και στη διεύθυνση χλωριόντων του σκυροδέματος. Από τα πειράματα προέκυψε ότι η χρήση των νανοφύλλων γραφενίου αυξάνει την αντοχή του σκυροδέματος. Επίσης παρατηρήθηκε ότι όταν χρησιμοποιείται ποσοστό νανοφύλλων 6.4% η ηλεκτρική αντίσταση παραμένει σταθερή.

2.2.3.2. Νανოსωλήνες άνθρακα για την ανάπτυξη ευφύων νανοσυνθέτων υλικών με βάση το τσιμέντο

Οι Li et al. [15] χρησιμοποίησαν πολυφλοϊικούς νανοςωλήνες άνθρακα σε ποσοστό 0.5 % κατά βάρος του τσιμέντου (κβ%) και παρασκεύασαν νανοσύνθετα υλικά με λόγο νερού προς τσιμέντο 0.4. Θέλοντας να εντοπίσουν την επίδραση της δομής των νανοςωλήνων άνθρακα στις ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού, χρησιμοποίησαν για την χημική τροποποίηση τους μια τεχνική καρβοξυλίωσης σε συνδυασμό με θειικό και νιτρικό οξύ. Για τη διασπορά των νανοςωλήνων άνθρακα, στο νερό της μίξης εφάρμοσαν υπερήχους υψηλής ενέργειας (sonication). Στα νανοσύνθετα δοκίμια τοποθετήθηκαν χάλκινα ηλεκτρόδια. Πριν τη μέτρηση των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων όλα τα νανοσύνθετα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε κλίβανο κενού για 24 ώρες στους 50 ± 2 °C. Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των νανοσυνθέτων μετρήθηκε με τη μέθοδο των τεσσάρων καλωδίων, ενώ η μεταβολή της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης τους κατά την παραμόρφωση μετρήθηκε με την υποβολή μηχανικού θλιπτικού φορτίου ως κυκλική φόρτιση – αποφόρτιση. Παρατήρησαν ότι η προσθήκη των νανοςωλήνων άνθρακα χωρίς επιφανειακή χημική τροποποίηση στη μήτρα μείωσε την ειδική ηλεκτρική αντίσταση του νανοσυνθέτου, ενώ η προσθήκη των νανοςωλήνων άνθρακα με επιφανειακή χημική τροποποίηση είχε σπουδαία επίδραση στην πιεζο-αντιστατική συμπεριφορά του υλικού.

Οι Yu et al. [16] χρησιμοποίησαν πολυφλοϊικούς νανοςωλήνες άνθρακα με δύο διαφορετικές μεθόδους επιφανειακής τροποποίησης. Στην πρώτη μέθοδο για την επιφανειακή τροποποίηση των νανοςωλήνων άνθρακα σε ποσοστά 0.06 και 0.1 κβ% του τσιμέντου εφάρμοσαν την ίδια τεχνική καρβοξυλίωσης με τους Li et al. [15]. Στη δεύτερη μέθοδο η διασπορά των νανοςωλήνων άνθρακα σε ποσοστό 0.1 κβ% του τσιμέντου έγινε με μη – ομοιοπολική τροποποίηση της

επιφάνειάς τους, χρησιμοποιώντας την ιοντική τασιενεργή ουσία sodium dodecyl sulfonate (SDS) σε ποσοστό 0.2 κβ% του τσιμέντου. Και στις δύο μεθόδους χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος λόγος νερού προς τσιμέντο ίσος με 0.45. Όλα τα νανοσύνθετα συντηρήθηκαν για 20 ημέρες σε νερό και στη συνέχεια ξηράθηκαν για 10 ημέρες σε θερμοκρασία δωματίου. Η μέτρηση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο των δύο σημείων (two wire method) υπό την υποβολή μηχανικού θλιπτικού φορτίου. Παρατηρήθηκε ότι τα νανοσύνθετα υλικά με την επιφανειακή τροποποίηση με τη μέθοδο της καρβοξυλίωσης παρουσίασαν καλύτερα αποτελέσματα στην πιεζοαγωγιμότητα του υλικού και ο λόγος σήματος προς θόρυβο ήταν μεγαλύτερος σε σύγκριση με τα νανοσύνθετα ενισχυμένα με νανοσωλήνες άνθρακα με τη μη – ομοιοπολική τροποποίηση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο διαλύτης εμπόδιζε τη σωστή επαφή μεταξύ των νανοσωλήνων άνθρακα.

Οι Luo et al. [17] παρασκεύασαν νανοσύνθετα ενισχυμένα με πολυφλοϊικούς νανοσωλήνες άνθρακα σε ποσοστό 0.1 κβ% του τσιμέντου και υβριδικά νανοσύνθετα υλικά ενισχυμένα με 0.1 κβ% του τσιμέντου πολυφλοϊικούς νανοσωλήνες άνθρακα και 0.5 κβ% του τσιμέντου carbon black. Για τη διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα χρησιμοποίησαν δύο τασιενεργές ουσίες όπως το NP10, το sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) σε ποσοστό 1.0 κβ% του τσιμέντου και διάφορα πρόσθετα όπως πολυκαρβοξυλικά και πυριτική παιπάλη σε ποσοστό 10 κβ% του τσιμέντου. Το νερό της μίξης ήταν αποσταγμένο και ο λόγος νερού προς τσιμέντο ήταν ίσος με 0.46. Στη συνέχεια τα αιωρήματα υποβλήθηκαν σε λουτρό υπερήχων. Σε όλα τα νανοσύνθετα τοποθετήθηκαν φύλλα χαλκού και μετά τη συντήρησή τους σε νερό, ξηράθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Η μεταβολή της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης του υλικού κατά την παραμόρφωση εξετάστηκε με κυκλική φόρτιση – αποφόρτιση υπό την υποβολή μηχανικού θλιπτικού φορτίου. Παρατήρησαν ότι τα υβριδικά νανοσύνθετα είχαν καλύτερη ηλεκτρομηχανική απόκριση σε σύγκριση με τα νανοσύνθετα ενισχυμένα μόνο με πολυφλοϊικούς νανοσωλήνες άνθρακα.

Οι Han et al. [18] χρησιμοποίησαν χημικά τροποποιημένους πολυφλοϊικούς νανοσωλήνες άνθρακα εισάγοντας καρβοξυλομάδες – COOH στην επιφάνειά τους, σε ποσοστά 0.05, 0.1 και 1.0 κβ% του τσιμέντου. Θέλοντας να επιτύχουν ικανοποιητική διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα στη μήτρα από τσιμεντοπολτό χρησιμοποίησαν δύο τασιενεργές ουσίες όπως το NaDDBS και το SDS. Παρασκεύασαν νανοσύνθετα υλικά με δύο διαφορετικούς λόγους νερού προς τσιμέντο και ίσους με 0.45 και 0.6. Στα νανοσύνθετα υλικά τοποθετήθηκαν ανοξειδωτά ατσάλινα πλέγματα, και τοποθετήθηκαν σε κλίβανο ξήρασης για 5 ημέρες στους 50 °C. Η μεταβολή της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης μετρήθηκε με τη μέθοδο των δύο σημείων υπό την υποβολή μηχανικού θλιπτικού φορτίου. Παρατηρήθηκε ότι η πιεζοαγωγιμότητα του υλικού εξαρτάται από το ποσοστό των νανοσωλήνων άνθρακα. Πιο

συγκεκριμένα, σε μικρά ποσοστά των ναοσωλήνων άνθρακα το πάχος της μονωτικής μήτρας μειώνεται άρα δημιουργούνται περισσότερα αγωγίμα μονοπάτια. Ωστόσο, με την αύξηση της προσθήκης των ναοσωλήνων άνθρακα το δίκτυο μεταξύ τους σταθεροποιείται και γι' αυτό το λόγο είναι δύσκολο να αλλάξει υπό φόρτιση. Ακόμα παρατηρήθηκε, ότι η αύξηση του λόγου νερού προς τσιμέντο βελτίωσε την πιεζοαγωγιμότητα του υλικού ανεξάρτητα από το τύπο του διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε, και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι όσο αυξάνεται ο λόγος νερού προς τσιμέντο τόσο μειώνεται ο λόγος ναοσωλήνων άνθρακα προς νερό με αποτέλεσμα οι ναοσωλήνες άνθρακα να διασπείρονται καλύτερα στο τσιμέντο.

Σε άλλη εργασία, οι Han et al. [19] χρησιμοποίησαν πολυφλοϊικούς ναοσωλήνες άνθρακα σε ποσοστά 0.1 και 0.5 κβ% του τσιμέντου και λόγο νερού προς τσιμέντο 0.4. Τα ναοσύνθετα υλικά ξηράθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου με 48 % υγρασία για 60 ημέρες. Σε όλα τα ναοσύνθετα μετρήθηκε η ηλεκτροχωρητικότητα τους και η μεταβολή της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης υπό την υποβολή μηχανικού θλιπτικού φορτίου. Παρατήρησαν ότι, η ηλεκτροχωρητικότητα των ναοσυνθέτων υλικών δεν επηρεάστηκε αισθητά υπό την υποβολή του θλιπτικού φορτίου. Επίσης παρατήρησαν ότι η ειδική ηλεκτρική αντίσταση μειώνεται με τη φόρτιση και αυξάνεται με την αποφόρτιση. Παρόλα αυτά, η αρχική ειδική ηλεκτρική αντίσταση σε κάθε φόρτιση – αποφόρτιση αυξάνεται με το ρυθμό των κύκλων.

Σε πιο πρόσφατη εργασία τους οι Han et al. [20] παρατήρησαν ότι κατά τη μέτρηση της μεταβολής της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης δημιουργήθηκε πόλωση, γι' αυτό το λόγο παρατήρησαν μια γρήγορη αύξηση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης και μετά μια σταθερή αύξηση.

Οι Liu et al. [21] χρησιμοποίησαν πολυφλοϊικούς ναοσωλήνες άνθρακα σε ποσοστά 0, 0.04, 0.08, 0.12 και 0.16 κβ% του τσιμέντου σε τσιμεντοκονιάματα ναοσωλήνων άνθρακα εφαρμόζοντας μια τεχνική καρβοξυλίωσης συνδυάζοντας θειικό και νιτρικό οξύ. Προκειμένου να ληφθεί ομοιόμορφη κατανομή των ναοσωλήνων άνθρακα στη μήτρα από τσιμέντο εφάρμοσαν υπερήχους υψηλής ενέργειας και χρησιμοποίησαν πυριτική παιπάλη. Σε όλα τα ναοσύνθετα δοκίμια τοποθετήθηκαν ανοξειδωτα ατσάλινα ηλεκτρόδια και ξηράθηκαν στους 50°C για 5 ημέρες. Η μεταβολή της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης μετρήθηκε με τη μέθοδο των δύο σημείων σύμφωνα με το νόμο του Ohm υπό την υποβολή μηχανικού θλιπτικού φορτίου. Παρατήρησαν ότι η αύξηση του ποσοστού των ναοσωλήνων άνθρακα στο τσιμεντοκονίαμα μπορεί να αυξήσει την πιεζοαγωγιμότητα του υλικού. Ακόμα παρατήρησαν ότι τα τσιμεντοκονιάματα ενισχυμένα με πυριτική παιπάλη παρουσιάζουν καλύτερη πιεζοαγωγιμότητα.

Οι Corrola et al. [22] ερεύνησαν την ειδική ηλεκτρική αντίσταση ναοσυνθέτων υλικών απλού τσιμεντοπολτού και τσιμεντοκονιάματος ενισχυμένων με

πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα σε ποσοστά από 0 έως 1.0 % κατά μάζα του τσιμέντου υπό την υποβολή μηχανικού θλιπτικού φορτίου. Για τη διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα χρησιμοποίησαν δύο μεθόδους διασποράς. Στην πρώτη μέθοδο, στο νερό της μίξης εφάρμοσαν υπερήχους υψηλής ενέργειας. Ενώ στη δεύτερη μέθοδο χρησιμοποίησαν μία ιοντική τασιενεργή ουσία με αλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα όπως το LAS το οποίο αναμείχθηκε με το νερό της μίξης με μαγνητικό αναδευτήρα (magnetism stirred). Έπειτα στο υδατικό διάλυμα εφάρμοσαν υπερήχους υψηλής ενέργειας. Σε όλα τα νανοσύνθετα τόσο του απλού τσιμεντοπολτού όσο και του τσιμεντοκονιάματος τοποθέτησαν τέσσερα χάλκινα ηλεκτρόδια. Πριν τη μέτρηση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης τα νανοσύνθετα τοποθετήθηκαν σε κλίβανο ξήρανσης για 24 ώρες σε θερμοκρασία 40 ± 2 °C. Η μεταβολή της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης μετρήθηκε με τη μέθοδο των τεσσάρων καλωδίων υπό την υποβολή μηχανικού θλιπτικού φορτίου με τη μέθοδο φόρτισης – αποφόρτισης σε τρεις κύκλους. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι με την προσθήκη πολυφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα σε ποσοστό 0.1 % κατά μάζα του τσιμέντου χρησιμοποιώντας τη δεύτερη μέθοδο διασποράς η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των νανοσυνθέτων δοκιμίων, μειώθηκε. Ωστόσο δεν παρατηρήθηκε σημαντική διαφορά στην ειδική ηλεκτρική αντίσταση των τσιμεντοκονιαμάτων στην αποφόρτιση λόγω ότι τα ποσοστά των νανοσωλήνων άνθρακα ήταν πολύ μικρά.

Πιο πρόσφατα, οι Azhari et al. [23] θέλοντας να αποδείξουν ότι ο συνδυασμός νανοϊνών άνθρακα με νανοσωλήνες άνθρακα μπορεί να αυξήσει την ακρίβεια των νανοσυνθέτων υλικών, χρησιμοποίησαν πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα σε ποσοστό 0.1 κβ% του τσιμέντου μαζί με νανοϊνες άνθρακα σε ποσοστό 0.15 κβ% του τσιμέντου. Για τη διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα χρησιμοποίησαν δύο μεθόδους. Στην πρώτη μέθοδο χρησιμοποίησαν ένα διαλύτη με πολυκαρβοξυλικούς αιθέρες σε ποσοστό 1.2 κβ% του τσιμέντου, ενώ στη δεύτερη για τη βελτίωση της συνάφειας των νανοσωλήνων άνθρακα με τη μήτρα χρησιμοποίησαν πυριτική παιπάλη σε ποσοστό 0.2 κβ% του τσιμέντου. Ο λόγος νερού προς τσιμέντο που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίσος με 0.4. Σε όλα τα νανοσύνθετα δοκίμια συγκολλήθηκαν τέσσερα ηλεκτρόδια χαλκού με ασημένια θερμοαπαγωγική πάστα και συντηρήθηκαν για δύο μήνες. Η μεταβολή της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης μετρήθηκε με τη μέθοδο των τεσσάρων καλωδίων χρησιμοποιώντας εναλλασσόμενο ρεύμα υπό την υποβολή μηχανικού θλιπτικού φορτίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο συνδυασμός των νανοϊνών άνθρακα με νανοσωλήνες άνθρακα βελτίωσε την ειδική ηλεκτρική αντίσταση καθώς οι νανοσωλήνες άνθρακα δημιούργησαν ένα πιο ομοιογενές αγώγιμο μονοπάτι.

Οι Kim et al. [24] χρησιμοποίησαν πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα σε ποσοστά 0, 0.15 και 0.3 κβ% του τσιμέντου και πυριτική παιπάλη σε ποσοστά 0, 10, 20 και 30 κβ% του τσιμέντου και ο λόγος νερού προς τσιμέντο ήταν ίσος με 0.25. Σε όλα τα νανοσύνθετα τοποθετήθηκαν τέσσερα φύλλα χαλκού και

μετά τη συντήρηση τους τοποθετήθηκαν σε εργαστηριακό κλίβανο ξήρανσης στους 120 °C για τη ξήρανση τους. Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των νανοσυνθέτων δοκιμίων μετρήθηκε με τη μέθοδο των δύο σημείων. Παρατηρήθηκε ότι στα νανοσύνθετα υλικά που ήταν ενισχυμένα με διαφορετικές περιεκτικότητες νανοσωλήνων άνθρακα χωρίς προσθήκη πυριτικής παιπάλης η ειδική ηλεκτρική αντίσταση δεν επηρεάστηκε σημαντικά. Ωστόσο, στα νανοσύνθετα υλικά που είχαν μικρά ποσοστά πυριτικής παιπάλης η ειδική ηλεκτρική αντίσταση μειώθηκε. Σε αυτά με μεγαλύτερα ποσοστά πυριτικής παιπάλης παρατηρήθηκε συνεχής μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης.

