



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**«Μελέτη διασποράς, περιβαλλοντικής απόκρισης και ανθεκτικότητας  
σύνθετων υλικών κατασκευών»**

**Αλαφογιάννη Ι. Παναγιώτα**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2019**









**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**«Μελέτη διασποράς, περιβαλλοντικής απόκρισης και ανθεκτικότητας  
σύνθετων υλικών κατασκευών»**

**Αλαφογιάννη Ι. Παναγιώτα**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2019**



*«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2.»*





**Ημερομηνία αίτησης της κ. Παναγιώτας Αλαφογιάννη:** 11/07/2013

**Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:** 22/07/2013

**Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:**

Επιβλέπουσα

**Νεκταρία-Μαριάνθη Μπάρκουλα**, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Μέλη

**Θεόδωρος Ματίκας**, Καθηγητής του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

**Δάσιος Κωνσταντίνος**, Επίκουρος Καθηγητής του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

**Ημερομηνία ορισμού θέματος:** 22/07/2013

«Μελέτη διασποράς, περιβαλλοντικής απόκρισης και ανθεκτικότητας νανο-σύνθετων υλικών κατασκευών»

**ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ** : 05/06/2019

Νεκταρία-Μαριάνθη Μπάρκουλα	Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
Θεόδωρος Ματίκας	Καθηγητής του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
Δάσιος Κωνσταντίνος	Επίκουρος Καθηγητής του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
Α. Παϊπέτης	Καθηγητής του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
Μ. Καρακασίδης	Καθηγητής του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
Α. Γεργίδης	Επίκουρος Καθηγητής του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
Δ. Αγγέλης	Καθηγητής του τμήματος Μηχανικής Υλικών και Κατασκευών του Πανεπιστημίου Vrije Universiteit Brussel

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ» στις 19/06/2019

**Ο Πρόεδρος του Τμήματος**

**Η Γραμματέας του Τμήματος**

**Αλκιβιάδης Παϊπέτης**

**Μαρία Κόντου**

**Καθηγητής**

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ολοένα και αυξανόμενη ανάγκη βελτίωσης των υλικών με βάση το τσιμέντο έχει στρέψει το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας στην ανάπτυξη καινοτόμων δομών με την ενσωμάτωση της νανο-τεχνολογίας. Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα και ιδιαίτερος οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν αποτελέσει αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνητών τις τελευταίες δύο δεκαετίες λόγω των εξαιρετικών φυσικών, μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους εστιάζοντας στην ενσωμάτωση τους στην τσιμεντοειδή μήτρα, στη βελτίωση των μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων καθώς και στην παραγωγή ευφυών υλικών με ικανότητα ανίχνευσης και παρακολούθησης της βλάβης. Παρόλο που σήμερα υπάρχει πληθώρα μελετών πάνω σε νανο-τροποποιημένα τσιμεντοειδή υλικά με νανοσωλήνες άνθρακα, υπάρχουν σημαντικά θέματα που παραμένουν ανοιχτά.

Με βάση τα παραπάνω η παρούσα διατριβή αποσκοπεί στο να συνεισφέρει σε δύο κρίσιμους τομείς της ανάπτυξης τροποποιημένων τσιμεντοειδών δομών με νανοσωλήνες άνθρακα. Ο πρώτος τομέας είναι αυτός της διασποράς της νανο-φάσης, αρχικά σε υδατικά διαλύματα και στη συνέχεια στην τσιμεντοειδή μήτρα, με τη χρήση κατάλληλων υποβοηθητικών μέσων και μεθοδολογιών, με στόχο τη βέλτιστη εκμετάλλευση των ενδογενών ιδιοτήτων των νανοσωλήνων άνθρακα σε συνδυασμό με την εκμετάλλευση των ιδιοτήτων της τσιμεντοειδούς μήτρας. Για την επίτευξη αυτού του σκοπού πραγματοποιήθηκε εκτενής έρευνα χρησιμοποιώντας διαφορετικά μέσα και πρωτόκολλα διασποράς/ανάμιξης, πρώτα σε επίπεδο υδατικών διαλυμάτων και στη συνέχεια σε επίπεδο τσιμεντοκονιαμάτων. Μέσω του χαρακτηρισμού της ποιότητας διασποράς των νανοσωλήνων άνθρακα σε υδατικά διαλύματα με τη χρήση της μεθόδου Περιθλασιμετρίας Υγρής Κατάστασης με Λείζερ, η οποία εφαρμόστηκε για πρώτη φορά για τη μελέτη διασποράς νανοσωλήνων στο πλαίσιο της παρούσας έρευνας, αλλά και με την βοήθεια της συμβατικής μεθόδου χαρακτηρισμού της διασποράς που βασίζεται στη φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού, προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες για την παραγωγή ομοιογενώς διασπαρμένων αιωρημάτων. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε περαιτέρω διερεύνηση των πρωτοκόλλων ανάμιξης των νανο-τροποποιημένων αιωρημάτων στη τσιμεντοειδή μήτρα με στόχο την διατήρηση/ενίσχυση των φυσικών/μηχανικών ιδιοτήτων των παραγόμενων τσιμεντοκονιαμάτων. Με βάση το βέλτιστο πρωτόκολλα ανάμιξης που προέκυψε, παρήχθησαν κονιάματα με την περιεκτικότητα της νανο-φάσης να εκτείνεται από 0.2 έως 0.8% κ.β. χρησιμοποιώντας δύο μέσα διασποράς. Το εύρος αυτό εξυπηρετεί τις απαιτήσεις πολύ-λειτουργικότητας και ευφυίας όπως αυτές προέκυψαν από παράλληλες μελέτες. Ο δεύτερος τομέας που ερευνήθηκε για πρώτη φορά ενδελεχώς στην παρούσα διατριβή είναι η ανθεκτικότητα και η περιβαλλοντική απόκριση των νανο-

τροποποιημένων κονιαμάτων που παρήχθησαν βάσει την μεθοδολογίας που αναπτύχθηκε στο πρώτο σκέλος. Μέσω των κατάλληλων πειραματικών διατάξεων και πρωτοκόλλων προσδιορίστηκαν παράμετροι-κλειδιά, που επηρεάζουν την ανθεκτικότητα των τσιμεντοειδών υλικών. Οι παράμετροι αυτές είναι οι ιδιότητες μεταφοράς (απορρόφηση υγρασίας, διαπερατότητα ατμών), η διείσδυση χλωριόντων και η μικροδομή. Για τη μελέτη ανθεκτικότητας πραγματοποιήθηκε έκθεση των νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης-απόψυξης και εμβάπτιση σε διάλυμα θεικών ιόντων. Η διερεύνηση του αντίκτυπου της περιβαλλοντικής έκθεσης επεκτάθηκε και στον έλεγχο της δομικής ακεραιότητας και της ικανότητας ανίχνευσης βλάβης μέσω βασικών δεικτών μηχανικής και ακουστικής εκπομπής αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατέδειξαν ότι το μέσο διασποράς αποτελεί κρίσιμη παράμετρο ανθεκτικότητας, διότι δεν προσδιορίζει απλώς την ποιότητα διασποράς, αλλά επιδρά σημαντικά και στην μικροδομή αλλά και στις ιδιότητες μεταφοράς μέσω αλληλεπιδράσεων του με τα περιβάλλον έκθεσης. Παράλληλα έγινε σαφές μέσα από την παρούσα μελέτη ότι η νανο-τροποποίηση είναι ευεργετική για την ανθεκτικότητα των τσιμεντοειδών κονιαμάτων που εκτίθενται σε συνθήκες ψύξης-απόψυξης, καθώς έχει ως αποτέλεσμα έως και 73% υψηλότερη ενέργεια θραύσης. Το επίπεδο βελτίωσης όμως υπαγορεύεται όχι μόνο από την περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα και την απόδοση διασποράς τους αλλά και από τη φύση των μέσων διασποράς. Τέλος η ικανότητα ανίχνευσης βλάβης που προκύπτει από την προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα υποβαθμίζεται μετά από την περιβαλλοντική έκθεση, παρόλα αυτά είναι δυνατή η παρακολούθηση ακόμα και μετά την υποβάθμιση.

## **ABSTRACT**

The growing need to improve cement-based materials has prompted scientists to the development of innovative structures through nano-technology. Allotropic forms of carbon based nano-inclusions and, in particular, carbon nanotubes have been studied by many researchers over the last two decades due to their excellent physical, mechanical and electrical properties, focusing on their incorporation into the cementitious matrix, the improvement of mechanical and electrical properties and the production of intelligent materials that offer damage detection and monitoring capability. Even though, until now there are numerous studies on nano-modified cementitious with carbon nanotubes, there are important issues that remain open.

Based on the above, the present thesis aims at contributing to two critical areas for the development of carbon nanotube modified cementitious structures. The first area is that of the nano-phase dispersion, initially in aqueous solutions and then into the cementitious matrix, using suitable assistive media and methodologies, aiming at optimizing the properties of carbon nanotubes in combination with those of the cementitious matrix. To achieve this goal, extensive research was carried out using different dispersing/mixing media and protocols, first at the level of aqueous solutions and then at the level of cement mortars. Through the characterization of the quality of carbon nanotubes dispersion in aqueous solutions using the method of Liquid Mode Laser Diffraction method, which was applied for the first time in the study of nanotube dispersion in the present research, but also with the help of the conventional method of dispersion characterization based on UV-vis spectroscopy, the optimum conditions for the production of homogeneously dispersed suspensions were determined. Further investigation of the mixing protocols of the nano-modified suspensions in the cementitious matrix was carried out in order to preserve/enhance the physical/mechanical properties of the produced cement mortars. Based on the obtained optimal mixing protocols, mortars were prepared with the nano-phase content ranging from 0.2 to 0.8 wt.% using two dispersants. This range serves the requirements of multi-functionality and intelligence as they emerged from parallel studies. The second area investigated for the first time thoroughly in this dissertation is the durability and environmental response of the nano-modified mortars produced on the basis of the methodology developed in the first part. Appropriate experimental set-ups and protocols identified key parameters that affect the durability of cementitious materials. These parameters are transport properties (water absorption, gas permeability), chloride penetration and microstructure. For the study of durability, exposure of the nano-modified mortars to repeated freezing and thawing cycles and immersion in a sulfate solution were performed. The investigation on the effect of the environmental exposure has been extended to the monitoring

of structural integrity and damage detection by means of fundamental mechanical and acoustic emission indicators, respectively. The obtained results demonstrated that the dispersion medium is a critical parameter of durability because it does not merely specify the quality of the dispersion but also has a significant effect on both microstructure and transport properties through its interactions with the exposure environment. At the same time it became clear from this study that nano-modification is beneficial for the durability of cementitious mortars exposed to freezing and thawing conditions as it results in up to 73% higher breaking energy. However, the level of improvement is dictated not only by the carbon nanotubes content and their dispersion performance, but also by the nature of the dispersants. Finally, the damage detection capability resulting from the addition of carbon nanotubes is degraded after environmental exposure, but it is still possible to monitor even after degradation.

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή αποτελεί μέρος μιας εκτενέστερης έρευνας που εστιάζει στην ανάπτυξη ευφών και πολυ-λειτουργικών τσιμεντοειδών υλικών με προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα. Τομείς όπως η εκτενής διερεύνηση μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων καθώς και ο μη καταστροφικός έλεγχος μέσω ακουστικών μεθόδων πραγματοποιήθηκαν από τους Υποψήφιους Διδάκτορες Δάλλα Παναγιώτα-Αικατερίνη και Τραγαζίκη Ηλία. Η εκπόνηση της Διατριβής πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μηχανικής, Ευφών Αισθητήρων και Μη-Καταστροφικής Αξιολόγησης Υλικών και Δομών του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων στα πλαίσια των προγραμμάτων α) «**Νανο-τροποποιημένο Ευφύες Σκυρόδεμα**» του έργου «Ανταγωνιστικότητα και Επιχειρηματικότητα – ΕΠΑΝ-Π» το οποίο συγχρηματοδοτήθηκε από το Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης (ΕΤΠΑ) της Ευρωπαϊκής Ένωσης και από εθνικούς πόρους και β) «**Επίδραση της νανο-ενίσχυσης και των μέσων διασποράς στις ιδιότητες μεταφοράς και στη διεύθυνση χλωριόντων πριν και μετά από περιβαλλοντική καταπόνηση**» του έργου «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση», το οποίο χρηματοδοτήθηκε με πόρους του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου (ΕΚΤ).







## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Σε αυτό το σημείο, ολοκληρώνοντας τη συγγραφή της Διδακτορικής Διατριβής μου θέλω να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες μου σε όλους τους ανθρώπους που βοήθησαν στην διαδικασία αυτή, όλα αυτά τα χρόνια.

Πρώτα από όλους ευχαριστώ την επιβλέπουσα καθηγήτρια της διατριβής μου, κυρία Νεκταρία-Μαριάνθη Μπάρκουλα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών. Σίγουρα ένα ευχαριστώ είναι το ελάχιστο δείγμα ευγνωμοσύνης που μπορώ να της εκφράσω για την στήριξή της. Η επιστημονική καθοδήγηση της και η μεθοδικότητά της ήταν οι παράγοντες που συνέβαλλαν περισσότερο απ' όλα, από την πρώτη δοκιμή πειράματος μέχρι και την τελευταία λεπτομέρεια για την ολοκλήρωση της διατριβής μου. Η σημαντική και αδιάκοπη αρωγή της ως προς την κατανόηση και την ανάλυση πολλών επιστημονικών ζητημάτων καθώς και οι συμβουλές της κατέστησαν δυνατή την ολοκλήρωση της διατριβής. Πέραν όμως από το επιστημονικό μέρος της συνεργασίας μας, θεωρώ απαραίτητο να αναφερθώ και στην συμβολή της σε ανθρώπινο επίπεδο. Η στήριξη που μου προσέφερε στις όποιες δυσκολίες προέκυψαν, η υπομονή που έδειχνε σε πολλές περιπτώσεις και η συνολική αντιμετώπισή της ήταν βασικές αιτίες να προχωράω κάθε μέρα ένα βήμα παρακάτω και να νιώθω ιδιαίτερη χαρά που είμαι μαθήτριά της από την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας το 2012, μέχρι και σήμερα.

Στη συνέχεια, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών και μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, κύριο Θεόδωρο Ματίκα. Με τη δυνατότητα που μου προσέφερε να συμμετέχω σε ερευνητικά προγράμματα και συνέδρια, τη φιλοξενία κατά τη διάρκεια εκπόνησης της πειραματικής διαδικασίας στο Εργαστήριο Μηχανικής, Ευφών Αισθητήρων και Μη-Καταστροφικής Αξιολόγησης Υλικών και Δομών, του οποίου είναι επικεφαλής και κυρίως τις γνώσεις του, την εμπειρία του και τις συμβουλές του συνέβαλλε καθοριστικά στη διεκπεραίωση της διδακτορικής μου διατριβής.

Επίσης, θα ήθελα να πω ένα πολύ θερμό ευχαριστώ στον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών και μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, κύριο Κωνσταντίνο Δάσιο για τη σημαντική βοήθειά του τόσο σε πειραματικό όσο και σε θεωρητικό επίπεδο, όλα αυτά τα χρόνια καθώς και για την άψογη συνεργασία μας εντός των ερευνητικών προγραμμάτων, στα οποία μου προσέφερε την ευκαιρία να συμμετέχω.

Θέλω πολύ να ευχαριστήσω τον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Κύριο Αλκιβιάδη Παϊπέτη, τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, κύριο Λεωνίδα Γεργίδη, τον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, κύριο Μιχαήλ Καρακασίδη και τον κύριο Δημήτριο Αγγέλη, Καθηγητή του τμήματος

Μηχανικής υλικών και κατασκευών του Πανεπιστημίου Vrije Universiteit Brussel για την τιμή που μου έκαναν να συμμετάσχουν στην επταμελή εξεταστική επιτροπή.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, κύριο Αγαθόπουλο Συμεών, για την παραχώρηση του Φασματο-φωτομέτρου UV-Vis για την πραγματοποίηση μιας εκτενούς σειράς μετρήσεων.

Ευχαριστώ πολύ τον κύριο Αντίοχο Στυλιανό, Διευθυντή Ελέγχου Ποιότητας της εταιρείας TITAN A.E., για τη συνεργασία μας και τις συμβουλές του ως προς τις μετρήσεις περιθλασιμετρίας υγρής κατάστασης με τη χρήση λείζερ.

Επίσης θέλω να ευχαριστήσω τον κύριο Τσακίρογλου Χρήστο, Διευθυντή Έρευνας του Ινστιτούτου Επιστημών Χημικής Μηχανικής, για τις μετρήσεις ποροσιμετρίας υδραργύρου.

Ακόμα, ευχαριστώ την κυρία Παπαχριστοδούλου Χριστίνα, ΕΔΙΠ του Τμήματος Φυσικής για τις μετρήσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ.

Ευχαριστώ πολύ τον Δρούγκα Χρήστο, ΕΤΕΠ του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, για τη βοήθειά του στην κατασκευή διατάξεων της πειραματικής διαδικασίας και στον χειρισμό των μηχανών περιβαλλοντικής έκθεσης.

Συνεχίζοντας θέλω να πω ένα τεράστιο ευχαριστώ στους Υποψήφιους Διδάκτορες και αγαπητούς φίλους στο Εργαστήριο Μηχανικής, Ευφυών Αισθητήρων και Μη-Καταστροφικής Αξιολόγησης Υλικών και Δομών, Έξαρχο Δημήτριο, Κορδάτου Θεοδότη, Τραγαζίκη Ηλία και Δάλλα Παναγιώτα-Αικατερίνη για την άψογη συνεργασία μας όλα αυτά τα χρόνια, τη βοήθειά τους στην ολοκλήρωση πολλών πειραματικών διαδικασιών και τις αμέτρητες εμπειρίες που ζήσαμε μαζί τα τελευταία έξι χρόνια! Επίσης ευχαριστώ πολύ τους φοιτητές Φαρμάκη Σπυριδούλα, Ασκητάκη Αικατερίνη, Κλεφτάκη Γεωργία, Παπαδοπούλου Μαρία, Παρθένη Χρήστο και Κούτσιανου Αναστασία, οι οποίοι συνέβαλλαν σε ένα μεγάλο μέρος της πειραματικής διαδικασίας στα πλαίσια εκπόνησης των διπλωματικών εργασιών τους.