Σε πιο πρόσφατη εργασία, οι Kim et al. [25] χρησιμοποίησαν πολυφλοϊικούς νανοσωλήνες άνθρακα σε ποσοστά 0.1, 0.3 και 0.5 κβ% του τσιμέντου, και τρεις διαφορετικούς λόγους νερού προς αδρανή υλικά, 0.4, 0.5 και 0.6. Ως αδρανή υλικά χρησιμοποίησαν πυριτική παιπάλη, πολύ ψιλή άμμο και ένα διαλύτη με πολυκαρβοξυλικούς αιθέρες. Για την περιεχόμενη υγρασία των αδρανών χρησιμοποίησαν δύο είδη αδρανών, αδρανή με πόρους γεμάτους με νερό (Saturated Surface Dry ή SSD) και αδρανή που έχουν υποστεί ολοκληρωτική ξήρανση (Over-Dry ή OD). Στα νανοσύνθετα δοκίμια τοποθέτησαν δύο χάλκινα ηλεκτρόδια με ασημένια θερμοαπαγωγική πάστα. Στα νανοσύνθετα με το πρώτο είδος αδρανών η ειδική ηλεκτρική αντίσταση μετρήθηκε απευθείας μετά την περίοδο συντήρησης τους ενώ στα νανοσύνθετα με το δεύτερο είδος αδρανών η ειδική ηλεκτρική αντίσταση μετρήθηκε μετά από ξήρανση τους σε εργαστηριακό κλίβανο στους 105 °C για 2 ημέρες. Η μεταβολή της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης μετρήθηκε με τη μέθοδο των τεσσάρων καλωδίων υπό την υποβολή μηχανικού θλιπτικού φορτίου. Παρατήρησαν ότι η ειδική ηλεκτρική αντίσταση μειώνεται καθώς μειώνεται ο λόγος νερού προς αδρανή. Αυτό συμβαίνει γιατί όσο μικρότερος είναι ο λόγος νερού προς αδρανή τόσο καλύτερο είναι το δίκτυο των νανοσωλήνων άνθρακα. Ακόμα τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όσο μικρότερος είναι ο λόγος νερού προς αδρανή τόσο καλύτερα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν στην πιεζοαγωγιμότητα του υλικού.

Οι Konsta-Gdoutos et al. [26] χρησιμοποίησαν πολυφλοϊικούς νανοσωλήνες άνθρακα σε ποσοστά 0.048, 0.1 και 0.3 κβ% του τσιμέντου. Για την ικανοποιητική διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα στη μήτρα χρησιμοποιήθηκε μια τασιενεργή ουσία και το διάλυμα υποβλήθηκε σε υπερήχους υψηλής ενέργειας. Ο λόγος νερού προς τσιμέντο που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίσος με 0.3. Στα νανοσύνθετα τοποθετήθηκαν τέσσερα μεταλλικά πλέγματα ως ηλεκτρόδια. Η ξήρανση των νανοσυνθέτων έλαβε χώρα σε κλίβανο ξήρανσης στους 60 °C για 3 ημέρες και μετά στους 95 °C για άλλες 3 ημέρες. Καθώς η μέτρηση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους, πρώτα θέλησαν να προσδιορίσουν τη βέλτιστη παρεχόμενη τάση, γι' αυτό το λόγο έκαναν τρεις διαφορετικές μετρήσεις παρέχοντας τάσεις των 10V, των 20V και των 30V. Στη συνέχεια εφόσον όρισαν

τη βέλτιστη τάση, μελέτησαν τη μεταβολή της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης κατά την παραμόρφωση υπό την υποβολή μηχανικού θλιπτικού φορτίου. Παρατήρησαν ότι η παροχή τάσης των 20 V ήταν η βέλτιστη. Τα νανοσύνθετα δοκίμια ενισχυμένα με 0.1 κβ% του τσιμέντου νανοσωλήνες άνθρακα παρουσίασαν τη μικρότερη ηλεκτρική αντίσταση και καλύτερα πιεζο-ηλεκτρικά χαρακτηριστικά (μεγαλύτερη μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης).

Πιο πρόσφατα, οι Konsta-Gdoutos et al. [27] εξέτασαν την επιρροή των νανοσωλήνων άνθρακα και των μακροϊνών στη διασπορά, τη διάβρωση, την ηλεκτρική αντίσταση και τις μηχανικές ιδιότητες της μήτρας. Παρατήρησαν μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης.

Οι Kordkheili et al. [28] χρησιμοποίησαν πολυφλοϊικούς νανοσωλήνες άνθρακα σε ποσοστά 0.5, 1.0, και 1.5 κβ% του τσιμέντου και ίνες από ζαχαροκάλαμο (bagasse fiber) σε ποσοστά 10 και 20 κβ% του τσιμέντου. Η διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα πραγματοποιήθηκε επιβάλλοντας ενέργεια υψηλών υπερήχων σε ακετόνη, η οποία και στη συνέχεια εξατμίστηκε. Ακολουθώντας το πρότυπο ASTM C67-03α απέδειξαν πως η προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα μείωσε την απορρόφηση του νερού των νανοσυνθέτων υλικών. Τα νανοσύνθετα υλικά που ήταν ενισχυμένα με νανοσωλήνες άνθρακα είχαν μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας σε σύγκριση με τα νανοσύνθετα ενισχυμένα με ίνες ζαχαροκάλαμου. Επίσης, η αντοχή σε κρούση του υλικού αρχικά αυξάνεται, αλλά στη συνέχεια με την αύξηση της προσθήκης των νανοσωλήνων άνθρακα μειώνεται.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Ο σκοπός της συγκεκριμένης ενότητας είναι να αναλύσει τη μεθοδολογία που ακολουθήθηκε, να παρουσιάσει τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη παρασκευή τόσο των δοκιμών αναφοράς όσο και των νανοσύνθετων υλικών με βάση το τσιμέντο ενισχυμένων με νανοφύλλα γραφενίου και νανοσωλήνες άνθρακα και να παρουσιάσει αναλυτικά την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για το προσδιορισμό των πιεζο-ηλεκτρικών ιδιοτήτων των νανοσυνθέτων υλικών υπό την επιβολή διαφόρων μηχανικών φορτίσεων (μονοτονική, κυκλική, προοδευτική).

3.1. Υλικά

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας Διατριβής για τη παρασκευή των νανοσυνθέτων υλικών με βάση το τσιμέντο είναι:

- Πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα (multi-walled Carbon Nanotubes, MWCNTs) της εταιρείας Glonatech
- Νανοφύλλα γραφενίου KNG 180 της εταιρείας Knapo πλάτους 8μm
- Νανοφύλλα γραφενίου της εταιρείας XGsciences πλάτους 25μm
- Λευκό τσιμέντο Δανίας τύπου Aalborg που αποτελείται από υψηλής καθαρότητας ασβεστόλιθο και από λεπτόκοκκη άμμο
- Τσιμέντο Portland Τύπου I με 42.5R (χαρακτηρίζονται τα τσιμέντα που προέρχονται από την άλεση του κλίνκερ με προσθήκη γύψου 2-3%. Γνωστό και ως τσιμέντο υψηλής αντοχής)
- Τσιμέντο Τύπου II, που περιέχουν ποζολάνες. Το αδιάλυτο υπόλειμμα ανέρχεται σε ποσοστό 20% κ.β. Η παρουσία των ποζολάνων δίνει στο τσιμέντο μικρότερη θερμότητα ενυδάτωσης, μικρότερη υδατοπερατότητα και καλύτερη προστασία στις χημικές μεταβολές.
- Υδάτινο διάλυμα καρβοξυλικών εστέρων (υπερρευστοποιητής) της εταιρείας SIKA Viscocrete 20HEs, με πυκνότητα περίπου 1,1Kg/l και pH στα 3,5 - 5,5. 3^{ης} γενιάς υπερρευστοποιητής υψηλών πρώιμων αντοχών σε συνδυασμό με μεγάλο χρόνο εργασιμότητας.

- Υδάτινο διάλυμα καρβοξυλικών πολυμερών της εταιρείας SIKA Viscocrete Ferro 1000 με πυκνότητα περίπου 1,1kg/l και pH στα 4,2-6,2.
- Υδάτινο διάλυμα πολυκαρβοξυλικών αιθέρων (υπερρρευστοποιητής) που περιέχει και σουλφονική λιγνίτη με μέγιστη περιεκτικότητα σε αλκάλια 0.6 % Na₂O από την εταιρεία Ceresit CC198. Έχει ειδικό βάρος 1 γραμμάριο και το pH του είναι στα 5.

3.2. Παρασκευή δοκιμίων αναφοράς και νανοσυνθέτων υλικών

3.2.1. Δοκίμια αναφοράς

Παρασκευάστηκαν δοκίμια αναφοράς με διαφορετικούς τύπους τσιμέντου (Τύπου I, Τύπου II, λευκό τσιμέντο). Για τη παρασκευή των δοκιμίων αναφοράς λευκού τσιμεντοπολτού προστέθηκε στο τσιμέντο νερό με αναλογία νερού προς τσιμέντο ίσο με 0.5 (νερό / τσιμέντο =0.5), ενώ για τα δοκίμια αναφοράς τσιμεντοπολτού τύπου I και II προστέθηκε στο τσιμέντο νερό με αναλογία νερού προς τσιμέντο ίσο με 0.3 (νερό/ τσιμέντο =0.3). Η ανάμιξη πραγματοποιήθηκε σε ειδικό αναμικτήρα από ανοξείδωτο χάλυβα της εταιρείας TECHNOST (Σχήμα 4) σύμφωνα με τη προδιαγραφή ASTM 305.



Σχήμα 4: Μηχάνημα ανάδευσης της εταιρείας TECHNOST

Η διαδικασία ανάμιξης για τη παρασκευή δοκιμίων αναφοράς παρουσιάζεται παρακάτω:

- ❖ Βήμα 1: Ζύγιση νερού και τσιμέντου σε ειδική ζυγαριά ακριβείας
- ❖ Βήμα 2: Προσθήκη νερού στο τσιμέντο με προσοχή για τυχόν απώλειες μέσα στο κάδο του αναμικτήρα, με αναμονή 30 δευτερολέπτων.
- ❖ Βήμα 3: Ανάμιξη σε χαμηλή ταχύτητα για 30 δευτερόλεπτα
- ❖ Βήμα 4: Διακοπή λειτουργίας του αναμικτήρα για 30 δευτερόλεπτα, κατά τη διάρκεια της διακοπής ξύνεται με ελαστική σπάτουλα ο

τσιμεντοπολτός που έχει κολλήσει στα τοιχώματα και μεταφέρεται πίσω στη ζώνη ανάμιξης.

- ❖ Βήμα 5: Ανάμιξη σε υψηλή ταχύτητα για 90 δευτερόλεπτα .

Η διαδικασία αυτή ακολουθήθηκε για όλες τις μίξεις των δοκιμών αναφοράς (δοκίμια Τύπου I, Τύπου II, Λευκού τσιμέντο)

3.2.2. Δοκίμια από νανοσύνθετα υλικά

Για την δημιουργία των νανοσύνθετων δοκιμών αρχικώς τα νανο-υλικά διασκορπίστηκαν σε υδάτινα αιωρήματα. Τα υδάτινα αιωρήματα των νανο-υλικών παρασκευάστηκαν αναμιγνύοντας τα νανοφύλλα γραφενίου ή τους νανοσωλήνες άνθρακα με νερό το οποίο περιείχε υπερρρευστοποιητή (Fero1100, 20HEs και Ceresit αντίστοιχα). Τα αιωρήματα που προέκυψαν υποβλήθηκαν υπερήχους υψηλής ενέργειας σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας ειδικές συσκευές υπερήχων υψηλής έντασης (Σχήμα 5). Παρακάτω παρουσιάζεται ο πίνακας με τις αναλογίες μίξης που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 1: Αναλογίες μίξης για τα αιωρήματα

	Τύπου I	Τύπου II	Λευκό
Νερό	10,261 γρ	210 γρ	220 γρ
Υπερρρευστοποιητής	4,56 γρ	4,9 γρ	0,88 γρ
ΝΦΓ	0,57 γρ	0,7 γρ	
ΝΣΑ			3,52 γρ



Σχήμα 5: Μηχάνημα υπερήχων.

Μετά τη διασπόρα των νανουλικών με τη διαδικασία των υπερήχων προστέθηκε νερό έτσι ώστε η αναλογία νερού προς τσιμέντο (w/c) να είναι 0.3

κατά βάρος για τα νανοφύλλα γραφενίου και η αναλογία νερού προς τσιμέντο (w/c) να είναι 0.5 για τους νανοσωλήνες άνθρακα. Στη συνέχεια τα μείγματα αναδεύτηκαν με το τσιμέντο στον αναδευτήρα της Technotest, όπως προδιαγράφεται στο πρότυπο ASTM C305. Λεπτομερώς, η διαδικασία ανάμιξης των αιωρημάτων με το τσιμέντο παρουσιάζεται φαίνεται παρακάτω:

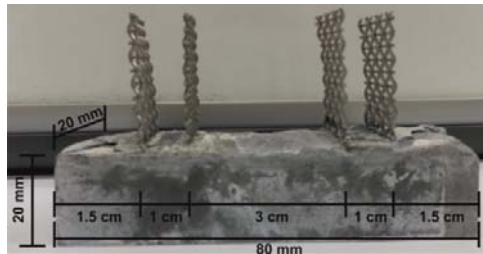
- ❖ Βήμα 1: Ζύγιση αιωρήματος και τσιμέντου σε ειδική ζυγαριά ακριβείας
- ❖ Βήμα 2: Προσθήκη αιωρήματος στο τσιμέντο με προσοχή για τυχόν απώλειες μέσα στο κάδο του αναμικτήρα, με αναμονή 30 δευτερολέπτων.
- ❖ Βήμα 3: Ανάμιξη σε χαμηλή ταχύτητα για 30 δευτερόλεπτα
- ❖ Βήμα 4: Διακοπή λειτουργίας του αναμικτήρα για 30 δευτερόλεπτα, κατά τη διάρκεια της διακοπής ξύνεται με ελαστική σπάτουλα ο τσιμεντοπολτός που έχει κολλήσει στα τοιχώματα και μεταφέρεται πίσω στη ζώνη ανάμιξης.
- ❖ Βήμα 5: Ανάμιξη σε υψηλή ταχύτητα για 90 δευτερόλεπτα .

3.3. Συντήρηση στα καλούπια

Μετά την ανάμιξη, το ρευστό μίγμα τοποθετήθηκε σε πλαστικές τρίδυμες μήτρες πλάτους 20mm, ύψους 20mm και μήκους 80mm (Σχήμα 6), για να είναι δυνατή η ταυτόχρονη δημιουργία τριών πρισματικών δοκιμίων, καθώς και σε μία πλαστική εξάδυμη μήτρα για τη παρασκευή έξι μικρών πρισματικών δοκιμίων. Οι πλαστικές μήτρες πριν τοποθετηθεί το ρευστό μίγμα, αλείφθηκαν με ειδικό λάδι ώστε να διευκολυνθεί η διαδικασία απομάκρυνσης των δοκιμίων από τα καλούπια. Τα πλαστικά καλούπια χρησιμοποιήθηκαν για τη παρασκευή πρισματικών δοκιμίων, στα οποία αμέσως μετά τη διάστρωση τοποθετήθηκαν τέσσερα ειδικά μεταλλικά ανοξείδωτα πλέγματα σε συγκεκριμένες διαστάσεις 20x20x80 (Σχήμα 7). Για την αποφυγή συρρίκνωσης, τα καλούπια τυλίχθηκαν με πλαστική μεμβράνη. Τα δοκίμια ξεκαλουπώθηκαν 24 ώρες μετά τη παρασκευή τους και συντηρήθηκαν σε ειδικά πλαστικά δοχεία, τα οποία περιείχαν κορεσμένο νερό με υδροξείδιο του ασβεστίου για 28 ημέρες.



Σχήμα 6: Φωτογραφία καλουπιού.



Σχήμα 7: Διαστάσεις δοκιμίου.

3.4. Πειραματικό πρόγραμμα

Αρχικά παρασκευάστηκαν τα δοκίμια αναφοράς. Οι αναλογίες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για τις μίξεις παρουσιάζεται στο Πίνακα 3. Εν συνεχεία, παρασκευάστηκαν τα δοκίμια τσιμεντοπολτού ενισχυμένα με νανοϋλικά (Πίνακας 4).

Πίνακας 2: Αναλογίες πρώτων υλών για τη παρασκευή δοκιμίων αναφοράς

ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ	ΛΕΥΚΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟ	ΤΣΙΜΕΝΤΟ ΤΥΠΟΥ Ι	ΤΣΙΜΕΝΤΟ ΤΥΠΟΥ ΙΙ
Τσιμέντο	550 γρ	380 γρ	380 γρ
Νερό	275 γρ	114 γρ	114 γρ
Λόγος νερού/ τσιμέντο	0.5	0.3	0.3

Πίνακας 3: Αναλογίες υλικών για τη παρασκευή των νανοσύνθετων δοκιμίων

ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ	ΛΕΥΚΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟ	ΤΣΙΜΕΝΤΟ ΤΥΠΟΥ Ι	ΤΣΙΜΕΝΤΟ ΤΥΠΟΥ ΙΙ
Τσιμέντο	550 γρ	380 γρ	380 γρ
Διάλυμα	280,5γρ	117,4 γρ	118 γρ
Λόγος Νερού/Διαλύματος	0,5	0,3	0,3

3.5. Αριθμός δοκιμών αναφοράς και νανοσύνθετων

Στην παρούσα Διατριβή παρασκευάστηκαν συνολικά 210 δοκίμια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των πιεζο-ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Από τα 210 δοκίμια τα 30 δοκίμια παρασκευάστηκαν για μελέτη των πιεζο-ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων υπό κάμψη όμως λόγω προβλημάτων συγκόλλησης των καλωδίων στα δοκίμια η πειραματική διαδικασία δεν ολοκληρώθηκε. Πιο συγκεκριμένα, στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται αναλυτικά ο αριθμός των δοκιμών που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε μέτρηση.

Πίνακας 4: Συνολικός αριθμός δοκιμών

Νανοσύνθετα	Φόρτιση-Αποφόρτιση	Μονοτονική Θλίψη	Προοδευτική συσσώρευση βλάβης	
Τσιμέντο Τύπου I + ΝΦΓ	10	10	10	
Τσιμέντο Τύπου II + ΝΦΓ	10	10	10	
Λευκό Τσιμέντο + ΝΣΑ	10	10	10	
Δοκίμια Αναφοράς	30	30	30	
			Σύνολο	180

3.6. Πιεζο-ηλεκτρικές ιδιότητες υπό την υποβολή μηχανικού φορτίου:

3.6.1. Μονοτονική Θλίψη

Οι δοκιμές της μονοτονικής θλίψης πραγματοποιήθηκαν στη μηχανή Instron (Σχήμα 8) του Εργαστηρίου Αντοχής και Υλικών της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου με ικανότητα εφαρμογής μέγιστου φορτίου 300 kN. Παράλληλα χρησιμοποιήθηκε το ειδικό καταγραφικό Agilent 34970a (ειδικό εργαστηριακό εξειδικευμένο πολύμετρο με τη μέθοδο των δύο και τεσσάρων καλωδίων, Σχήμα 9). Τα δοκίμια πριν τη διεξαγωγή της δοκιμής τοποθετήθηκαν για 3 ημέρες σε ειδικό φούρνο ξήρασης στους 80°C. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων τα δεδομένα του μηχανικού θλιπτικού φορτίου και της μετατόπισης καταγράφονταν και αποθηκεύονταν σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, ενώ σε έναν

άλλον υπολογιστή καταγραφόταν η ηλεκτρική αντίσταση του δοκιμίου σύμφωνα με τη μέθοδο των τεσσάρων καλωδίων. Στη συνέχεια από τα δεδομένα υπολογίστηκε η θλιπτική τάση σ_{θ} σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\sigma_{\theta} = \frac{P}{A}$$

όπου P είναι το μηχανικό φορτίο και A η διατομή του δοκιμίου. Στην μονοτονική θλίψη πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με τρεις διαφορετικούς ρυθμούς μετατόπισης (0.1 mm/min, 0.5 mm/min, 1 mm/min).



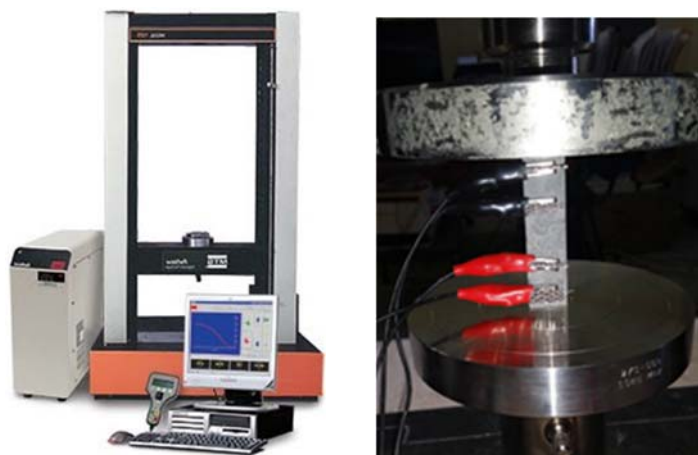
Σχήμα 8: Καταγραφικό Agilent 34970a κατάλληλο για την απασχολημένη μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης με τη μέθοδο των δύο και τεσσάρων καλωδίων.



Σχήμα 9: Μηχανή Instron 300kN και δοκίμιο τοποθετημένο στη μηχανή.

3.6.2. Φόρτιση – Αποφόρτιση

Οι δοκιμές της φόρτισης αποφόρτισης πραγματοποιήθηκαν στη σερβο-υδραυλική μηχανή MTS Insight κλειστού βρόγχου του Εργαστηρίου Αντοχής υλικών της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (Σχήμα 10) μέγιστου φορτίου 10 kN με παράλληλη χρήση του καταγραφικού Agilent 34970a (μέθοδος τεσσάρων καλωδίων). Τα δοκίμια πριν από τη δοκιμή τοποθετήθηκαν για 3 ημέρες σε ειδικό φούρνο ξήρανσης στους 80°C. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων όλα τα δεδομένα μηχανικό φορτίο και μετατόπιση καταγράφονταν και αποθηκεύονταν σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, ενώ σε έναν άλλον υπολογιστή καταγραφόταν η ηλεκτρική αντίσταση του δοκιμίου. Στο συγκεκριμένο πείραμα εφαρμόστηκαν τρία διαφορετικά μέγιστα φορτία (φόρτιση αποφόρτιση) (2 kN, 4kN και 8 kN).



Σχήμα 10: Σερβο-υδραυλική μηχανή MTS μέγιστου φορτίου 10 kN και δοκίμιο τοποθετημένο στη διάταξη.

3.6.3. Προοδευτική συσσώρευση βλάβης

Οι δοκιμές της προοδευτικής συσσώρευσης βλάβης πραγματοποιήθηκαν στη σερβο-υδραυλική μηχανή MTS Insight κλειστού βρόγχου του Εργαστηρίου Αντοχής υλικών της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου μέγιστου φορτίου 10 kN, καταγράφοντας ταυτόχρονα την ηλεκτρική αντίσταση (Agilent 34970a, μέθοδος τεσσάρων καλωδίων). Στόχος των δοκιμών της προοδευτικής συσσώρευσης βλάβης (προοδευτική αύξηση του μέγιστου φορτίου σε κάθε κύκλο φόρτισης-αποφόρτισης), ήταν ο προσδιορισμός της πιεζο-αγώγιμης απόκρισης του υλικού για διάφορα στάδια γνωστής αναπτυσσόμενης βλάβης στο εσωτερικό του υλικού λόγω των μηχανικών φορτίσεων. Ο κάθε κύκλος είχε διάρκεια δύο λεπτών. Πραγματοποιήθηκαν 9 κύκλοι με αύξηση του φορτίου κατά 1 kN (ελάχιστο φορτίο 1kN, μέγιστο φορτίο 9 kN).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4. Πειραματικά αποτελέσματα

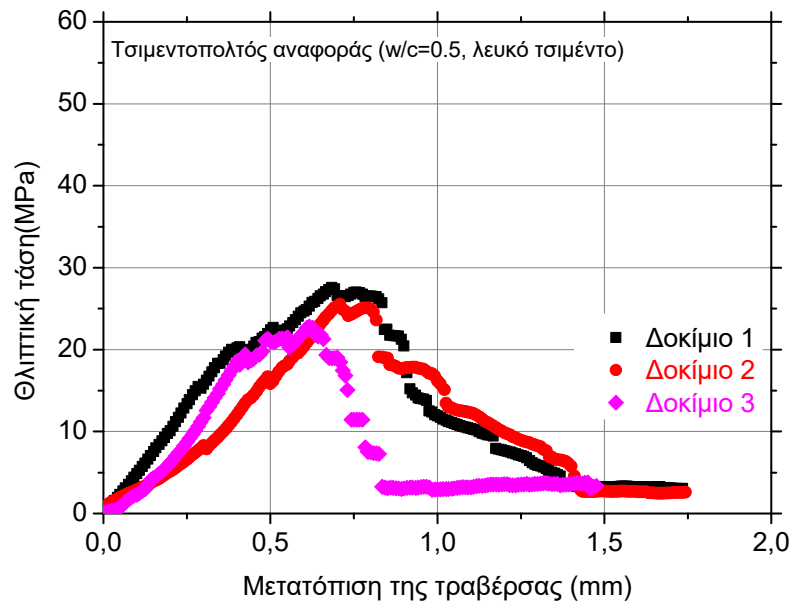
Στο κεφάλαιο αυτό μελετώνται τα πιεζοηλεκτρικά χαρακτηριστικά τόσο των δοκιμίων αναφοράς όσο και των νανο-συνθέτων υλικών που παρουσίασαν τη μικρότερη ειδική ηλεκτρική αντίσταση και για τους τρεις τύπους νανοσυνθέτων υλικών που εξετάστηκαν σε προηγούμενες έρευνες. Αρχικά εξετάστηκε η πιεζο-αγώγιμη συμπεριφορά των δοκιμίων αναφοράς. Στη συνέχεια, εξετάστηκε η πιεζο-ηλεκτρική συμπεριφορά των νανοσύνθετων υλικών υπό την υποβολή μηχανικής μονοτονικής θλίψης με τρεις διαφορετικούς ρυθμούς μετατόπισης (0.1, 0.5 και 1 mm/min). Παράλληλα, τα νανοσύνθετα υλικά υπεβλήθησαν σε κύκλους φόρτισης - αποφόρτισης υπό θλίψη σε τρεις διαφορετικές τάσεις (5, 10 και 20 MPa). Τέλος, τα νανοσύνθετα υλικά υποβλήθηκαν σε δοκιμές προοδευτικής συσσώρευσης βλάβης προκειμένου να προσδιοριστεί η πιεζο-αγώγιμη απόκριση των υλικών για 9 διαφορετικά στάδια αναπτυσσόμενης βλάβης στο εσωτερικό του υλικού λόγω των μηχανικών φορτίσεων.

4.1. Δοκίμια Αναφοράς

4.1.1. Μονοτονική θλίψη

4.1.1.1. Λευκό τσιμέντο

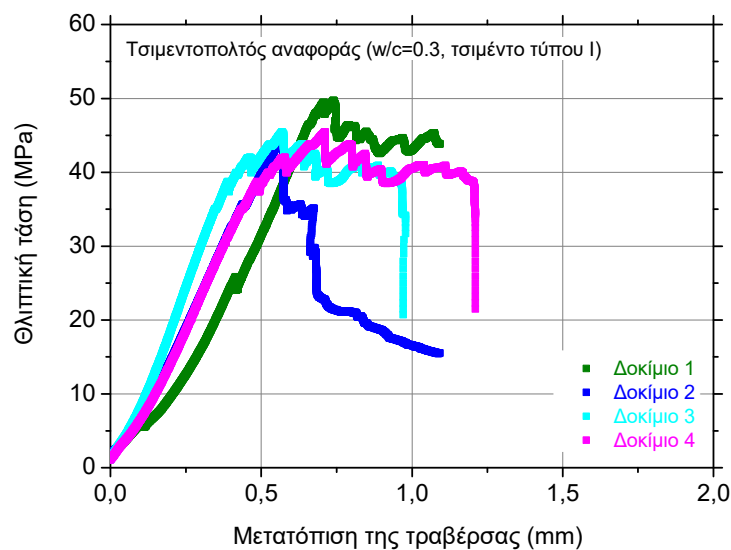
Τα δοκίμια αναφοράς του λευκού τσιμέντου υπεβλήθησαν σε μονοτονική θλίψη. Στο Σχήμα 11 παρουσιάζονται τα τυπικά αποτελέσματα των δοκιμών θλίψης υπό μονοτονική φόρτιση για τα δοκίμια αναφοράς της μήτρας από λευκό τσιμέντο. Και οι τρεις καμπύλες δείχνουν συνάφεια σχετικά με τα πειραματικά αποτελέσματα με τη μέγιστη θλιπτική αντοχή του υλικού να κυμαίνεται περίπου στα 25 MPa.



Σχήμα 11: Διάγραμμα μονοτονικής θλίψης δοκιμίων αναφοράς λευκού τσιμέντου.

4.1.1.2. Τσιμέντο τύπου Ι

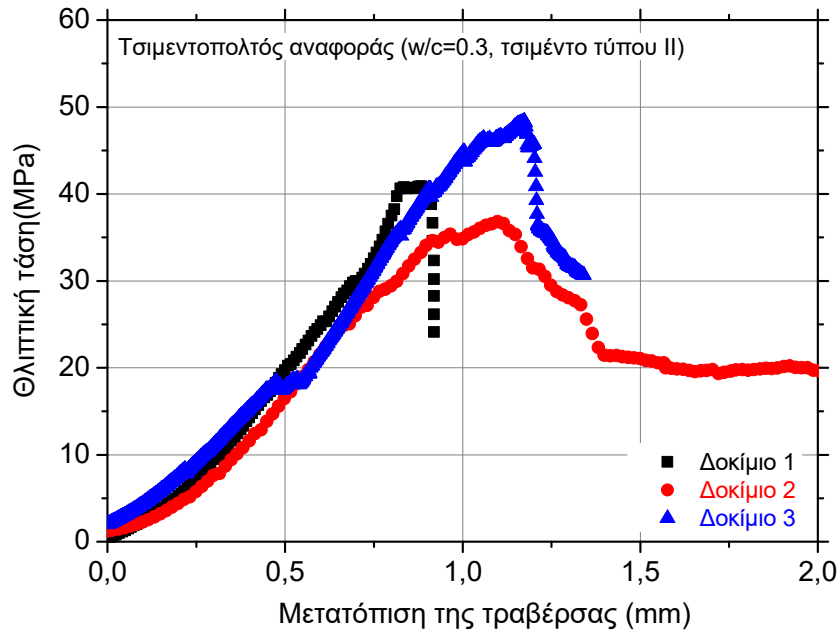
Όπως και τα δοκίμια αναφοράς του λευκού τσιμέντου, έτσι και του τσιμέντου τύπου Ι υπεβλήθησαν σε μονοτονική θλίψη. Οι τυπικές καμπύλες θλιπτικής τάσης-μετατόπισης της τραβέρσας για μονοτονική θλίψη δοκιμίων από τσιμέντο τύπου Ι παρουσιάζονται στο Σχήμα 12. Η θλιπτική αντοχή των δοκιμίων που εξετάστηκαν είναι περίπου στα 47 MPa.