Επίσης θέλω να ευχαριστήσω όλους τους φίλους μου για τη συμπαράστασή τους, την υπομονή τους και τις συμβουλές τους, που πολλές φορές με την παρουσία τους έκαναν όλη αυτή τη διαδικασία λίγο πιο εύκολη. Ιδιαίτερα ευχαριστώ τους Γιάννα Τόρη και Βασίλη Σταύρου, συναδέλφους και φίλους από την πρώτη μέρα στο Πανεπιστήμιο μέχρι και σήμερα, που ήταν εκεί για μένα σε κάθε βήμα να με στηρίζουν. Ακόμα ευχαριστώ μέσα από την καρδιά μου τον Τριαντάφυλλο Αποστόλου και την Ηλιάνα Μίχου, φίλους μου από τότε που θυμάμαι τον εαυτό μου και έχουν αποτελέσει στήριγμα για εμένα σε όποια δυσκολία εμφανίστηκε τα τελευταία χρόνια.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, τη μητέρα μου Βασιλική, τον αδελφό μου Χρήστο και τον θείο μου Γιώργο, που τα τελευταία δέκα χρόνια μου έχει σταθεί σαν δεύτερος πατέρας. Το μεγαλύτερο ευχαριστώ ανήκει δικαιοματικά σε αυτούς, για την αγάπη, την κατανόηση και την αμέριστη στήριξή τους.



# Περιεχόμενα

<b>Κεφάλαιο 1: Εισαγωγικά στοιχεία .....</b>	<b>1</b>
1.1 Τεχνολογικό πρόβλημα .....	3
1.2 Σκοπός, καινοτόμα στοιχεία και δομή διατριβής .....	5
1.3 Βιβλιογραφία .....	7
<b>Κεφάλαιο 2: Νανοσωλήνες άνθρακα και διασπορά σε υδατικά διαλύματα .....</b>	<b>10</b>
2.1 Εισαγωγή και σκοπός του κεφαλαίου.....	10
2.2 Θεωρητικό υπόβαθρο .....	11
2.2.1 Διασπορά νανοσωλήνων άνθρακα σε υδατικά διαλύματα.....	11
2.2.2 Μέθοδοι αξιολόγησης της διασποράς σε υδατικά διαλύματα .....	16
2.3 Πειραματική διαδικασία .....	18
2.3.1 Υλικά .....	18
2.3.2. Παρασκευή αιωρημάτων με βάση τους ΝΣΑ .....	19
2.3.3. Χαρακτηρισμός διασποράς αιωρημάτων με βάση τους ΝΣΑ .....	20
2.3.4. Ανάλυση φασμάτων UV-Vis και καμπυλών LMLD .....	21
2.4 Αποτελέσματα.....	23
2.4.1. Μελέτη ευστάθειας αιωρημάτων ΝΣΑ.....	23
2.4.2. Επίδραση της διάρκειας υπερήχησης.....	25
2.4.3. Επίδραση της αναλογίας SDBS/ΝΣΑ .....	28
2.4.4. Επίδραση του μέσου διασποράς .....	32
2.5 Συμπεράσματα.....	34
2.6 Βιβλιογραφία κεφαλαίου .....	35
<b>Κεφάλαιο 3: Επίδραση της προσθήκης ΝΣΑ στις ιδιότητες μεταφοράς και τη μικροδομή νανο-ενισχυμένων κονιαμάτων πριν από περιβαλλοντική καταπόνηση .....</b>	<b>42</b>
3.1 Εισαγωγή και σκοπός του κεφαλαίου.....	42
3.2 Θεωρητικό υπόβαθρο .....	43
3.2.1. Ιδιότητες μεταφοράς σε τσιμεντοειδή υλικά.....	43
3.2.2 Ιδιότητες μεταφοράς σε τσιμεντοειδή νανο-τροποποιημένα υλικά .....	52
3.3 Πειραματική διαδικασία .....	53
3.3.1. Υλικά και διαδικασία παρασκευής δοκιμίων .....	53
3.3.2. Μεθοδολογίες προσδιορισμού ιδιοτήτων μεταφοράς .....	55
3.3.3 Μεθοδολογία μετρήσεων Ποροσιμετρίας υδραργύρου .....	57
3.4 Αποτελέσματα.....	58
3.4.1 Απορρόφηση υγρασίας μέσω τριχοειδούς προσρόφησης.....	59
3.4.2 Απορρόφηση υγρασίας μέσω διάχυσης .....	61
3.4.3 Διαπερατότητα ατμών.....	62
3.4.4 Διείσδυση χλωριόντων.....	63
3.4.5 Επίδραση της νανο-τροποποίησης στη μικροδομή .....	64
3.4.6 Συσχέτιση ιδιοτήτων μεταφοράς και παραμέτρων των συστημάτων .....	68
3.5 Συμπεράσματα.....	71
3.6 Βιβλιογραφία κεφαλαίου .....	72

<b>Κεφάλαιο 4: Επίδραση της περιβαλλοντικής καταπόνησης στη μικροδομή, τις ιδιότητες μεταφοράς και τη διείδυση χλωριόντων νανο-ενισχυμένων κονιαμάτων .....</b>	<b>80</b>
<b>4.1 Εισαγωγή και σκοπός κεφαλαίου.....</b>	<b>80</b>
<b>4.2 Θεωρητικό υπόβαθρο .....</b>	<b>81</b>
4.2.1 Περιβαλλοντική καταπόνηση τσιμεντοειδών υλικών .....	81
4.2.2 Ιδιότητες μεταφοράς μετά από περιβαλλοντική καταπόνηση.....	86
<b>4.3 Πειραματική διαδικασία .....</b>	<b>88</b>
4.3.1. Υλικά και διαδικασία παρασκευής δοκιμίων .....	88
4.3.2. Πρωτόκολλα περιβαλλοντικής καταπόνησης κονιαμάτων .....	88
4.3.3. Μεθοδολογίες προσδιορισμού ιδιοτήτων μεταφοράς .....	89
4.3.4. Μεθοδολογία μετρήσεων Ποροσιμετρίας υδραργύρου .....	89
<b>4.4 Αποτελέσματα.....</b>	<b>89</b>
4.4.1. Μικροδομή και ιδιότητες μεταφοράς μετά από ψύξη-απόψυξη .....	89
4.4.2. Μικροδομή και ιδιότητες μεταφοράς μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα θεικών ιόντων ...	100
<b>4.5 Συμπεράσματα.....</b>	<b>108</b>
<b>4.6 Βιβλιογραφία .....</b>	<b>110</b>
<b>Κεφάλαιο 5: Επίδραση της περιβαλλοντικής καταπόνησης στη δομική ακεραιότητα και την ικανότητα ανίχνευσης βλάβης νανο-ενισχυμένων κονιαμάτων .....</b>	<b>114</b>
<b>5.1 Εισαγωγή και σκοπός κεφαλαίου.....</b>	<b>114</b>
<b>5.2 Θεωρητικό υπόβαθρο .....</b>	<b>115</b>
5.2.1 Μηχανικές ιδιότητες και δομική ακεραιότητα νανο-τροποποιημένων τσιμεντοειδών υλικών.....	115
5.2.2 Επίδραση της ψύξης-απόψυξης και της θεικής προσβολής στη μηχανική απόκριση νανο-τροποποιημένων τσιμεντοειδών υλικών .....	116
5.2.3 Ακουστική εκπομπή και ανίχνευση βλάβης τσιμεντοειδών υλικών .....	117
<b>5.3 Πειραματική διαδικασία .....</b>	<b>119</b>
5.3.1 Υλικά και διαδικασία παρασκευής δοκιμίων .....	119
5.3.2 Πρωτόκολλα επιβολής περιβαλλοντικής καταπόνησης.....	119
5.3.3 Μηχανικός χαρακτηρισμός.....	120
5.3.4 Παρακολούθηση Ακουστικής Εκπομπής.....	121
<b>5.4 Αποτελέσματα.....</b>	<b>122</b>
5.4.1 Επίδραση της περιβαλλοντικής καταπόνησης στις μηχανικές ιδιότητες νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων .....	122
5.4.2 Επίδραση της ψύξης-απόψυξης στην ενέργεια θραύσης νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων .....	125
<b>5.5 Συμπεράσματα.....</b>	<b>132</b>
<b>5.6 Βιβλιογραφία .....</b>	<b>133</b>
<b>Κεφάλαιο 6: Σύνοψη Διδακτορικής Διατριβής και προτάσεις για μελλοντική έρευνα .....</b>	<b>138</b>
<b>6.1 Σύνοψη Διδακτορικής Διατριβής .....</b>	<b>138</b>
<b>6.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....</b>	<b>140</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.....</b>	<b>143</b>
Π.Α.0 Εισαγωγή .....	144
Π.Α.1 Επίδραση της νανο-τροποποίησης και του μέσου διασποράς στις φυσικές ιδιότητες κονιαμάτων.....	144

Π.Α.2 Επίδραση της νανο-τροποποίησης στον χρόνο πήξης του κονιάματος.....	149
Π.Α.3 Επίδραση της νανο-τροποποίησης στη θερμότητα ενυδάτωσης του κονιάματος.....	149
Π.Α.4 Γενικά συμπεράσματα-επιλεγμένες διαδικασίες σύνθεσης.....	151
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.....</b>	<b>153</b>
Π.Β.1 Επίδραση της θερμοκρασίας του μέσου διείδυσης στην απορρόφηση υγρασίας νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων.....	154
Π.Β.2 Επίδραση των θεικών ιόντων στην κρυσταλλογραφική δομή νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων.....	164
<b>Δημοσιεύσεις και Βιογραφικά Στοιχεία.....</b>	<b>167</b>

## Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 2.1 Σχηματική απεικόνιση των μηχανισμών με τους οποίους οι επιφανειοδραστικές ουσίες βοηθούν στη διασπορά των ΝΣΑ.....	15
Εικόνα 2.2 Διαδικασία εφαρμογής υπερήχων σε υδατικό διάλυμα ΝΣΑ .....	20
Εικόνα 4.1 Παράμετροι για την εμφάνιση ISA.....	83
Εικόνα 4.2 Παράμετροι για την εμφάνιση ESA.....	84
Εικόνα 5.1 Τυπική κυματομορφή ΑΕ και βασικά χαρακτηριστικά .....	119
Εικόνα 5.2 Διάταξη δοκιμής κάμψης τριών σημείων για δοκιμές θραύσης κονιαμάτων με ταυτόχρονη παρακολούθηση ΑΕ. ....	121

## Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 2.1 Καμπύλες κατανομής μεγέθους συσσωματωμάτων ΝΣΑ για χαμηλή ενέργεια υπερήχησης 5400 J/min αμέσως μετά την υπερήχηση και μετά από ανάπαυση 3 ημερών για επίτευξη θερμοδυναμικής ισορροπίας.....	24
Σχήμα 2.2 α) UV-Vis φάσματα και β) καμπύλες κατανομής μεγέθους συσσωματωμάτων υδατικών αιωρημάτων ΝΣΑ 0.5% κ. β. (SDBS/ΝΣΑ = 1/1) και ενέργεια υπερήχησης 7700 J/min συναρτήσει του χρόνου υπερήχησης.....	25
Σχήμα 2. 3 Μέση διάμετρος συσσωματωμάτων ( $D_{mean}$ ) και η ένταση κορυφής UV-Vis των υδατικών αιωρημάτων ΝΣΑ 0.5% κ.β. με ενέργεια υπερήχησης 7700 J/min ως συνάρτηση του χρόνου υπερήχησης (SDBS/ΝΣΑ = 1/1) .....	27
Σχήμα 2. 4 Κατανομή μεγέθους συσσωματωμάτων ΝΣΑ αιωρημάτων 0.5% κ.β. ΝΣΑ (SDBS/ΝΣΑ = 1/1) για αναλογίες SDBS/ΝΣΑ 0.5/1, 1/1 και 2 /1 για α)30, β) 60 και γ)90 min υπερήχησης.....	29
Σχήμα 2. 5 Μέση διάμετρος συσσωματωμάτων ( $D_{mean}$ ) και ένταση κορυφής UV-Vis υδατικών αιωρημάτων ΝΣΑ 0.5% κ. β. μετά από α) 30 β) 60 και γ) 90 min υπερήχησης ως συνάρτηση του λόγου SDBS/ΝΣΑ.....	30
Σχήμα 2. 6 Ένταση κορυφής UV-Vis 1% κ.β. υδατικών αιωρημάτων ΝΣΑ ως συνάρτηση του μέσου διασποράς και της διάρκειας υπερήχησης.....	32
Σχήμα 2. 7 Επίδραση της περιεκτικότητας ΝΣΑ στην ένταση κορυφής UV-Vis υδατικών αιωρημάτων με υποβοηθούμενα με V300 κατά τη διάρκεια υπερήχησης.....	34
Σχήμα 3. 1 Αθροιστική απορρόφηση υγρασίας $i$ ( $t^{1/2}$ ) μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς μετά από 7 ημέρες ενυδάτωσης .....	59
Σχήμα 3. 2 Αθροιστική απορρόφηση υγρασίας $i$ ( $t^{1/2}$ ) μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς μετά από 28 ημέρες ενυδάτωσης .....	60
Σχήμα 3. 3 Συντελεστής διάχυσης ( $D_m$ ) μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς μετά από 28 ημέρες ενυδάτωσης.....	61
Σχήμα 3. 4 Σχετική μεταβολή της μάζας στην ισορροπία $\Delta W_e$ μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς μετά από 28 ημέρες ενυδάτωσης .....	62
Σχήμα 3. 5 Σωρευτική απώλεια μάζας μεθανόλης $\Delta W$ (t) μετά από 28 ημέρες ενυδάτωσης για μη τροποποιημένα και τροποποιημένα με ΝΣΑ κονιαμάτα με διαφορετικά μέσα διασποράς.....	63
Σχήμα 3. 6 Συντελεστής διαπερατότητας αερίων (k) για μη τροποποιημένα και τροποποιημένα με ΝΣΑ κονιαμάτα με διαφορετικά μέσα διασποράς μετά από 28 ημέρες ενυδάτωσης .....	63
Σχήμα 3. 7 Επίδραση της προσθήκης ΝΣΑ : α) στον φαινόμενο συντελεστή διάχυσης χλωριόντων, $D_a$ και β) στο κρίσιμο βάθος διείσδυσης χλωριόντων, σε κονιαμάτα μετά από 28 ημέρες ενυδάτωσης .....	64
Σχήμα 3. 8 Σύγκριση των κατανομών μεγεθών πόρων μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς μετά από 28 ημέρες ενυδάτωσης .....	65



Σχήμα 3. 9 Κλάσμα πορώδους στις τρεις διακριτές τριχοειδείς περιοχές μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς μετά από 28 ημέρες ενυδάτωσης .....	66
Σχήμα 3. 10 Συσχέτιση μεταξύ της απορρόφησης και: α) του περιεχομένου ΝΣΑ, β) της ειδικής επιφάνειας των πόρων, $S_p$ , γ) του $\mu$ και δ) του κλάσματος πόρων κάτω των 10 nm (πόροι πηκτώματος) μη τροποποιημένων και τροποποιημένων κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς και ποσοστά ΝΣΑ μετά από 28ημέρες ενυδάτωσης.....	69
Σχήμα 4. 1 Σύγκριση κατανομών μεγεθών πόρων μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς μετά από ψύξη-απόψυξη.....	91
Σχήμα 4. 2 Κλάσμα πορώδους στις τρεις διακριτές τριχοειδείς περιοχές μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς μετά από ψύξη-απόψυξη .....	93
Σχήμα 4. 3 Ποσοστιαία αύξηση μάζας ως συνάρτηση του ποσοστού ΝΣΑ μετά από ψύξη-απόψυξη μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: .....	94
Σχήμα 4. 4 Σχετική μεταβολή της μάζας στην ισορροπία $\Delta W_e$ ως συνάρτηση του ποσοστού ΝΣΑ μετά από ψύξη-απόψυξη μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς .....	95
Σχήμα 4. 5 Σωρευτική απώλεια μάζας ως συνάρτηση του ποσοστού ΝΣΑ μετά από ψύξη-απόψυξη μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς.....	97
Σχήμα 4. 6 Συντελεστής διαπερατότητας αερίων ( $k$ ) για μη τροποποιημένα και τροποποιημένα με ΝΣΑ κονιάματα με διαφορετικά μέσα διασποράς μετά από ψύξη-απόψυξη .....	98
Σχήμα 4. 7 Επίδραση της προσθήκης ΝΣΑ : α) στον φαινόμενο συντελεστή διάχυσης χλωριόντων, $D_a$ και β) στο κρίσιμο βάθος διείσδυσης χλωριόντων, σε κονιάματα μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης .....	99
Σχήμα 4. 8 Σύγκριση κατανομών μεγεθών πόρων μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς μετά από εμφύσηση σε διάλυμα θεικών ιόντων.....	101
Σχήμα 4. 9 Κλάσμα πορώδους στις τρεις διακριτές τριχοειδείς περιοχές μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς μετά από εμφύσηση σε διάλυμα θεικών ιόντων.....	102
Σχήμα 4. 10 Ποσοστιαία αύξηση μάζας ως συνάρτηση του ποσοστού ΝΣΑ μετά από εμφύσηση σε διάλυμα θεικών ιόντων μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς .....	103
Σχήμα 4. 11 Συντελεστής διάχυσης υγρασίας ( $D_m$ ) ως συνάρτηση του ποσοστού ΝΣΑ μετά από εμφύσηση σε διάλυμα θεικών ιόντων μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς .....	104
Σχήμα 4. 12 Σχετική μεταβολή της μάζας στην ισορροπία $\Delta W_e$ ως συνάρτηση του ποσοστού ΝΣΑ μετά από εμφύσηση σε διάλυμα θεικών ιόντων μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς.....	106
Σχήμα 4. 13 Σωρευτική απώλεια μάζας ως συνάρτηση του ποσοστού ΝΣΑ μετά από εμφύσηση σε διάλυμα θεικών ιόντων μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς .....	107
Σχήμα 4. 14 Συντελεστής διαπερατότητας αερίων ( $k$ ) για μη τροποποιημένα και τροποποιημένα με ΝΣΑ κονιάματα με διαφορετικά μέσα διασποράς μετά από εμφύσηση σε διάλυμα θεικών ιόντων.....	108
Σχήμα 5. 1 Δυναμικό μέτρο ελαστικότητας ( $E_d$ ) μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ πριν και μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης και θεική προσβολή με διαφορετικά μέσα διασποράς .....	122
Σχήμα 5. 2 Αντοχή σε θλίψη τροποποιημένων με ΝΣΑ και μη κονιαμάτων πριν και μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης με διαφορετικά μέσα διασποράς .....	123