Σχήμα 12: Διάγραμμα μονοτονικής θλίψης δοκιμίων αναφοράς τσιμέντου τύπου Ι.

4.1.1.3. Τσιμέντο τύπου II

Όμοια με τα προηγούμενα δύο υλικά που εξετάστηκαν, στο Σχήμα 13 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες πειραματικές καμπύλες για τα δοκίμια από μίτρα τσιμέντου τύπου II. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η θλιπτική αντοχή κυμαίνεται μεταξύ του διαστήματος από 37 έως 48MPa με το μέσο όρο των δοκιμών αναφοράς να βρίσκεται στα 42MPa.



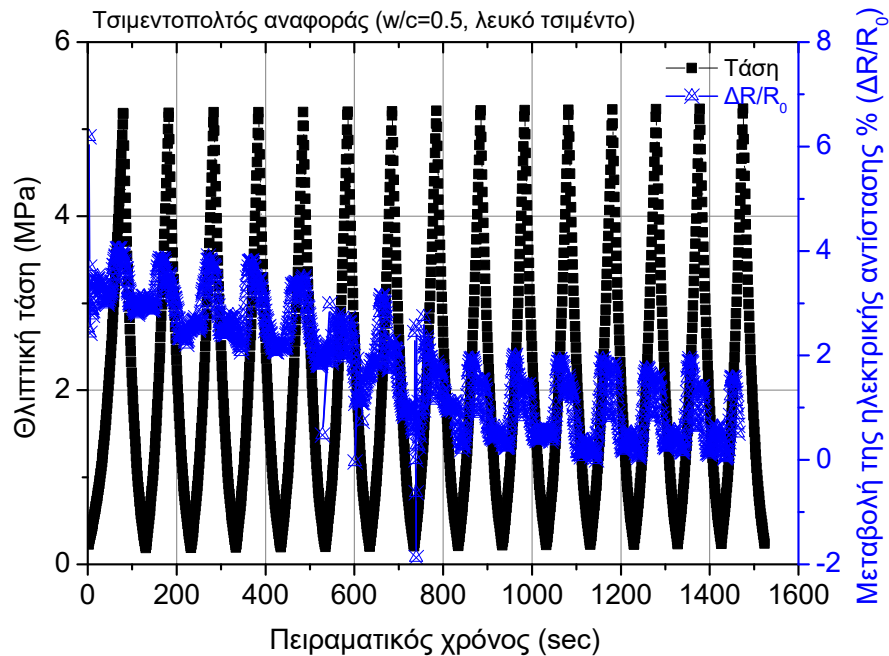
Σχήμα 13: Διάγραμμα μονοτονικής θλίψης δοκιμών αναφοράς τσιμέντου τύπου II.

4.1.2. Φόρτιση- Αποφόρτιση

4.1.2.1. Λευκό τσιμέντο

Τα δοκίμια αναφοράς του λευκού τσιμέντου υπεβλήθησαν σε μηχανική φόρτιση- αποφόρτιση στην ελαστική περιοχή. Με δεδομένο ότι η θλιπτική αντοχή του υλικού είναι λίγο μικρότερη από τα 30MPa, η εν λόγω πειραματική δοκιμή πραγματοποιήθηκε με μέγιστη θλιπτική τάση περίπου στα 5MPa. Η μέγιστη αυτή θλιπτική τάση αντιστοιχεί περίπου στο 20% της θλιπτικής αντοχής του υλικού (περίπου στα 30MPa) και επομένως βρίσκεται στην ελαστική περιοχή του υλικού. Στο Σχήμα 14 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της εφαρμοζόμενης θλιπτικής τάσης (μαύρα τετράγωνα) και της μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης (μπλε τετράγωνα) σε συνάρτηση με το πειραματικό χρόνο της δοκιμής. Μολονότι δεν παρουσιάζεται κάποια μηχανική υποβάθμιση του υλικού λόγω των μηχανικών καταπονήσεων (δεν παρατηρήθηκαν απομένουσες παραμορφώσεις ή βρόγχοι υστέρησης), τα αποτελέσματα της μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης βαίνουν συνεχώς

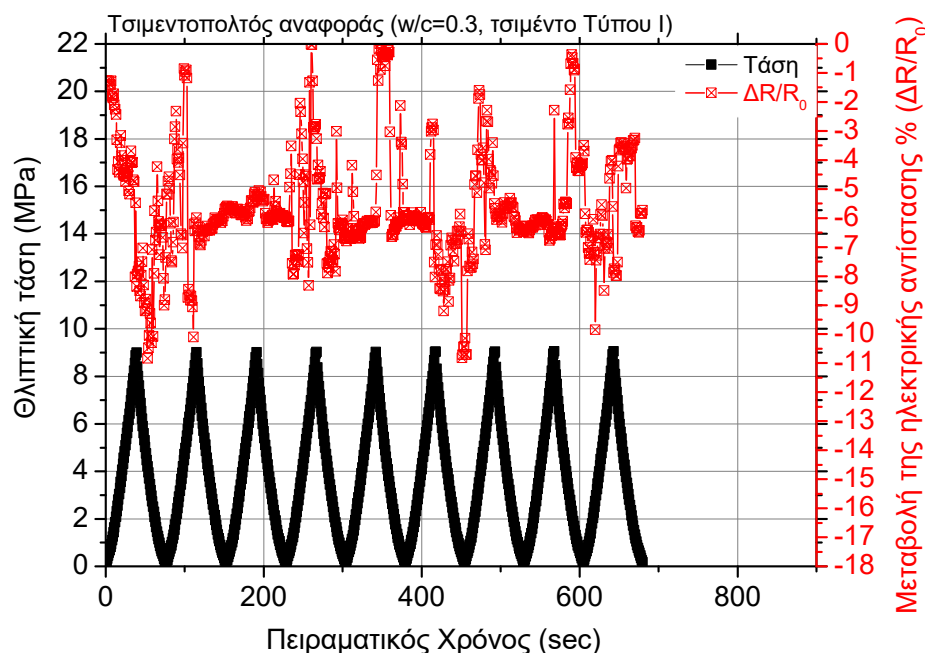
μειούμενα και δίχως να γίνεται αντιληπτός ο τρόπος μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης. Ωστόσο φαίνεται οι μέγιστες μηχανικές φορτίσεις να συνάδουν με μέγιστα στη μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης, γεγονός που κρίνεται αισιόδοξο για την ικανότητα παρακολούθησης του υλικού με διασπορά κατάλληλων νανοενισχύσεων που θα μπορούν να άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα.



Σχήμα 14: Διάγραμμα φόρτισης- αποφόρτισης δοκιμίων αναφοράς λευκού τσιμέντου.

4.1.2.2. Τσιμέντο τύπου Ι

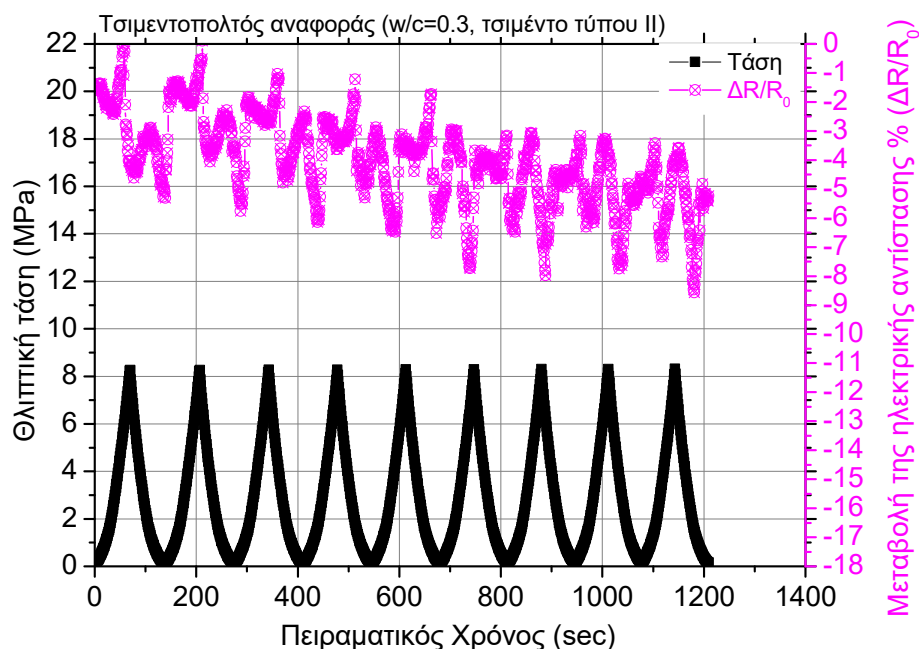
Τα αντίστοιχα αποτελέσματα μηχανικής φόρτισης- αποφόρτισης στην ελαστική περιοχή για την μήτρα από τσιμέντο τύπου Ι παρουσιάζονται στο Σχήμα 15. Η μέγιστη μηχανική φόρτιση επιλέχθηκε να είναι στα 9 MPa που αντιστοιχεί περίπου στο 20% του μέγιστου θλιπτικού φορτίου του υλικού ($\sigma_{\thetaλιψης} = 47 \text{ MPa}$). Τα μηχανικά αποτελέσματα δεν έδειξαν υποβάθμιση τους μήτρας του υλικού (απομένουσες μετρήσεις, βρόγχοι υστέρησης) μετά από τους δέκα διαδοχικές φορτίσεις- αποφορτίσεις. Αντίθετα, η μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης δείχνει μια σημαντική μείωση από τον πρώτο κύκλο φόρτισης. Τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων για τους υπόλοιπους κύκλους φόρτισης –αποφόρτισης δείχνουν να λαμβάνουν παραπλήσιες τιμές και στο όριο τυπικής απόκλισης των πειραματικών μετρήσεων.



Σχήμα 15: Διάγραμμα φόρτισης- αποφόρτισης δοκιμίων αναφοράς τσιμέντου τύπου Ι.

4.1.2.3. Τσιμέντο τύπου ΙΙ

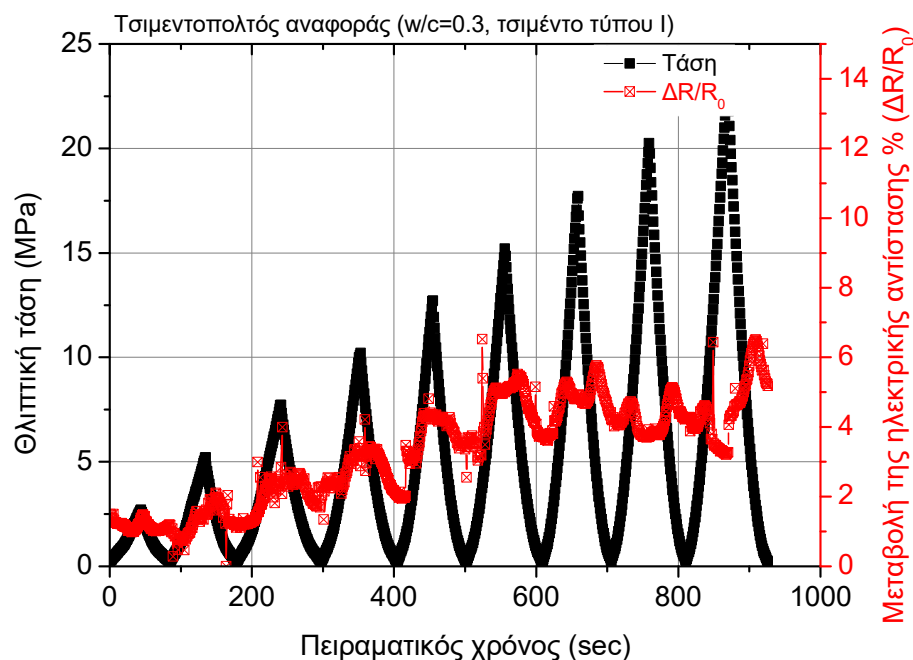
Τα αντίστοιχα αποτελέσματα για την μήτρα τσιμέντου τύπου ΙΙ παρουσιάζονται στο Σχήμα 16. Η μέγιστη θλιπτική τάση της εν λόγω πειραματικής δοκιμής επιλέχθηκε να είναι στα 8 MPa που αντιστοιχεί περίπου στο 20% της θλιπτικής αντοχής του υλικού ($\sigma_{\theta\lambda\iota\psi\eta\varsigma} = 42 \text{ MPa}$). Και σε αυτήν τη μήτρα, δεν παρατηρήθηκε μηχανική υποβάθμιση λόγω των διαδοχικών επιβαλλόμενων κύκλων καταπόνησης, κυρίως λόγω του μικρού επιβαλλόμενου μηχανικού φορτίου. Αντίθετα με τα αποτελέσματα της μήτρας τύπου Ι, η μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης φαίνεται να βαίνει μειούμενη με το πέρασμα των διαδοχικών φορτίσεων - αποφορτίσεων. Η συμπεριφορά της μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης φαίνεται να είναι παραπλήσια με την αντίστοιχη του λευκού τσιμέντου και σε καμία περίπτωση δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παρακολούθηση της δοκιμής ακεραιότητας τέτοιου υλικού.



Σχήμα 16: Διάγραμμα φόρτισης- αποφόρτισης δοκιμίων αναφοράς τσιμέντου τύπου II.

4.1.3. Προοδευτική συσσώρευση βλάβης

Με δεδομένο ότι τα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αισθητήρια, κρίθηκε σκόπιμο να εξεταστεί η απόκρισή τους σε μεγαλύτερα μηχανικά φορτία από τα φορτία λειτουργίας τους (πχ στην ελαστική περιοχή). Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε η διαδοχική φόρτιση – αποφόρτιση με αυξανόμενο εύρος μηχανικής καταπόνησης μέχρι την τελική αστοχία του υλικού. Στην συνέχεια αυτή η μηχανική καταπόνηση θα αναφέρεται ως προοδευτική συσσώρευση βλάβης και σκοπό έχει να καταγράψει την μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης του υλικού (αισθητήριο παρακολούθησης) σε γνωστά μηχανικά φορτία που συσχετίζονται με γνωστούς μηχανισμούς δημιουργίας και διάδοσης των βλαβών (πχ των μικρο και μακρο ρωγμών). Στο Σχήμα 17 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τη μήτρα από τσιμέντο Τύπου I όπου φαίνεται ότι η μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης (κόκκινα τετράγωνα) φαίνεται να ακολουθεί την αντίστοιχη μηχανική καταπόνηση. Ωστόσο παρατηρείται ότι με τη μηχανική αποφόρτιση του υλικού η ηλεκτρική αντίσταση δεν μειώνεται στην αρχική της τιμή και με την επιβολή κάθε κύκλου φόρτισης, η ηλεκτρική αντίσταση βαίνει συνεχώς αυξημένη. Παραπλήσια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και για τις άλλες δύο μήτρες υλικού που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία, γεγονός που δείχνει ότι τα υλικά αναφοράς δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παρακολούθηση με τη μεθοδολογία μέτρησης της μεταβολής τους ηλεκτρικής αντίστασης.



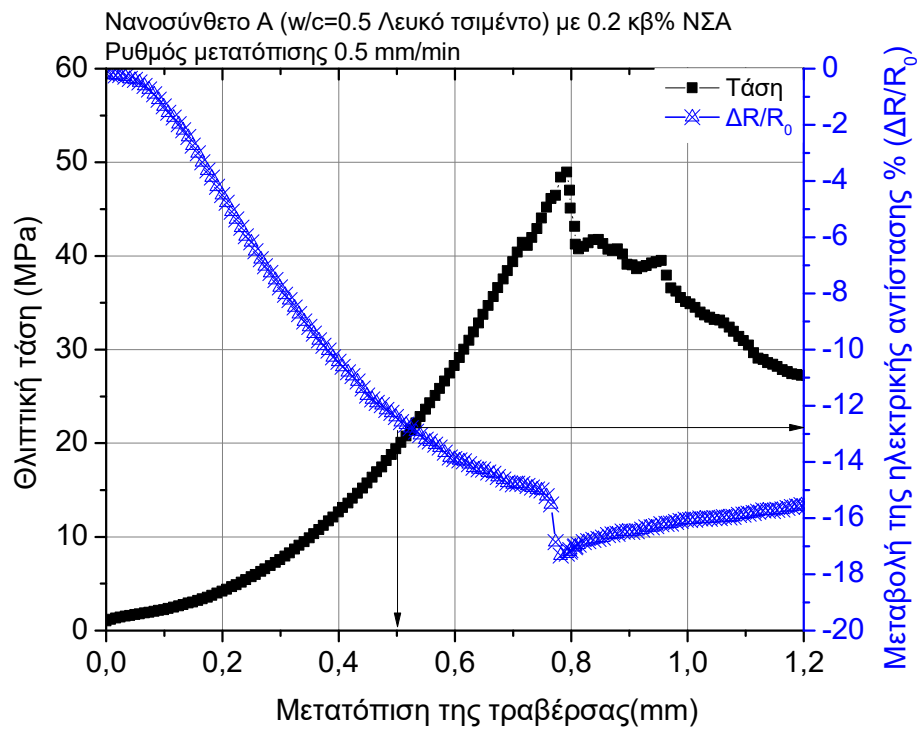
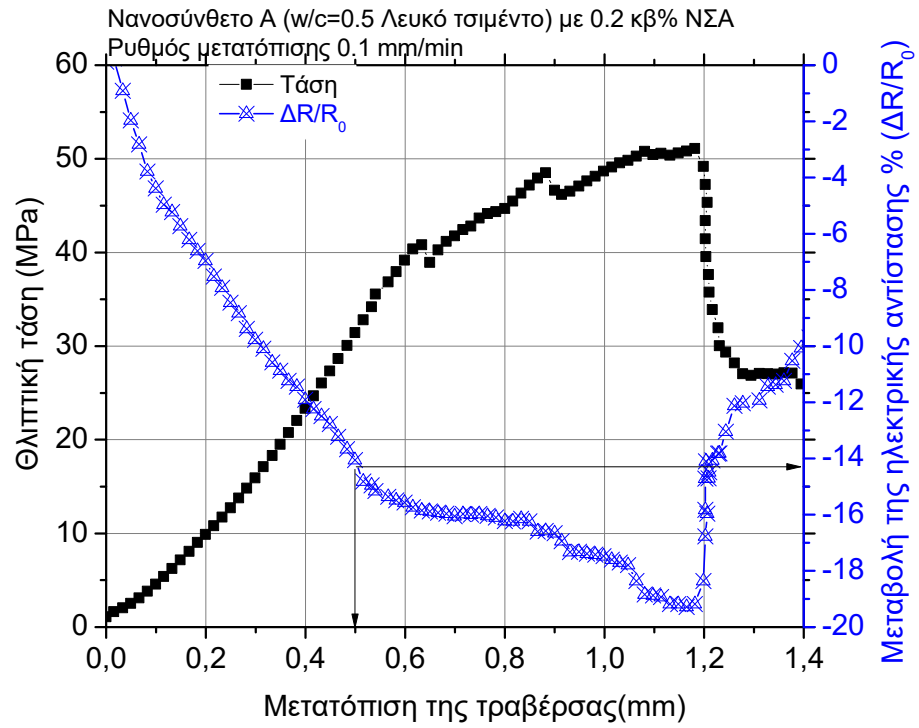
Σχήμα 17: Διάγραμμα προοδευτικής συσσώρευσης βλάβης δοκιμίων αναφοράς τσιμέντου τύπου Ι.

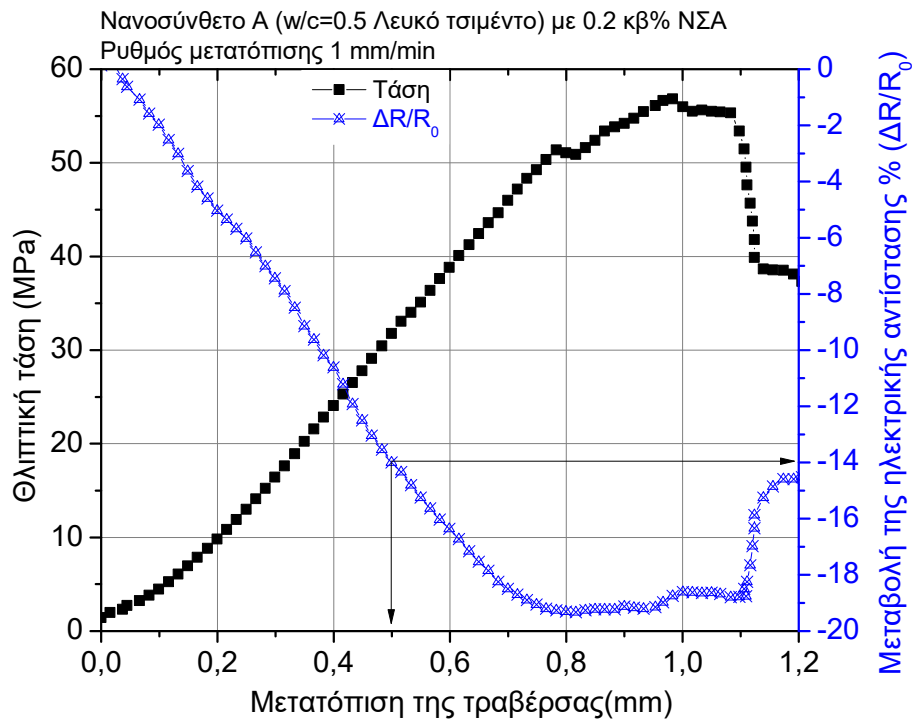
4.2. Μονοτονική θλίψη

Σε δοκίμια από νανοσύνθετα υλικά πραγματοποιήθηκε μονοτονική θλίψη με τρεις διαφορετικούς ρυθμούς μετατόπισης της τραβέρσας της μηχανής για την παρακολούθηση της πιεζο-ηλεκτρικής τους συμπεριφοράς. Με μαύρο χρώμα παρουσιάζονται οι καμπύλες του μηχανικού φορτίου που επιβλήθηκε στα δοκίμια κατά τη διάρκεια της πειραματικής δοκιμής, ενώ με διαφορετικό χρώμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης.

4.2.1. Λευκό τσιμέντο με ΝΣΑ

Εξετάστηκαν τρεις διαφορετικοί ρυθμοί της τραβέρσας της μηχανής, οι οποίοι ήταν ονομαστικά 0.1, 0.5 και 1mm/min. Στο Σχήμα 18 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα για τους τρεις παραπάνω ρυθμούς μετατόπισης, αντίστοιχα. Είναι προφανές ότι η μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης είναι ανάλογη της επιβαλλόμενης μηχανικής τάσης μέχρι τα 40 MPa. Πέραν της ελαστικής καταπόνησης του υλικού παρατηρείται αλλαγή στις μετρήσεις της μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης, η οποία μειώνεται αισθητά λόγω της δημιουργίας μακρο-ρωγμών μετά το σημείο της θλιπτικής αντοχής του υλικού. Επιπρόσθετα, παρατηρήθηκε ότι για όλους τους ρυθμούς μετατόπισης μια κοινή μετατόπιση των 0.5 mm της τραβέρσας της μηχανής (σημειωμένη στα διαγράμματα) αντιστοιχεί σε παραπλήσια τιμή μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης περίπου στα -14%.

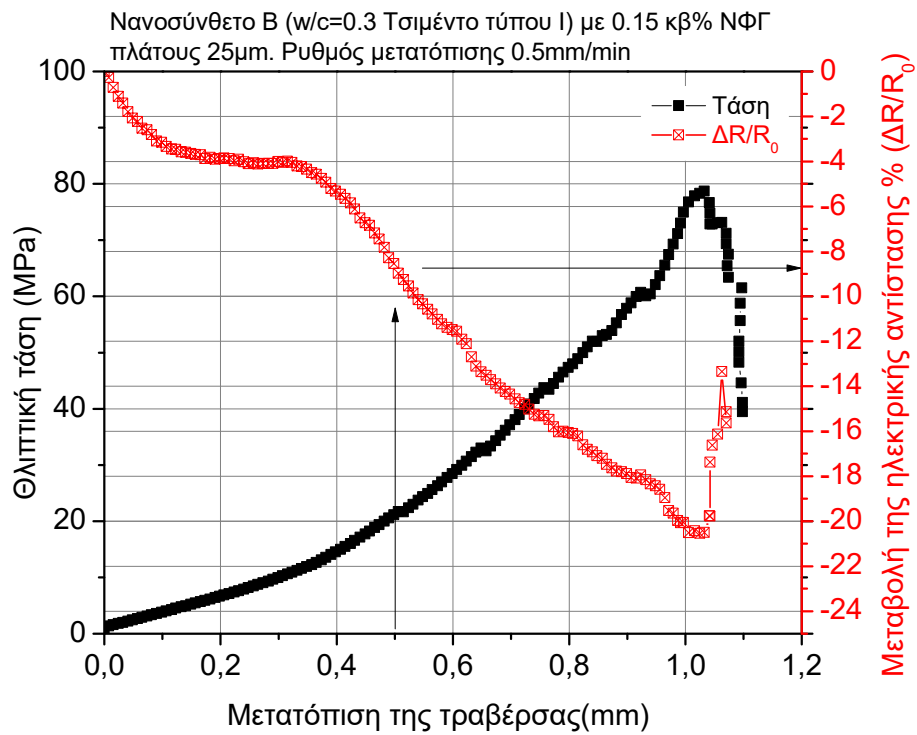
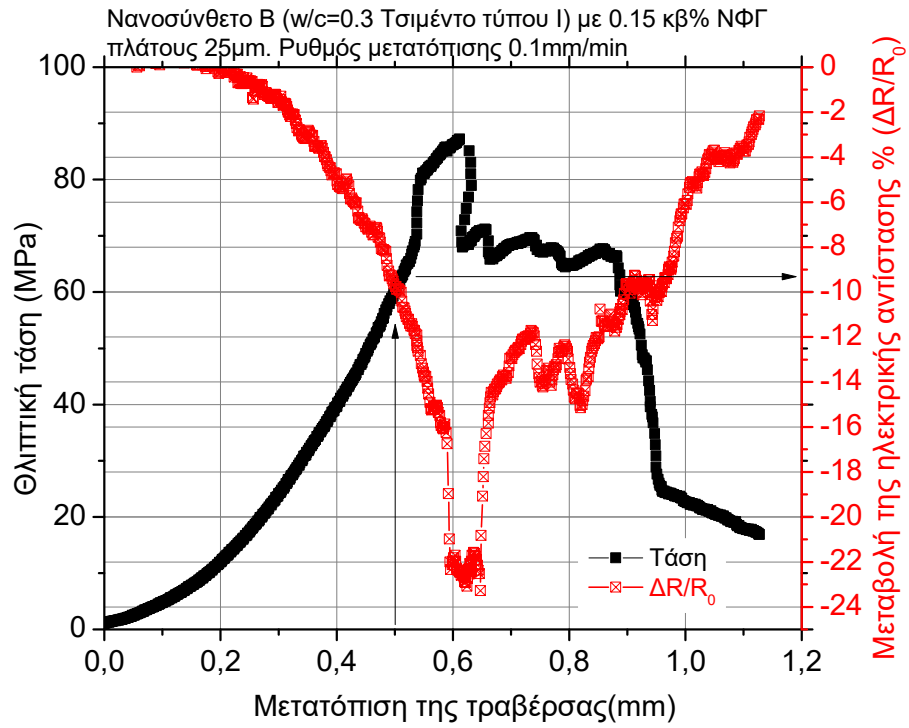


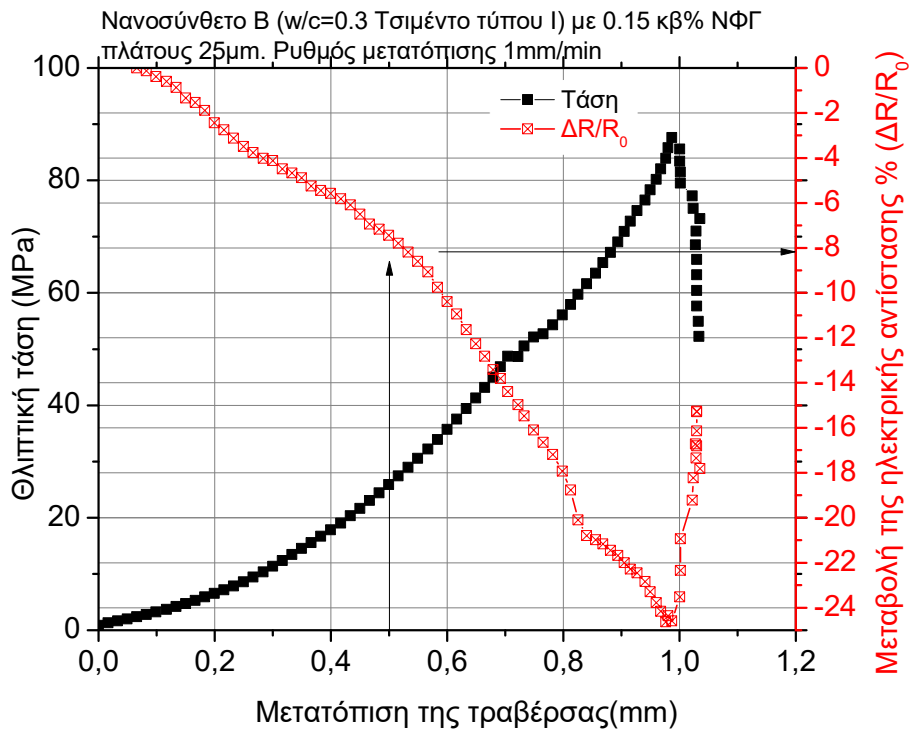


Σχήμα 18: Διάγραμμα μονοτονικής θλίψης νανοςύνθετου υλικού με ΝΣΑ με ρυθμό μετατόπισης: α) 0.1 mm/min, β) 0.5 mm/min και γ) 1mm/min.

4.2.2. Τσιμέντο τύπου Ι με ΝΦΓ

Στο Σχήμα 19 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα για το νανοςύνθετο υλικό με ΝΦΓ πλάτους 25μm. Από τα τρία διαγράμματα του σχήματος παρατηρείται μια γραμμική συσχέτιση μεταξύ μηχανικού φορτίου και μεταβολής ηλεκτρικής αντίστασης. Όσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός μετατόπισης, τόσο πιο ευκρινής είναι αυτή η γραμμική συσχέτιση. Συμπερασματικά, η συμπεριφορά του υλικού δεν επηρεάζεται από το ρυθμό μετατόπισης. Για παράδειγμα, η θλιπτική αντοχή του υλικού συσχετίζεται με κατά 23 % μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης του δοκιμίου. Σε περίπτωση επιβολής μεγαλύτερου ρυθμού μετατόπισης της τραβέρσας αυτή λαμβάνει 21 % και 25 %, για τους ρυθμούς 0.5 και 1 mm/min, αντίστοιχα.