Σχήμα 5. 3 Ενέργεια θραύσης τροποποιημένων με ΝΣΑ και μη κονιαμάτων πριν και μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης με διαφορετικά μέσα διασποράς.....	126
Σχήμα 5. 4 Γράφημα φορτίου-CMOD μη τροποποιημένων α) και τροποποιημένων με 0.6% ΝΣΑ κονιαμάτων πριν και μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης για διαφορετικά μέσα διασποράς.....	128
Σχήμα 5. 5 Ακουστική δραστηριότητα τροποποιημένων με ΝΣΑ και μη κονιαμάτων πριν και μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης με διαφορετικά μέσα διασποράς.....	129
Σχήμα 5. 6 Δείκτης RA τροποποιημένων με ΝΣΑ και μη κονιαμάτων πριν και μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης με διαφορετικά μέσα διασποράς.....	130
Σχήμα 5. 7 Μέση συχνότητα (AF) τροποποιημένων με ΝΣΑ και μη κονιαμάτων πριν και μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης με διαφορετικά μέσα διασποράς.....	131
Σχήμα Π.Α. 1 Σύγκριση της ικανότητας διασποράς ΝΣΑ με τη χρήση διαφορετικών τασιενεργών ουσιών και πλαστικοποιητή με την μέθοδο UV-Vis.....	145
Σχήμα Π.Α. 2 Θερμότητα ενυδάτωσής δοκιμίου αναφοράς και νανο-τροποποιημένου κονιαματος σαν συνάρτηση του χρόνου ενυδάτωσης.....	150
Σχήμα Π.Β. 1 Αθροιστική απορρόφηση υγρασίας μη τροποποιημένων κονιαμάτων για 23, 40 και 60 °C σε α) μη εκτεθειμένη κατάσταση, β) μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης και γ) μετά από θεϊκή προσβολή.....	154
Σχήμα Π.Β. 2 Αθροιστική απορρόφηση υγρασίας τροποποιημένων κονιαμάτων με 0.2% κ.β. ΝΣΑ χρησιμοποιώντας ως μέσο διασποράς το V300 για 23, 40 και 60 °C σε α) μη εκτεθειμένη κατάσταση, β) μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης και γ) μετά από θεϊκή προσβολή.....	155
Σχήμα Π.Β. 3 Αθροιστική απορρόφηση υγρασίας τροποποιημένων κονιαμάτων με 0.4% κ.β. ΝΣΑ χρησιμοποιώντας ως μέσο διασποράς το V300 για 23, 40 και 60 °C σε α) μη εκτεθειμένη κατάσταση, β) μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης και γ) μετά από θεϊκή προσβολή.....	156
Σχήμα Π.Β. 4 Αθροιστική απορρόφηση υγρασίας τροποποιημένων κονιαμάτων με 0.6% κ.β. ΝΣΑ χρησιμοποιώντας ως μέσο διασποράς το V300 για 23, 40 και 60 °C σε α) μη εκτεθειμένη κατάσταση, β) μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης και γ) μετά από θεϊκή προσβολή.....	156
Σχήμα Π.Β. 5 Αθροιστική απορρόφηση υγρασίας τροποποιημένων κονιαμάτων με 0.8% κ.β. ΝΣΑ χρησιμοποιώντας ως μέσο διασποράς το V300 για 23, 40 και 60 °C σε α) μη εκτεθειμένη κατάσταση, β) μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης και γ) μετά από θεϊκή προσβολή.....	156
Σχήμα Π.Β. 6 Αθροιστική απορρόφηση υγρασίας τροποποιημένων κονιαμάτων με 0.2% κ.β. ΝΣΑ χρησιμοποιώντας ως μέσο διασποράς το SDBS για 23, 40 και 60 °C σε α) μη εκτεθειμένη κατάσταση, β) μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης και γ) μετά από θεϊκή προσβολή.....	157
Σχήμα Π.Β. 7 Αθροιστική απορρόφηση υγρασίας τροποποιημένων κονιαμάτων με 0.4% κ.β. ΝΣΑ χρησιμοποιώντας ως μέσο διασποράς το SDBS για 23, 40 και 60 °C σε α) μη εκτεθειμένη κατάσταση, β) μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης και γ) μετά από θεϊκή προσβολή.....	157
Σχήμα Π.Β. 8 Αθροιστική απορρόφηση υγρασίας τροποποιημένων κονιαμάτων με 0.6% κ.β. ΝΣΑ χρησιμοποιώντας ως μέσο διασποράς το SDBS για 23, 40 και 60 °C σε α) μη εκτεθειμένη κατάσταση, β) μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης και γ) μετά από θεϊκή προσβολή.....	158
Σχήμα Π.Β. 9 Αθροιστική απορρόφηση υγρασίας τροποποιημένων κονιαμάτων με 0.8% κ.β. ΝΣΑ χρησιμοποιώντας ως μέσο διασποράς το SDBS για 23, 40 και 60 °C σε α) μη εκτεθειμένη κατάσταση, β) μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης και γ) μετά από θεϊκή προσβολή.....	158
Σχήμα Π.Β. 10 Συντελεστής διάχυσης (Dm) μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας του μέσου διάχυσης χωρίς περιβαλλοντική καταπόνηση.....	159

Σχήμα Π.Β. 11 Συντελεστής διάχυσης ( $D_m$ ) μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας του μέσου διάχυσης μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης.....	160
Σχήμα Π.Β. 12 Συντελεστής διάχυσης ( $D_m$ ) μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας του μέσου διάχυσης μετά από θεϊκή προσβολή.....	160
Σχήμα Π.Β. 13 Σχετική μεταβολή της μάζας στην ισορροπία $\Delta W_e$ μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας του μέσου διάχυσης σε μη καταπονημένη περιβαλλοντικά κατάσταση.....	161
Σχήμα Π.Β. 14 Σχετική μεταβολή της μάζας στην ισορροπία $\Delta W_e$ μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας του μέσου διάχυσης μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης.....	162
Σχήμα Π.Β. 15 Σχετική μεταβολή της μάζας στην ισορροπία $\Delta W_e$ μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας του μέσου διάχυσης μετά από θεϊκή προσβολή.....	162
Σχήμα Π.Β. 16 Φάσματα XRD σε μη εκτεθειμένα και εκτεθειμένα κονιάματα σε διάλυμα θεϊκών ιόντων με τη χρήση V300.....	164
Σχήμα Π.Β. 17 Φάσματα XRD σε μη εκτεθειμένα και εκτεθειμένα κονιάματα σε διάλυμα θεϊκών ιόντων με τη χρήση SDBS.....	165

## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1 Δείκτες PDI υδατικών αιωρημάτων ΝΣΑ 0.5 % κ.β. με ενέργεια υπερήχησης 7700 J min (SDBS/ΝΣΑ = 1/1) ως συνάρτηση του χρόνου υπερήχησης.....	27
Πίνακας 2.2 Δείκτες PDI υδατικών αιωρημάτων ΝΣΑ 0.5% κ. β. μετά από 30, 60 και 90 min υπερήχησης, ως συνάρτηση του λόγου SDBS/ΝΣΑ.....	31
Πίνακας 3.1 Σύνοψη των συνηθέστερων μεθόδων δοκιμής για τη μεταφορά χλωριόντων σε τσιμεντοειδή υλικά.....	51
Πίνακας 3.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες ΝΣΑ.....	53
Πίνακας 3.3 Σύθεση και ιδιότητες τσιμέντου.....	54
Πίνακας 3.4 Ονομασία, αναλογίες μίξης και ιδιότητες των μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ νωπών κονιαμάτων.....	54
Πίνακας 3.5 Δεδομένα ρυθμού απορρόφησης υγρασίας (B, S και C) για μη τροποποιημένα και τροποποιημένα με ΝΣΑ κονιάματα που παρασκευάζονται με τη χρήση διαφορετικών μέσων διασποράς.....	60
Πίνακας 3.6 Δεδομένα ποροσιμετρίας για μη τροποποιημένα και τροποποιημένα με ΝΣΑ κονιάματα με τη χρήση διαφορετικών μέσων διασποράς.....	64
Πίνακας 4.1 Πρωτογενείς μηχανισμοί υποβάθμισης υλικών με βάση το τσιμέντο.....	81
Πίνακας 4.2 Δεδομένα ποροσιμετρίας υδραργύρου για μη τροποποιημένα και τροποποιημένα με ΝΣΑ κονιάματα με τη χρήση διαφορετικών μέσων διασποράς μετά από ψύξη-απόψυξη 90.....	
Πίνακας 4. 3 Δεδομένα ποροσιμετρίας υδραργύρου για μη τροποποιημένα και τροποποιημένα με ΝΣΑ κονιάματα με τη χρήση διαφορετικών μέσων διασποράς μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα θεϊκών ιόντων.....	101
Πίνακας 5.1 Ορισμός παραμέτρων AE.....	118
Πίνακας Π.Α.1 Κατηγορίες και ιδιότητες ΝΣΑ.....	145
Πίνακας Π.Α.2 Φυσικές ιδιότητες νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων με χρήση πλαστικοποιητών.....	146
Πίνακας Π.Α.3 Φυσικές ιδιότητες νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων με χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών.....	148
Πίνακας Π.Α.4 Επίδραση της νανο-τροποποίησης στον χρόνο πήξης κονιαμάτων.....	149

## Κατάλογος συμβόλων και συντομογραφιών

NΣΑ	Νανο-Σωλήνες Άνθρακα
SDBS	Δωδεκυλο-βενζολοσουλφονικό νάτριο
V300	Υπερπλαστικοποιητής Viscocrete Ultra 300
V600	Υπερπλαστικοποιητής Viscocrete Ultra 600
LMLD	Περιθλασιμετρίας υγρής κατάστασης με τη χρήση λέιζερ
UV-Vis	Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού
AE	(Acoustic Emission) Ακουστική Εκπομπή
MIP	(Mercury Intrusion Porosimetry) Ποροσιμετρία υδραργύρου
ISA	(Internal Sulfate Attack) Εσωτερική προσβολή θεικών ιόντων
ESA	(External Sulfate Attack) Εξωτερική προσβολή θεικών ιόντων
PCE	Poly-Carboxylate Ethers
C-H	Υδροξείδιο του ασβεστίου - Πορτλαντίτης
C-S-H	Ένυδρο πυριτικό ασβέστιο
C-A-H	Υδρίτες αργλικού ασβεστίου
$SO_4^-$	Θεικά ιόντα
$CO_3^-$	Ανθρακικά ιόντα
$C_3A \cdot C\bar{S} \cdot H_{32}$	Ετρινγκίτης
$C_3A \cdot C\bar{S} \cdot H_{12-18}$	Ένυδρο μονοσουλφο-αλουμινικό ασβέστιο
$CS \cdot C\bar{S} \cdot C\bar{C}H_{15}$	Θαουμασίτης
$\pi$	η μαθηματική σταθερά 3,14159265
i (m)	η απορρόφηση υγρασίας
$\Delta W = W_t - W_0$ (g)	η διαφορά μάζας κάθε χρονικό διάστημα μέτρησης

$A$	$(\text{m}^2)$	η εκτεθειμένη επιφάνεια
$\rho$	$(\text{g}/\text{m}^3)$	η πυκνότητα
$B$	$(\text{m})$	σταθερός όρος
$S$	$(\text{m}/\text{s}^{1/2})$	ο ρυθμός απορρόφησης υγρασίας
$C$	$(\text{m}/\text{s})$	συντελεστής προσαρμογής
$q$	$(\text{g m}^2/\text{s})$	η ροή μάζας
$D_m$	$(\text{m}^2/\text{s})$	ο συντελεστής διάχυσης υγρασίας
$c_m$	$(\text{g}/\text{m}^3)$	η συγκέντρωση των σωματιδίων διάχυσης στο υλικό
$x$	$(\text{m})$	η απόσταση
$c_{mi}$	$(\text{g}/\text{m}^3)$	η αρχική συγκέντρωση των σωματιδίων διάχυσης στο υλικό
$c_{mf}$	$(\text{g}/\text{m}^3)$	η τελική συγκέντρωση των σωματιδίων διάχυσης στο υλικό
$DW_t$	$(\text{g})$	η μεταβολή της μάζας σε χρόνο $t$
$\Delta We$ ισορροπίας	$(\%)$	Σχετική μεταβολή της μάζας του δοκιμίου σε κατάσταση ισορροπίας
$\alpha_{\sqrt{t}}$	$(\text{g s}^{1/2})$	η κλίση της αρχικής απορρόφησης υγρασίας
$d$	$(\text{m})$	το πλάτος του δοκιμίου που χρησιμοποιείται
$Q$	$(\text{m}^3/\text{s})$	ο ρυθμός ροής όγκου,
$k$	$(\text{m}^2)$	ο εγγενής συντελεστής διαπερατότητας του υλικού,
$\eta$	$(\text{N s}/\text{m}^2)$	το δυναμικό ιξώδες
$dP/dl$	$(\text{N}/\text{m}^3)$	η βαθμίδα πίεσης στη διεύθυνση της ροής
$P_1$	$(\text{N}/\text{m}^2)$	η πίεση εισόδου
$P_2$	$(\text{N}/\text{m}^2)$	η πίεση εξόδου
$L$	$(\text{m})$	το μήκος του δείγματος που χρησιμοποιείται
$Q_n$	$(\text{m}^3/\text{s})$	ο ρυθμός ροής στη μέση πίεση $P_n$
$C_s$	$(\%)$	η συγκέντρωση χλωριόντων στην επιφάνεια
$C_i$	$(\%)$	η αρχική συγκέντρωση χλωριόντων
$erf$		Συνάρτηση σφάλματος

$D_{\alpha}$	(mm <sup>2</sup> /έτος)	ο συντελεστής διάχυσης χλωριόντων
SSA	(m <sup>2</sup> /g)	Specific Surface Area (Ειδικό εμβαδό)
$A_p$	(m <sup>2</sup> )	επιφάνεια εγκάρσιας διατομής του πόρου,
$x_p$	(m)	μήκος πόρων καταλαμβανόμενο από υγρό
$D_p$	(m)	διάμετρος του πόρου
$\theta$	( <sup>0</sup> )	γωνία επαφής υγρού/αερίου
$\gamma$	(N/m)	επιφανειακή τάση,
cps		counts per second

*Κεφάλαιο 1*  
*Εισαγωγικά στοιχεία*

---

## **Κεφάλαιο 1: Εισαγωγικά στοιχεία**

Τα υλικά με βάση το τσιμέντο έχουν αποτελέσει τη βάση του κατασκευαστικού κλάδου από την αρχαιότητα μέχρι και σήμερα. Η ευρεία διαθεσιμότητα και το χαμηλό κόστος των πρώτων υλών, η αυξημένη θλιπτική αντοχή, η εργασιμότητα, η δυνατότητα επί τόπου χυτεύσεως και το χαμηλό κόστος συντήρησης είναι κάποια από τα προτερήματα τους σε σχέση με άλλα δομικά υλικά. Παρόλα αυτά, η χαμηλή καμπτική αντοχή και ψαθυρότητα των τσιμεντοειδών υλικών όπως επίσης και το βάρος τους που είναι υψηλό σε σχέση με την αντοχή τους, είναι ιδιότητες που χρήζουν βελτίωσης. Μια επιπλέον απαίτηση για τον ορθό σχεδιασμό μιας τσιμεντοειδούς δομής είναι η ανθεκτικότητά της που ορίζεται ως η ικανότητα να διατηρεί την απόδοσή της με το χρόνο. Μείωση της ανθεκτικότητας γίνεται αντιληπτή ως υποβάθμιση των ιδιοτήτων του υλικού και προκύπτει με την έκθεση του σε συνθήκες λειτουργίας. Πέραν των μηχανικών καταπονήσεων, σημαντικό ρόλο στην ανθεκτικότητα τσιμεντοειδών υλικών παίζει και η αντίσταση τους σε περιβαλλοντικές.

Η έλλειψη γνώσης σχετικά με τις μακροπρόθεσμες επιδόσεις των υλικών με βάση το τσιμέντο και η σοβαρότητα των περιβαλλοντικών επιπτώσεων μπορεί να προκαλέσει προβλήματα ακεραιότητας. Υπάρχουν διάφορες αιτίες υποβάθμισης των δομών με βάση το τσιμέντο, όπως η τριχοειδής απορρόφηση υγρασίας, η διόγκωση λόγω θεικών αλάτων, η προσβολή με οξέα, οι κύκλοι ψύξης-απόψυξης, η διεσδύση χλωριόντων, η αλκαλο-πυριτική αντίδραση κ.ά. Η χρήση λανθασμένων υλικών ή/και η ελλιπή σχεδίαση, ο μη επαρκής ποιοτικός έλεγχος, συμβάλλουν στη μείωση της διάρκειας ζωής των κατασκευών που οδηγούν σε εκτεταμένες επισκευές με τεράστιο οικονομικό κόστος.

Λόγω της επιτακτικής ανάγκης βελτίωσης των καμπτικών ιδιοτήτων και της δυσθραυστότητας των παραδοσιακών τσιμεντοειδών υλικών, της διατήρησης ή ακόμα και βελτίωσης της ανθεκτικότητάς τους, αλλά και της πρόσδοσης πολύ-λειτουργικότητας και ευφυΐας τις τελευταίες δύο δεκαετίες η νανο-τεχνολογία έχει διεσδύσει στον κλάδο των κατασκευαστικών υλικών. Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα (νανοσωλήνες άνθρακα-ΝΣΑ, γραφένιο) έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών ως πληρωτικό υλικό/μέσο ενίσχυσης σε διάφορες μήτρες (πολυμερικές, κεραμικές, μεταλλικές) λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους. Οι ΝΣΑ είναι ηλεκτρικά αγωγάιμοι και θεωρητικά οι μεταλλικοί ΝΣΑ μπορούν να μεταφέρουν ηλεκτρική ενέργεια με πυκνότητα 1000 φορές μεγαλύτερη από τον χαλκό. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες τους θα μπορούσαν να αλλάξουν κατά την παραμόρφωση και την έκταση. Το γεγονός αυτό αύξησε τις δυνατότητες χρήσης των ΝΣΑ σε στοιχεία ηλεκτρομηχανικής όπως αισθητήρες [1]. Έχει αποδειχθεί ότι οι ΝΣΑ έχουν θερμική αγωγιμότητα τουλάχιστον διπλάσια από εκείνη του διαμαντιού [2]. Μηχανικά, οι ΝΣΑ μονού τοιχώματος παρουσιάζουν μέτρο



Young περίπου 1 TPa που είναι περίπου 5 φορές μεγαλύτερο από του χάλυβα και αντοχή εφελκυσμού γύρω στα 63 GPa που είναι περίπου 50 φορές μεγαλύτερη από εκείνη του χάλυβα [3]. Μπορούν να φτάσουν σε ελαστική επιμήκυνση περίπου 60 φορές μεγαλύτερη από εκείνη του χάλυβα, αν και έχουν το ένα έκτο του ειδικού του βάρους. Παράλληλα, παρουσιάζουν μεγάλη παραμόρφωση και υψηλή ολκιμότητα [3] ενώ δεν είναι τόσο ισχυροί στη θλίψη. Αυτό θα μπορούσε να σχετιστεί με την κοίλη δομή τους και τον υψηλό λόγο μορφής τους. Τείνουν να υφίστανται λυγισμό όταν εκτίθενται σε θλιπτική, στρεπτική ή τάση κάμψης. Επειδή οι ΝΣΑ μπορούν να παραχθούν με διάφορες μεθόδους και από διάφορους κατασκευαστές χρησιμοποιώντας διάφορες πηγές άνθρακα, καταλυτικών μετάλλων και συνθήκες επεξεργασίας (όπως η θερμοκρασία και την πίεση), η καθαρότητα των ακατέργαστων προϊόντων μπορεί να διαφέρει, ακόμη και από παρτίδα σε παρτίδα ΝΣΑ [4].