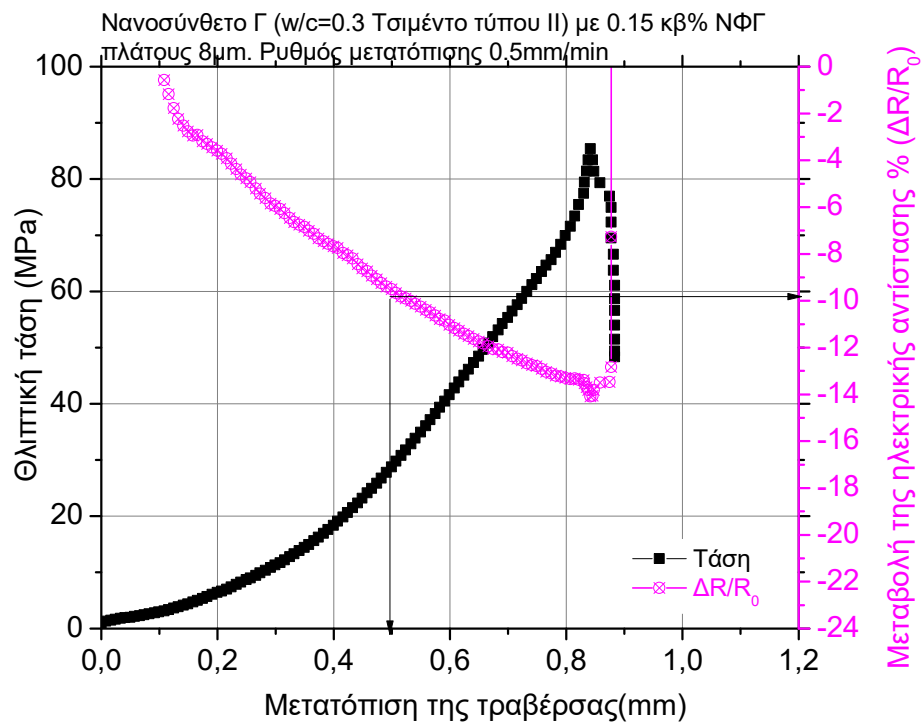
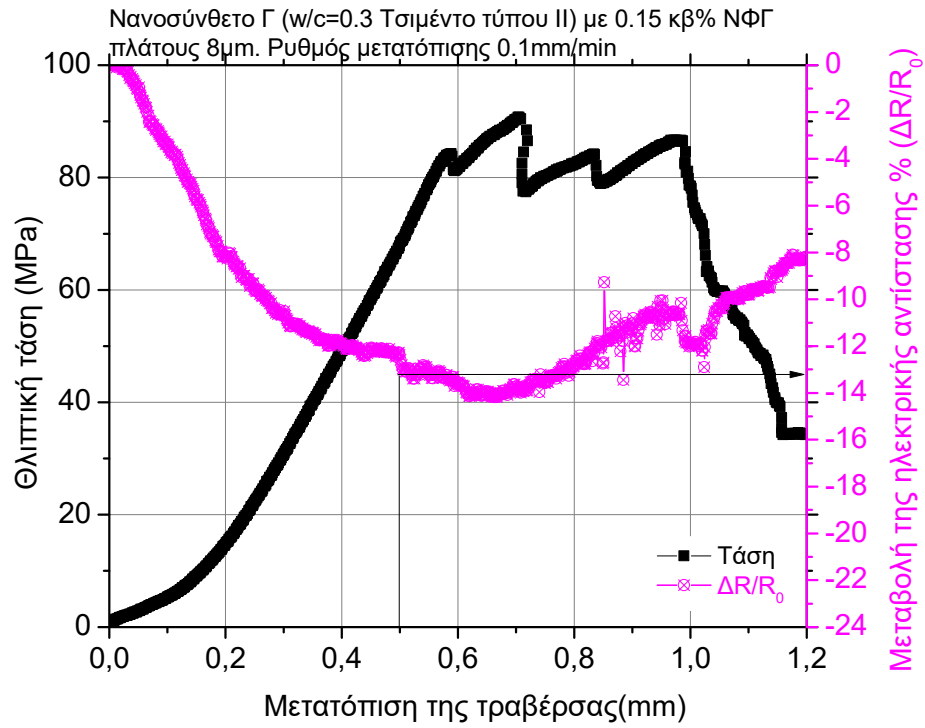


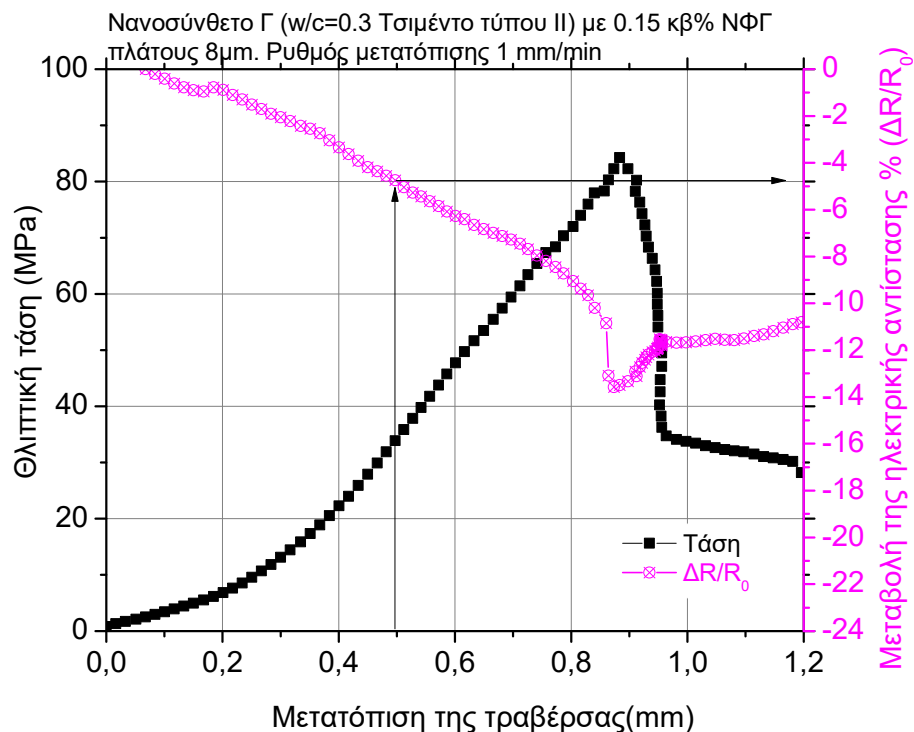


Σχήμα 19: Διάγραμμα μονοτονικής θλίψης νανοσύνθετου υλικού με ΝΦΓ πλάτους 25 μm με ρυθμό μετατόπισης: α) 0.1 mm/min, β) 0.5 mm/min και γ) 1mm/min.

4.2.3. Τσιμέντο τύπου ΙΙ με ΝΦΓ

Τα πειραματικά αποτελέσματα των δοκιμών του νανοσύνθετου υλικού τύπου ΙΙ με ΝΦΓ πλάτους 8 μm παρουσιάζεται στο Σχήμα 20 για τους τρεις διαφορετικούς ρυθμούς μετατόπισης. Είναι εμφανές ότι και για αυτό το υλικό υπάρχει γραμμικότητα μεταξύ της θλιπτικής τάσης και της μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης στην ελαστική περιοχή, ανεξάρτητα του ρυθμού επιβολής του μηχανικού φορτίου. Παρατηρήθηκε ότι η θλιπτική αντοχή του υλικού ήταν παραπλήσια (περίπου ίσο 85 MPa) ανεξάρτητα του ρυθμού επιβολής του μηχανικού φορτίου. Τέλος, σ' όλα τα σημεία της θραύσης των δοκιμών (θλιπτική αντοχή) παρουσιάστηκαν κοινές τιμές μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης και περίπου στο -14 %.



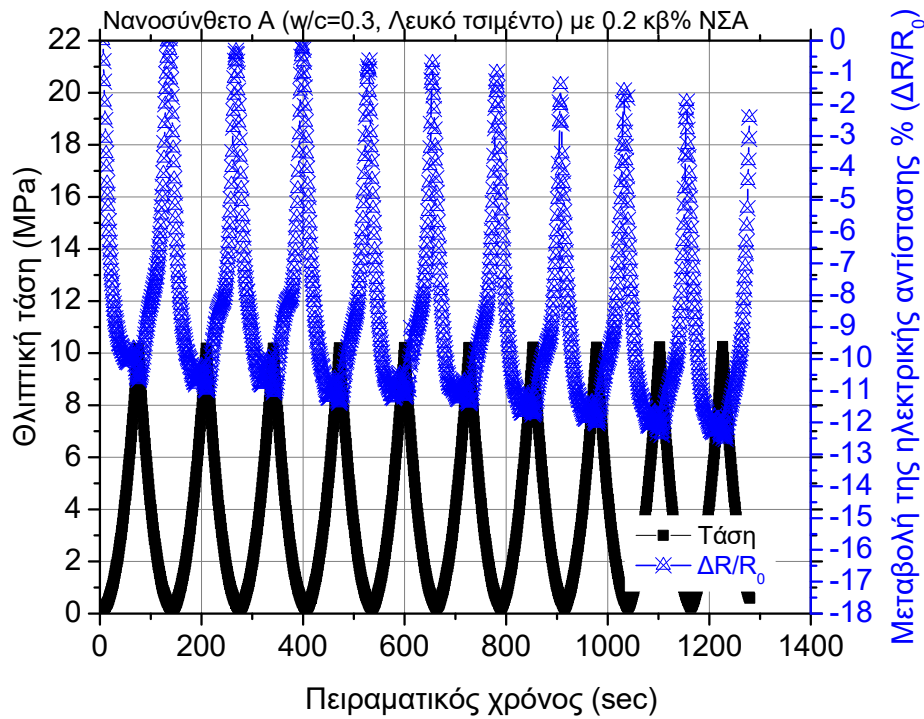
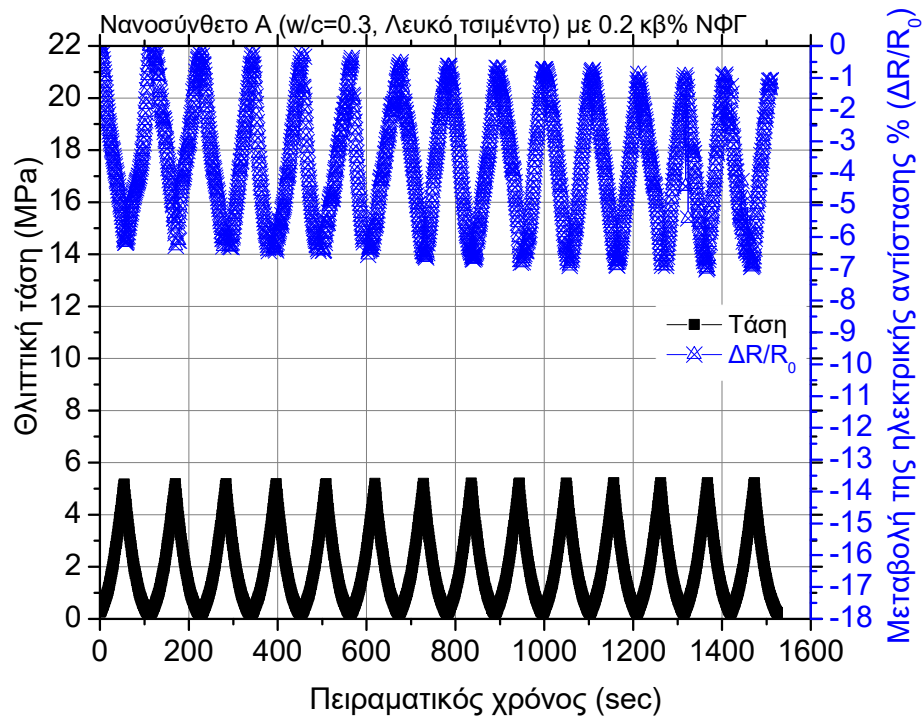


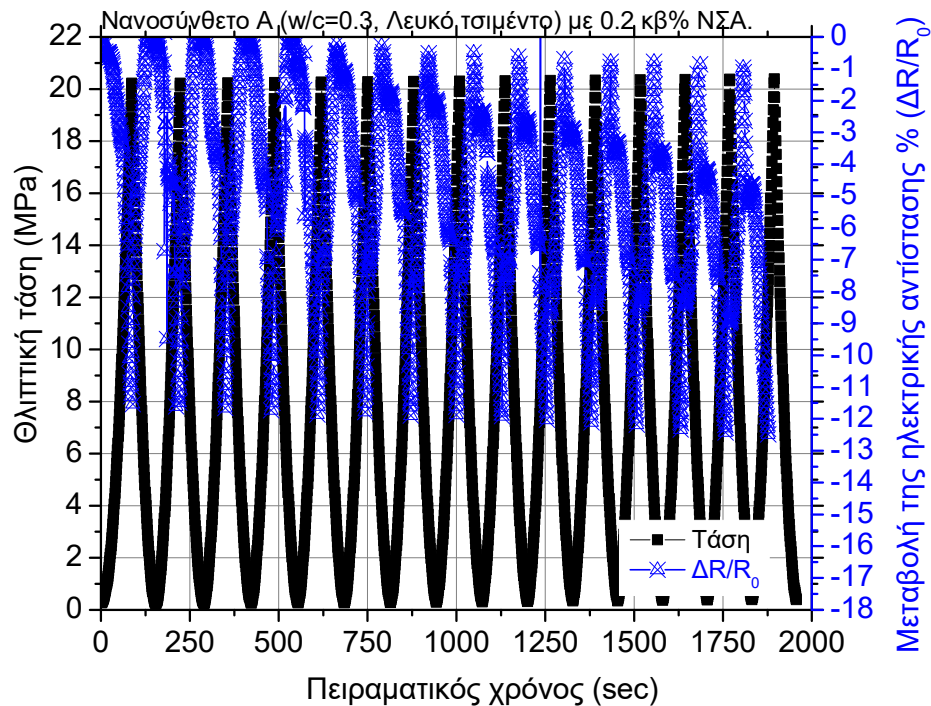
Σχήμα 20: Διάγραμμα μονοτονικής θλίψης νανοςύνθετου υλικού με ΝΦΓ πλάτους 8μm με ρυθμό μετατόπισης: α) 0.1 mm/min, β) 0.5mm/min και γ) 1 mm/min

4.3. Φόρτιση- Αποφόρτιση

4.3.1. Λευκό τσιμέντο με ΝΣΑ

Σ' αυτήν την πειραματική ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των διαδοχικών φορτίσεων – αποφορτίσεων σταθερού εύρους τάσης στην ελαστική περιοχή φόρτισης του δοκιμίου. Επιλέχθηκαν τρία διαφορετικά επίπεδα φόρτισης, τα οποία αντιστοιχούν σε μέγιστη φόρτιση 5 MPa, 10 MPa και 20 MPa. Στο Σχήμα (21) παρουσιάζονται τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα που αντιστοιχούν σε επίπεδο φόρτισης 10 %, 20 % και περίπου 40 % της θλιπτικής αντοχής του. Είναι εύκολα αντιληπτό ότι η μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης ακολουθεί τη μεταβολή του μηχανικού φορτίου και σε κάθε μέγιστου επιβαλλόμενο φορτίο αντιστοιχεί η ελάχιστη μετρούμενη μεταβολή ηλεκτρικής αντίστασης. Αυτή φαίνεται να μην μεταβάλλεται σημαντικά για τους δέκα διαδοχικούς κύκλους φόρτισης του δοκιμίου των 5 MPa και λαμβάνει τιμές γύρω από το -7 % μεταβολή ηλεκτρικής αντίστασης. Στην περίπτωση της μεγαλύτερης φόρτισης των 10 MPa παρατηρείται το ίδιο φαινόμενο καθώς και απομένουσες τιμές ηλεκτρικής αντίστασης μετά από κάθε αποφόρτιση. Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε και στα δοκίμια που φορτίστηκαν με $\Sigma_{max} = 20$ MPa.

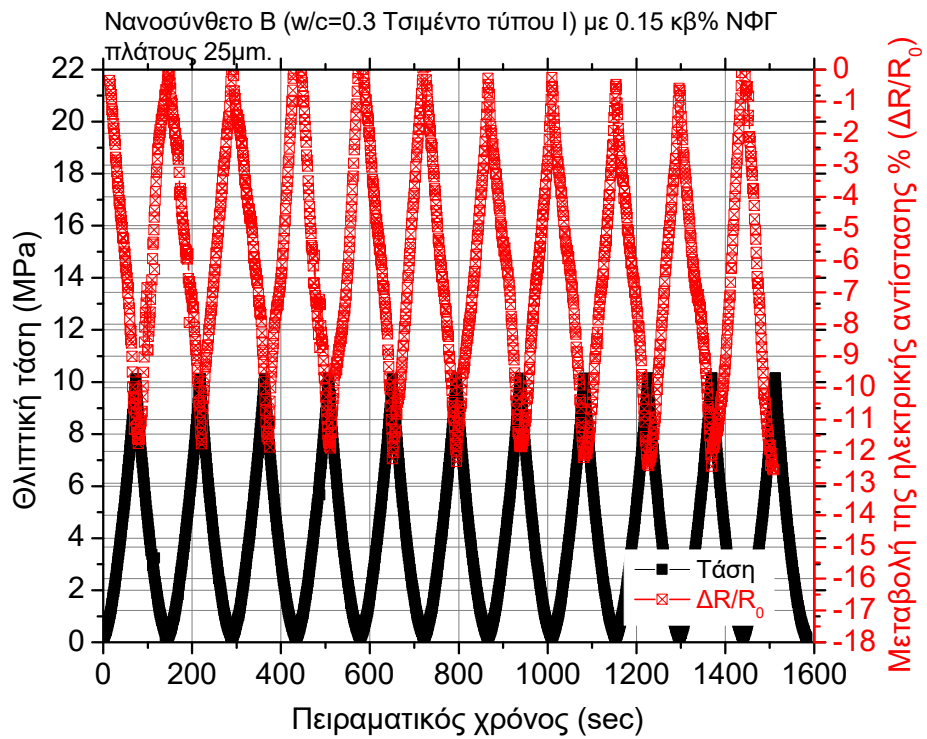
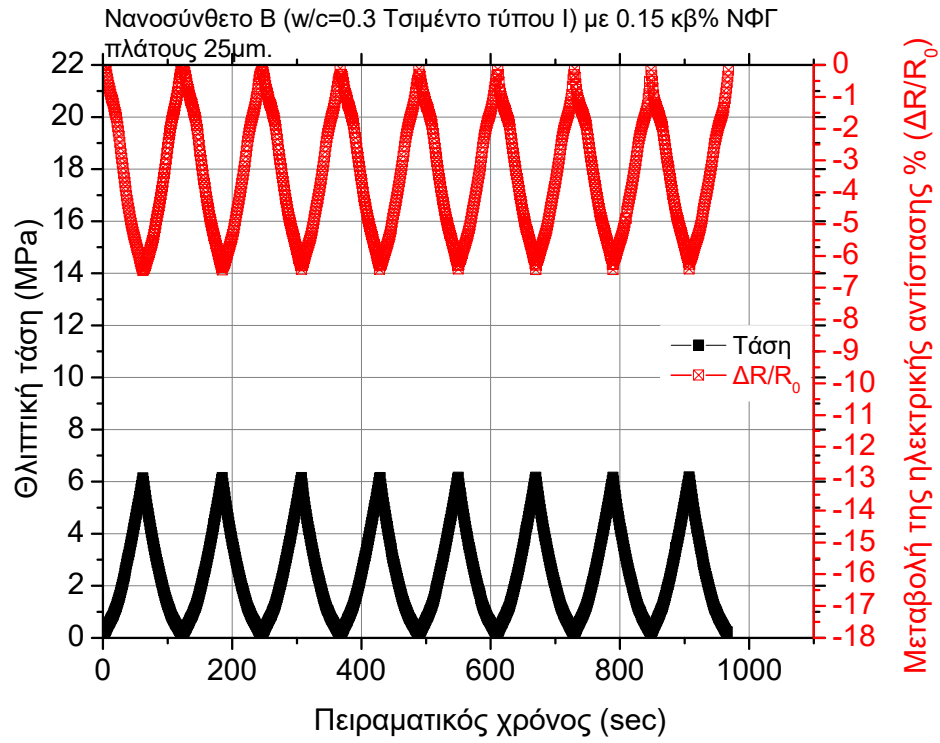


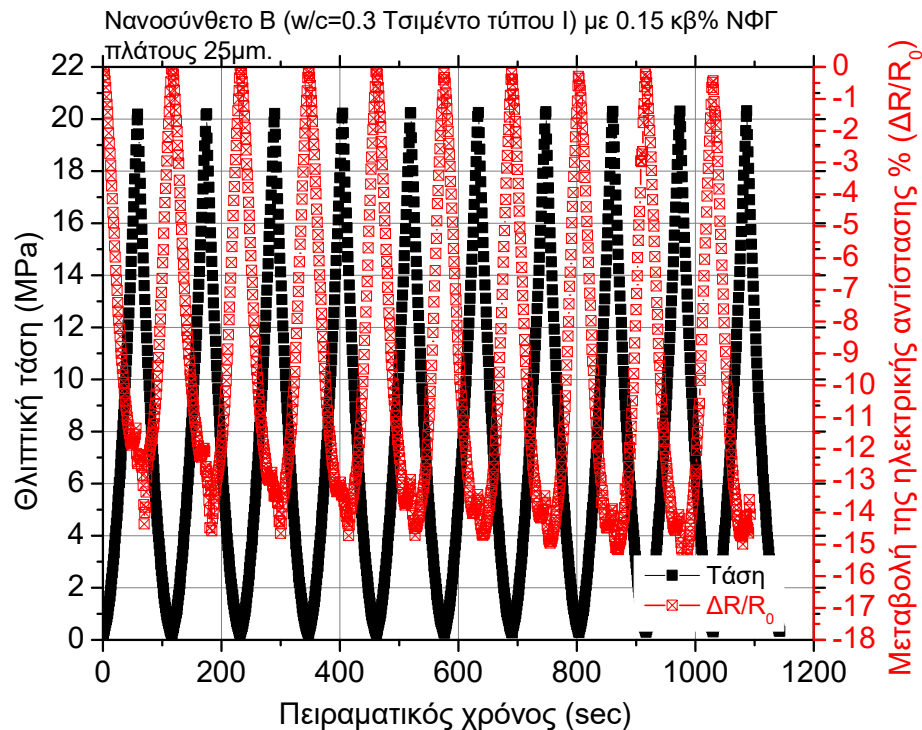


Σχήμα 21: Διάγραμμα φόρτισης- αποφόρτισης νανοσύνθετου υλικού με ΝΣΑ για φορτία: α) 5 MPa, β) 10 MPa και γ) 20MPa.

4.3.2. Τσιμέντο τύπου Ι με ΝΦΓ

Τα αποτελέσματα των διαδοχικών φορτίσεων σταθερού εύρους τάσης για το νανοσύνθετο υλικό τσιμέντο τύπου Ι με ΝΦΓ πλάτους 25mm παρουσιάζονται στο Σχήμα (22) για τρία διαφορετικά εύρη τάσεων. Αυτά αντιστοιχούν σε ποσοστό 7 %, 12 % και 25 % της θλιπτικής αντοχής του υλικού. Από τα διαγράμματα φαίνεται ότι για όλα τα εύρη μηχανικής φόρτισης, η μηχανική αποφόρτιση συνοδεύεται από επαναφορά της μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης σε μηδενική τιμή, δίχως τη παρουσία επιμενουσών τιμών. Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζεται και στα τρία εξεταζόμενα εύρη τάσεων της παρούσας εργασίας

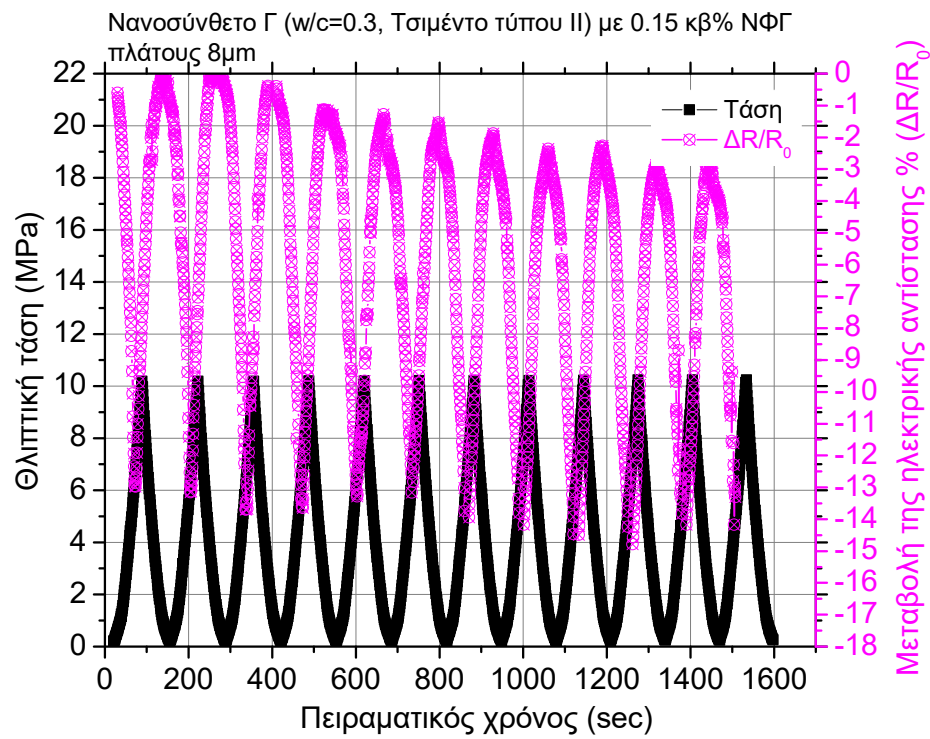
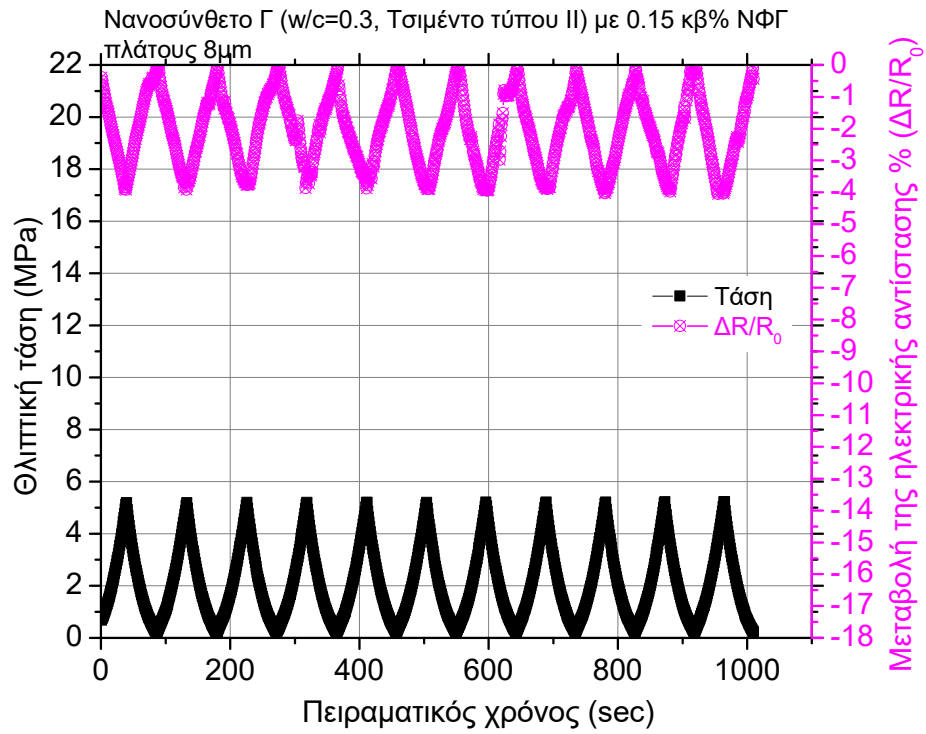


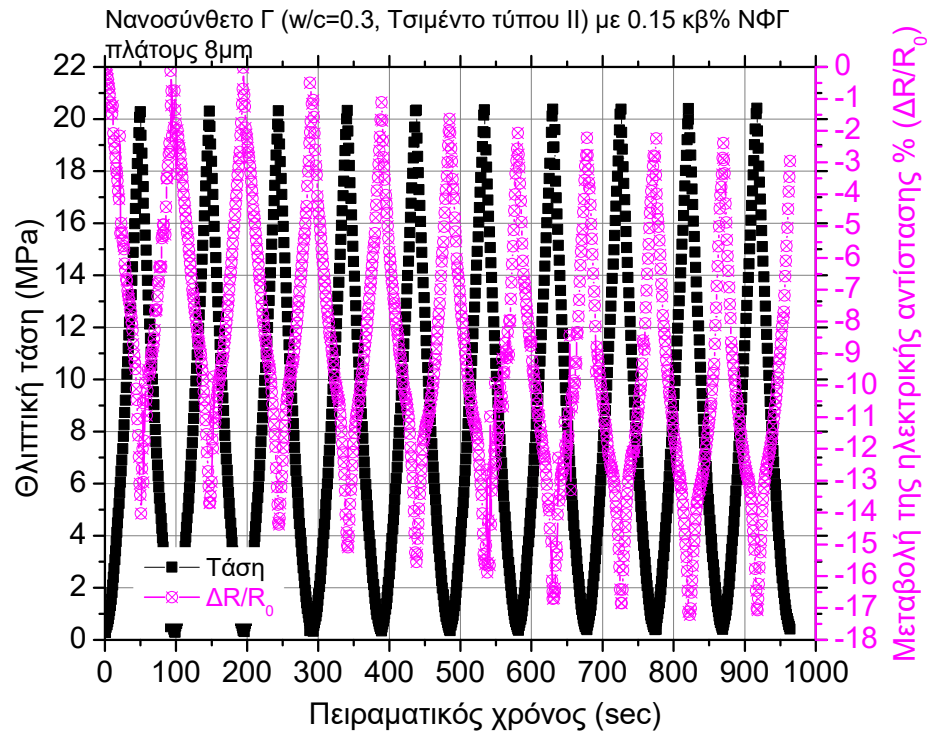


Σχήμα 22: Διάγραμμα φόρτισης – Αποφόρτισης νανοςύνθετου υλικού με ΝΦΓ πλάτους 25μm για φορτία α) 5 MPa, β) 10MPa και γ) 20 MPa.

4.3.3. Τσιμέντο τύπου ΙΙ με ΝΦΓ

Στο Σχήμα (23) παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα διαδοχικών μηχανικών φορτίσεων και μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης για τα δοκίμια τσιμέντου τύπου ΙΙ με ΝΦΓ πλάτους 8 μm. Εξετάστηκαν τα ίδια εύρη τάσεων με τις προηγούμενες μήτρες, ονομαστικά 5, 10 και 20 MPa, που αντιστοιχούν στα 7%, 12 % και 25 %. Παρατηρείται ότι για το μικρό εύρος τάσης το υλικό συμπεριφέρεται απόλυτα γραμμικά σχετικά με την ηλεκτρική απόκρισή του, δηλαδή κάθε μηχανική φόρτιση γραμμικά μικραίνει τη μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης και κάθε αποφόρτιση γραμμικά αυξάνει την μεταβολή της. Για το εύρος τάσης των 5 MPa δεν παρατηρήθηκαν απομένουσες τιμές αντίστασης μετά από κάθε αποφόρτιση, γεγονός που είναι αντιληπτό για τα μεγαλύτερα δύο εύρη τάσεων που εξετάστηκαν. Και στα δύο διαγράμματα (των 10 και 20 MPa) η ελάχιστη τιμή μεταβολής ηλεκτρικής αντίστασης έβαινε συνεχώς μειούμενη με το πέρας των κύκλων καταπόνησης.