Σε επίπεδο νανο-τροποποιημένων κατασκευαστικών υλικών, οι περισσότερες μελέτες μέχρι σήμερα επικεντρώνονται κυρίως στην τροποποίηση της τσιμεντοειδούς μήτρας για διατήρηση ή/και βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων, και κυρίως αύξηση της αντοχής. Υπάρχει πληθώρα δημοσιευμένων εργασιών στο πεδίο της βελτιστοποίησης των μηχανικών χαρακτηριστικών τροποποιημένων τσιμεντοειδών υλικών με ΝΣΑ χρησιμοποιώντας διαφορετικά πρωτόκολλα παρασκευής των νανο-σύνθετων υλικών (είδος ΝΣΑ, μέθοδος διασποράς, περιεκτικότητες νανο-φάσης, αναλογία μέσου διασποράς/ΝΣΑ κ.ά.). Ταυτόχρονα λόγω των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των ΝΣΑ αλλά και του μεγάλου λόγου μορφής τους, μεγάλο ενδιαφέρον έχει αποτελέσει η χρήση τους για τη δημιουργία πολύ-λειτουργικών, έξυπνων υλικών με ικανότητα αυτό-ανίχνευσης βλάβης. Από μπορεί να επιτευχθεί είτε μέσω της δημιουργίας ενός αγωγίμου δικτύου εντός του υλικού το οποίο προσφέρει τη δυνατότητα παρακολούθησης της βλάβης μέσω της αλλαγής της αγωγιμότητας είτε με την ενίσχυση της ακουστικής απόκρισης των υλικών λόγω ύπαρξης/εξόλκευσης ΝΣΑ κατά την παραμόρφωση/θραύση. Κλειδί για όλα τα παραπάνω αποτελεί η ικανοποιητική διασπορά των ΝΣΑ στην τσιμεντοειδή μήτρα σε ποσοστό που να εξασφαλίζει την αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων ή/και την πρόσδοση πολύ-λειτουργικότητας.

### **1.1 Τεχνολογικό πρόβλημα**

Λόγω των υψηλών ελκτικών δυνάμεων Van der Waals που δρουν στις επιφάνειες των ΝΣΑ, της τάξης των 500 eV/μm ανά μm επαφής σωλήνα-σωλήνα [5], των πολύ μεγάλων επιφανειών τους και των υψηλών λόγων μορφής, οι ΝΣΑ τείνουν να εμπλέκονται χωρίς εξωτερικά ερεθίσματα ως εκ τούτου να εμφανίζονται εξαιρετικά πεπλεγμένοι στη φυσική τους μορφή [5, 6]. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τις υδρόφοβες επιφάνειες τους οδηγεί στο σχηματισμό συσσωματωμάτων όταν οι νανοσωλήνες έρχονται σε επαφή με τους περισσότερους διαλύτες

[7]. Αυτό προκαλεί μεγάλα προβλήματα στην ενσωμάτωσή τους σε συνεχή μέσα και μήτρες όπου η ομοιογένεια διασποράς των ΝΣΑ είναι απαραίτητη για την πλήρη εκμετάλλευση όχι μόνο των ιδιοτήτων του σωλήνα αλλά και των δυνατοτήτων μεταφοράς και ανίχνευσης τάσεων. Δεν αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι η επίτευξη καλά διασπαρμένων αιωρημάτων ΝΣΑ αποτελεί επί του παρόντος μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις στον τομέα των νανο-συνθετών υλικών [8-15], η οποία ξεκίνησε από τις πολυμερικές μήτρες και στη συνέχεια επεκτάθηκε και στα τσιμεντοειδή υλικά. Ειδικότερα στα τσιμεντοειδή υλικά η διασπορά των ΝΣΑ παρουσιάζει σημαντικές δυσκολίες αφού συχνά συνοδεύεται από υποβάθμιση των φυσικών ιδιοτήτων της τσιμεντοειδούς μήτρας. Έτσι οι περισσότερες μελέτες έως σήμερα που παρουσιάζουν βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων τσιμεντοειδών υλικών περιορίζονται στην προσθήκη ποσοστών ΝΣΑ (έως 0.2% κ.β.) σε τσιμεντόπαστα [16-18], χρησιμοποιώντας ταυτόχρονα μεγάλες ποσότητες υπερ-ρευστοποιητών/πλαστικοποιητών ως μέσα διασποράς των ΝΣΑ [19]. Η χαμηλή ικανότητα αποσυσσωμάτωσης των ΝΣΑ από τους υπερ-ρευστοποιητές/πλαστικοποιητές παρόλα αυτά δεν επιτρέπει την επιτυχή ενσωμάτωση μεγαλύτερων ποσοστών που απαιτούνται για να προσεγγίσει κανείς το όριο ηλεκτρικής διήθησης [20, 21]. Ταυτόχρονα η χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών, που είναι πολύ πιο αποτελεσματικές στην αποσυσσωμάτωση των ΝΣΑ και έχουν επιτυχώς χρησιμοποιηθεί σε πολυμερικά συστήματα, δεν αποτελούν αυτόματη λύση για τις τσιμεντοειδείς μήτρες, αφού συνοδεύεται με την εισαγωγή αέρα και σημαντική υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων της μήτρας.

Παράλληλα, προκειμένου να σχεδιαστεί σωστά μια νανο-τροποποιημένη δομή με βάση το τσιμέντο, είναι απαραίτητο να ληφθεί υπόψη η επίδραση της τροποποίησης στην ανθεκτικότητα και την περιβαλλοντική απόκρισή της. Μια ανθεκτική δομή πρέπει να πληροί τις απαιτήσεις αντοχής και σταθερότητας καθ' όλη τη διάρκεια ζωής που προβλέπεται από το σχεδιασμό, χωρίς σημαντική απώλεια λειτουργικότητας ή υπερβολική και απρόβλεπτη συντήρηση. Η προσθήκη της νανο-φάσης προκαλεί αλλαγές στη μικροδομή του υλικού επιδρώντας έτσι στην ανθεκτικότητά του. Έχει παρατηρηθεί ότι οι ΝΣΑ συμβάλλουν στην ανθεκτικότητα της τσιμεντοειδούς μήτρας μέσω διαφόρων μηχανισμών. Το φαινόμενο γεφύρωσης των ρωγμών και η μείωση του τριχοειδούς πορώδους βοηθούν στον έλεγχο του πολλαπλασιασμού των ρωγμών, στη μείωση της συρρίκνωσης καθώς και στον περιορισμό διείδυσης επιβλαβών ουσιών από το περιβάλλον. Αυτό αναμένεται να έχει άμεση επίδραση στην ανθεκτικότητα. Παρόλο που το θέμα της ανθεκτικότητας είναι κεντρικής σημασίας για την εφαρμογή νέων τσιμεντοειδών υλικών, οι μέχρι τώρα μελέτες τσιμεντοειδών υλικών τροποποιημένων με ΝΣΑ περιορίζονται στον προσδιορισμό της μικροδομής μετά την νανο-

τροποποίηση [22-24]. Έτσι γίνεται μια έμμεση προσπάθεια πρόβλεψης της ανθεκτικότητας των νανο-τροποποιημένων υλικών χωρίς να ερευνώνται βασικές παράμετροι όπως οι ιδιότητες μεταφοράς και η επίδραση της περιβαλλοντικής έκθεσης στην δομική ακεραιότητα των νέων υλικών. Εντοπίζεται λοιπόν η ανάγκη περαιτέρω έρευνας στον τομέα αυτό με σκοπό τον εξ'ολοκλήρου έλεγχο της ανθεκτικότητας των νανο-σύνθετων τσιμεντοειδών υλικών με ΝΣΑ.

## **1.2 Σκοπός, καινοτόμα στοιχεία και δομή διατριβής**

Με βάση την προηγούμενη ανάλυση ο σκοπός της παρούσας έρευνας είναι: α) η εύρεση κατάλληλου πρωτοκόλλου διασποράς ΝΣΑ σε τσιμεντοειδείς μήτρες, για ποσοστά ενίσχυσης ικανά να προσφέρουν πολύ-λειτουργικότητα, χρησιμοποιώντας διαφορετικά μέσα διασποράς, β) η μελέτη της επίδρασης της νανο-τροποποίησης στη μικροδομή, γ) η πιστοποίηση της επίδρασης της περιεκτικότητας των ΝΣΑ καθώς και του μέσου διασποράς τους στις ιδιότητες μεταφοράς και δ) ο προσδιορισμός της δομικής ακεραιότητας και ικανότητας ανίχνευσης βλάβης των νανο-τροποποιημένων τσιμεντοειδών υλικών μετά από περιβαλλοντική καταπόνηση.