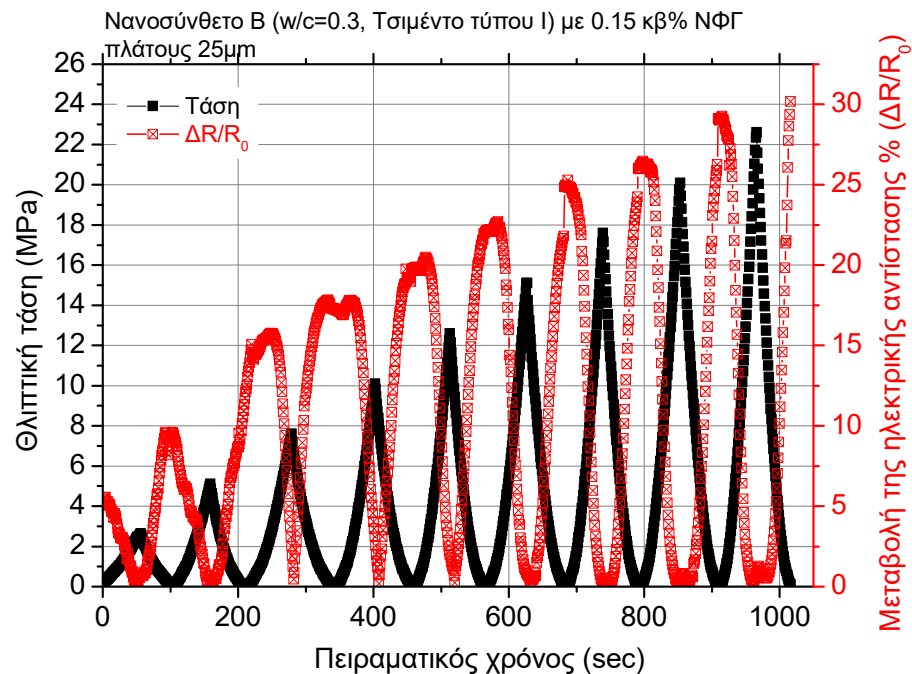
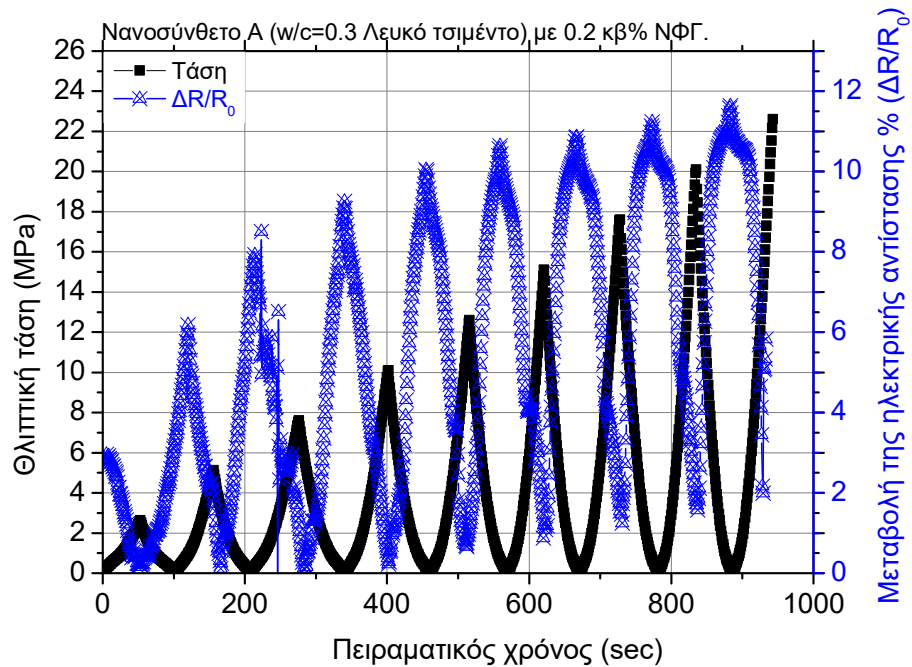


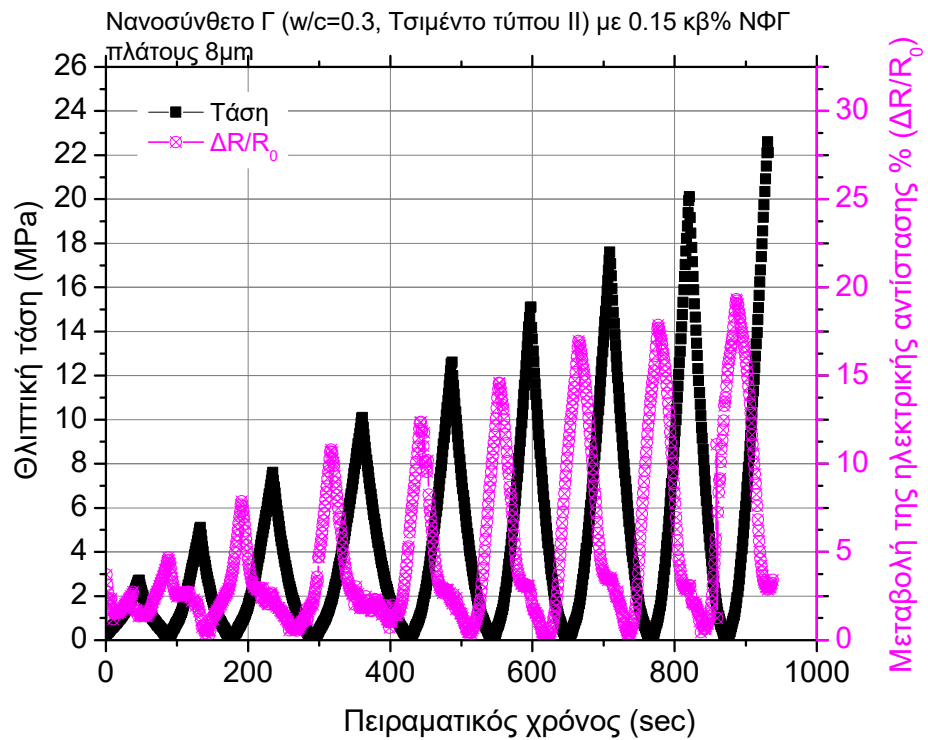
Σχήμα 23: Διάγραμμα φόρτισης – Αποφόρτισης νανοσύνθετου υλικού με ΝΦΓ πλάτους 8 μm για φορτία α) 5 MPa, β) 10MPa και γ) 20 MPa.

4.4. Προοδευτική συσσώρευση βλάβης

Τα πειραματικά αποτελέσματα της μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης για τα τρία διαφορετικά υλικά υπό το ίδιο πρωτόκολλο διαδοχικών μηχανικών φορτίσεων – αποφορτίσεων αυξανόμενου εύρους τάσης παρουσιάζονται στο Σχήμα (24). Και στα τρία υλικά φαίνεται ότι η μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης είναι αντιστρόφως ανάλογη του επιβαλλόμενου μηχανικού φορτίου, π.χ το μέγιστο θλιπτικό φορτίο αντιστοιχεί σε ελάχιστη τιμή μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης. Για το λευκό τσιμέντο με νανοσωλήνες άνθρακα παρατηρούνται απομένουσες τιμές μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης μετά από καταπόνηση των 10 MPa, γεγονός που εκλαμβάνεται στην βιβλιογραφία ως έναρξη βλαβών στο εσωτερικό του υλικού. Για τα υλικά που έχουν ενισχυθεί με νανοφύλλα γραφενίου δεν παρατηρούνται απομένουσες τιμές μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης μετά από κάθε αποφόρτιση, γεγονός που ενδεχομένως να οφείλεται στις καλύτερες ηλεκτρικές ιδιότητες του γραφενίου. Τέλος, παρατηρείται ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα (ΝΣΑ) παρουσιάζουν την μικρότερη μεταβολή ηλεκτρικής αντίστασης για την επιβαλλόμενη μηχανική καταπόνηση 0 έως 20 MPa και η οποία λαμβάνει τιμές περίπου στο 10 %

μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης. Για το τσιμέντο τύπου II με ΝΦΓ δίδει αντίστοιχη μεταβολή περίπου στο 20 %, ενώ το τσιμέντο τύπου I με ΝΦΓ δίδει τη μεγαλύτερη μεταβολή περίπου στα 30 %. Το τελευταίο υλικό δίδει πιο ενθαρρυντικά αποτελέσματα καθώς επιτρέπει τη μεγαλύτερη ευκρίνεια των αποτελεσμάτων της δεδομένης μηχανικής φόρτισης.





Σχήμα 24: Διαγράμματα προοδευτικής συσσώρευσης βλάβης: α) Λευκό τσιμέντο με ΝΣΑ, β) Τσιμέντο τύπου Ι με ΝΦΓ πλάτους 25 μm και γ) Τσιμέντο τύπου ΙΙ με ΝΦΓ πλάτους 8 μm.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5. Συμπεράσματα- Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Τα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας συνοψίζονται στα παρακάτω:

- Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ηλεκτρικής αντίστασης για όλες της εξεταζόμενες μήτρες δεν ήταν ικανοποιητικά, γεγονός που καθιστά αδύνατη τη παρακολούθηση των δοκιμών αναφοράς κάθε μήτρας δίχως νανοενίσχυση με τη μέθοδο της μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης.
- Ο ρυθμός μεταβολής της τραβέρσας της μηχανής (ρυθμός επιβολής φορτίου 0.1, 0.5 και 1mm/min) έδειξε ότι δεν επηρεάζει την θλιπτική αντοχή των δοκιμών. Σε όλες τις περιπτώσεις και για όλα τα υλικά παρατηρήθηκε γραμμική συσχέτιση μεταξύ μηχανικού φορτίου στην ελαστική περιοχή και μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης των δοκιμών.
- Πραγματοποιήθηκαν μηχανικές φορτίσεις – αποφορτίσεις σταθερού εύρους τάσης για τρία διαφορετικά εύρη τάσεων, 5 10 και 20 MPa. Το υλικό τσιμέντο τύπου Ι με ΝΦΓ πλάτους 25 μm παρουσίασε βέλτιστη πιεζοαγωγίμη συμπεριφορά δίχως απομένουσες μετρήσεις μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης και για τα τρία εξεταζόμενα εύρη τάσεων στην ελαστική περιοχή φόρτισης.
- Στις φορτίσεις προοδευτικής βλάβης (αυξανόμενου εύρους φόρτισης - αποφόρτισης) όλα τα εξεταζόμενα υλικά έδειξαν πιεζοαγωγίμη χαρακτηριστικά. Το τσιμέντο τύπου Ι με νανοφύλλα γραφενίου (ΝΦΓ) έδωσε το μεγαλύτερο εύρος μεταβολής ηλεκτρικής αντίστασης για το ίδιο πρωτόκολλο μηχανικής καταπόνησης έναντι των υπολοίπων υλικών. Αυτό επιτρέπει την μεγαλύτερη ευκρίνεια των μετρήσεων σε περιπτώσεις παρακολούθησης της δομικής ακεραιότητας υλικών και κατασκευών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

6. Βιβλιογραφικές Αναφορές

1. V.S. Lesovik, L.H. Zagorodnuk, M.M Tolmacheva, A.A Smolikov, A.Y Shekina, M.H Ibragim Shakarna, The role of the raw of affinity structures in the Construction Material Science by performance of the Restoration works, *Research Journal of Applied Sciences* 9 (2014) 1100-1105
2. S.K. Kourkoulis, E. Ganniari-Papageorgiou, Restoring fragmented marble epistyles: Some critical points, *Journal of Cultural Heritage* 11 (2010) 420–429
3. S.K. Kourkoulis, E. Ganniari-Papageorgiou, M. Mentzini, Dionysos marble beams under bending: A contribution towards understanding the fracture of the Parthenon architraves, *Engineering Geology* 115 (2010) 246–256
4. S.Kourkoulis, V. Panagiotopoulou , E. Ganniari-Papageorgiou, The role of the fracture plane's inclination in the restoration of marble epistyles, *Journal of Cultural Heritage* 13 (2012) 426–436
5. K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, 306 (5696), 666–669, 2004.
6. Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tu-tuc, E., Banerjee, S.K., Colombo, L. and Ruoff, R.S., Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324(5932), pp. 1312-1314, 2009
7. Zohhadi, N. Aich, N., Khan, I.A., Matta, F., Saleh, N.B. and Ziehl, P., Graphene nanorein-forcement for cement-based composites, in *Proceedings of the NICOM4 conference*, ed. M.S. Konsta-Gdoutos, May 2012.
8. Lv, S., Ma, Y., Qiu, C., Sun, T., Liu, J. and Zhou, Q., Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites, *Construction and building materials*, 49, pp. 121-127, 2013.

9. Babak, F., Abolfazl, H., Alimorad, R. and Parviz, G., Preparation and mechanical properties of graphene oxide: cement nanocomposites, *The scientific world journal*, Article ID 276323, 2014.
10. Sedaghat, A., Ram, M., Zayed, A., Kamal, R. and Shanahan, N., Investigation of physical properties of graphene-cement composite for structural applications, *Open Journal of Com-posite Materials*, 4, pp. 12-21, 2014.
11. Pang, S.D., Gao, H.J., Xu, C., Quek, S.T. and Du, H., Strain and damage self-sensing cement composites with conductive graphene nanoplatelet, *Proceedings of SPIE vol. 9061, Sensors and Smart Structures Technologies for Civil, Mechanical, and Aerospace Systems 2014*, 906126 (Eds. J.P. Lynch, K.-W. Wang, H. Sohn), San Diego, California, USA, March 09, 2014 (doi:10.1117/12.2045329).
12. Li, G.Y., Wang, P.M. & Zhao, X. Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites. *Cement and Concrete Composites* 29, 377-382 (2007).
13. T. Tong, Z. Fan, Q. Liu, S. Wanga, S. Tan, Q. Yu, Investigation of the effects of graphene and graphene oxide nanoplatelets on the micro- and macro-properties of cementitious materials
14. Q. Liu, Q. Xu, Q. Yu, R. Gao, T. Tong, Experimental investigation on mechanical and piezoresistive properties of cementitious materials containing graphene and graphene oxide nanoplatelets
15. Li, G.Y., Wang, P.M & Zhao, X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface – treated multi – walled carbon nanotubes. *Carbon* 43, 1239-1245 (2005).
16. Yu, X. & Kwon, E. A carbon nanotube/cement composite with piezoresistive properties. *Smart Materials and Structures* 18, (2009)
17. Luo, J., Zhongdong, D., Zhao, T. & Li, Q. Self-sensing property of cementitious nanocomposites hybrid with nanophase carbon nanotube and carbon black. *Advanced Materials Research* 143-144, 644-647 (2010).
18. Han, B., Yu, X., Kwon, E. & Ou, J. Effects of cnt concentration level and water/cement ration the piezoresistivity of cnt/cement composites. *Journal of Composite Materials* 46 (1), 19-25 (2011).
19. Han, B., Zhang, K. Yu, X., Kwon, E. & Ou, J. Electrical characteristics and pressure –sensitive response measurements of carboxyl MWCNT/cement composites. *Cement and Concrete Composites*. 34, 794-800 (2012).
20. Han, B., Qiao, G. & Jiang, H. Piezoresistive Response Extraction for smart cement-based composites/sensors. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*. 27(4), 754-757 (2012).
21. Liu, Z., Yang, L., Wei, J., Zhao, B. & Feng, X. Piezoresistive Properties of cement mortar with carbon nanotube. *Advanced Materials Research* 284-286, 310-313 (2011).

22. Coppola, L., Buoso, A. & Corazza, F. Electrical properties of carbon nanotubes cement composites for monitoring stress conditions in concrete structures. *Applied Mechanics and Materials* 82, 118-123 (2011).
23. Azhari, F. & Banthia, N. Cement-based sensors with carbon nanotubes for piezoresistive sensing. *Cement and Concrete Composites* 34, 866-873 (2012).
24. Kim, H.K., Nam, I.W. & Lee, H.K. Enhanced effect of carbon nanotube on mechanical and electrical properties of cement composites by incorporation of silica fume. *Composite Structures* 107, 60-69 (2013).
25. Kim, H.K., Park, I.S. & Lee, H.K. Improved piezoresistive sensitivity and stability of CNT/cement mortar composites with low water-binder ratio. *Composite Structures* 116, 713-719 (2014).
26. Konsta-Gdoutos, M.S. & Aza, C.A. 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 (2014).
27. M. S. Konsta-Gdoutos, G. Batis, P.A. Danoglidis, A.K. Zacharopoulou, E.K. Zacharopoulou, M.G. Falara, S.P. Shah, Effect of CNT and CNF loading and count on the corrosion resistance, conductivity and mechanical properties of nanomodified OPC mortars
28. Kordkheili, H.Y., Hiziriglu, S. & Farsi, M. Some of the physical and mechanical properties of cement composites manufactured from carbon nanotubes and bagasse fiber. *Materials and Design* 33, 395-398 (2012).