Για την επίτευξη του σκοπού της Διδακτορικής Διατριβής αρχικά πραγματοποιήθηκε εκτενής έρευνα της ποιότητας υδατικής διασποράς ΝΣΑ με διάφορα μέσα (επιφανειοδραστικές ουσίες, πλαστικοποιητές) ενώ ταυτόχρονα μελετήθηκε η επίδραση της νανο-τροποποίησης στις φυσικές ιδιότητες νωπών και σκληρυμένων κονιαμάτων. Δημιουργήθηκε έτσι μία βάση δεδομένων η οποία οδήγησε στην επιλογή κατάλληλων συνθηκών διασποράς για την παρασκευή νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων με ικανοποιητικές φυσικές ιδιότητες και ποσοστό ενίσχυσης που να υποστηρίζει την πολυ-λειτουργικότητα. Στη συνέχεια κατασκευάστηκαν επιλεγμένες συνθέσεις κονιαμάτων οι οποίες χαρακτηρίστηκαν ως προς την ανθεκτικότητα και την περιβαλλοντική τους απόκριση. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκαν οι ιδιότητες μεταφοράς και η μικροδομή πριν την περιβαλλοντική έκθεση καθώς και μετά από καταπόνηση λόγω ψύξης-απόψυξης και εμβάπτισης σε διάλυμα θεικών ιόντων. Επίσης μελετήθηκε η ενέργεια θραύσης και η ακουστική απόκριση των νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων μετά από ψύξη-απόψυξη.

Εντός της διατριβής παρουσιάζονται καινοτόμα στοιχεία τεχνολογικά και γνωστικά, που μπορούν να συμβάλλουν στην περαιτέρω κατανόηση της συμπεριφοράς των τσιμεντοειδών υλικών που έχουν τροποποιηθεί με ΝΣΑ. Πρόκειται για την πρώτη συστηματική έρευνα που καλύπτει ένα μεγάλο εύρος περιεκτικότητας ΝΣΑ (0-0.8% κ.β.) εντός της τσιμεντοειδούς μήτρας, πραγματοποιώντας ταυτόχρονα σύγκριση δύο διαφορετικών μέσων διασποράς, μιας ευρέως διαδεδομένης για τη διασπορά ΝΣΑ επιφανειοδραστικής ουσίας και ενός τυπικού υπερ-

πλαστικοποιητή τσιμέντου. Διεξάγεται μια ενδεδειγμένη έρευνα της διασποράς των ΝΣΑ σε υδατικά διαλύματα, εισάγοντας για πρώτη φορά τη μέθοδο περιθλασιμετρίας υγρής κατάστασης με τη χρήση λέιζερ (LMLD) για αυτό το σκοπό. Παράλληλα, παρουσιάζεται σύγκριση της μεθόδου αυτής με την φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis), επιβεβαιώνοντας την ικανότητα μιας απλής και γρήγορης μεθόδου να προφέρει αξιόπιστα αποτελέσματα. Σε επόμενο στάδιο, πραγματοποιείται έρευνα των ιδιοτήτων μεταφοράς και της διείσδυσης χλωριόντων των κονιαμάτων, εστιάζοντας στην εξάρτηση των ιδιοτήτων αυτών από το ποσοστό τροποποίησης με ΝΣΑ και από το μέσο διασποράς ενώ ταυτόχρονα αποδεικνύεται συσχέτιση της απορρόφησης υγρασίας με βασικούς δείκτες της μικροδομής. Επιπλέον, βασική καινοτομία της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη για πρώτη φορά των ιδιοτήτων μεταφοράς και της διείσδυσης χλωριόντων σε κονιάματα που έχουν τροποποιηθεί με ΝΣΑ, μετά από ακραίες περιβαλλοντικές καταπονήσεις (ψύξη-απόψυξη και θεϊκή προσβολή). Τέλος, μελετάται η επίδραση της ψύξης-απόψυξης στην συμπεριφορά θραύσης των νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων, παρουσιάζοντας συσχέτιση της ενέργειας θραύσης με δείκτες της ακουστικής εκπομπής, μια μελέτη που επιβεβαιώνει την ικανότητα ανίχνευσης βλάβης και μετά από περιβαλλοντική έκθεση και δεν έχει παρουσιαστεί προηγουμένως.

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή αποτελείται από έξι κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια εισαγωγή του θέματος εστιάζοντας στην τρέχουσα τεχνολογία σχετικά με τα τροποποιημένα τσιμεντοειδή υλικά με ΝΣΑ. Στην συνέχεια ορίζεται το τεχνολογικό πρόβλημα, και προσδιορίζονται ο σκοπός, τα καινοτόμα στοιχεία που περιέχονται καθώς και η δομή της Διατριβής. Στο δεύτερο κεφάλαιο του παρόντος, παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα της μελέτης της υδατικής διασποράς ΝΣΑ. Ερευνώνται βασικοί παράγοντες όπως η διάρκεια και η ένταση της υπερήχησης, η ευστάθεια των αιωρημάτων, η αναλογία μέσου διασποράς/ΝΣΑ, ο τύπος του μέσου διασποράς και η περιεκτικότητα των ΝΣΑ. Ο χαρακτηρισμός της ποιότητας διασποράς γίνεται με τη χρήση των μεθόδων περιθλασιμετρίας υγρής κατάστασης με τη χρήση λέιζερ (LMLD) και της φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) και ορίζονται οι βέλτιστες συνθήκες για την παρασκευή επαρκώς διεσπαρμένων αιωρημάτων ΝΣΑ. Το τρίτο κεφάλαιο περιέχει τα αποτελέσματα της έρευνας των ιδιοτήτων μεταφοράς και της μικροδομής σκληρυμένων κονιαμάτων ακολουθώντας τα πρωτόκολλα διασποράς που ορίστηκαν στο δεύτερο κεφάλαιο. Αρχικά εξετάζεται η τριχοειδής απορρόφηση υγρασίας ως συνάρτηση του χρόνου σκλήρυνσης των κονιαμάτων, για μη τροποποιημένα και τροποποιημένα κονιάματα. Βασικές παράμετροι μελέτης αποτελούν τα διαφορετικά μέσα διασποράς και η περιεκτικότητα των ΝΣΑ. Στη συνέχεια αναλύονται η απορρόφηση υγρασίας μέσω διάχυσης, η διαπερατότητα ατμών και η διείσδυση χλωριόντων στα προαναφερθέντα

δοκίμια. Η μικροδομή εξετάζεται μέσω αποτελεσμάτων ποροσιμετρίας υδραργύρου (MIP) και γίνεται συσχέτιση βασικών δεικτών ποροσιμετρίας με την τριχοειδή απορρόφηση των εξεταζόμενων υλικών. Το τέταρτο κεφάλαιο περιέχει τη μελέτη που πραγματοποιήθηκε για την περιβαλλοντική απόκριση των νανο-τροποποιημένων υλικών. Πιο αναλυτικά, παρουσιάζονται αποτελέσματα των ιδιοτήτων μεταφοράς και της διείσδυσης χλωριόντων νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων που προηγουμένως είχαν υποβληθεί σε περιβαλλοντικές καταπονήσεις ψύξης-απόψυξης και θεϊκής προβολής, που αποτελούν βασικές καταστάσεις υποβάθμισης των τσιμεντοειδών υλικών. Παράλληλα ερευνάται η επίδραση της περιβαλλοντικής έκθεσης στη μικροδομή μέσω MIP. Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της δομικής ακεραιότητας και της ικανότητας ανίχνευσης βλάβης των νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης. Η δομική ακεραιότητα εκτιμάται μέσω της συμπεριφοράς θραύσης πριν και μετά την περιβαλλοντική έκθεση με ταυτόχρονη εφαρμογή ακουστικής εκπομπής (AE) με σκοπό την εξακρίβωση της ικανότητας ανίχνευσης βλάβης. Το τελευταίο κεφάλαιο παρουσιάζει συνολικά τους στόχους και τα συμπεράσματα της διατριβής και τις προτάσεις για μελλοντική εργασία.

Εντός της διατριβής περιέχονται δυο παραρτήματα. Το παράρτημα Α περιέχει αποτελέσματα από το αρχικό στάδιο της έρευνας, τα οποία αφορούν την ταυτόχρονη μελέτη της ικανότητας διασποράς επιφανειοδραστικών ουσιών και πλαστικοποιητών αλλά και την επίδρασή τους στις φυσικές ιδιότητες του νωπού και σκληρυμένου κονιάματος. Στο παράρτημα Β πραγματοποιείται μία εκτενέστερη μελέτη της απορρόφησης υγρασίας των νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων πριν και μετά τις περιβαλλοντικές εκθέσεις, όπως αυτή παρουσιάστηκε κεφάλαιο 4, με μόνη διαφορά ότι η μελέτη πραγματοποιείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ταυτόχρονα στο παράρτημα Β περιέχονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την περιθλασιμετρία ακτινών Χ, δοκιμίων πριν την περιβαλλοντική έκθεση και μετά την εμφάνιση σε διάλυμα θεϊκών ιόντων.

### 1.3 Βιβλιογραφία

1. Mahar, B., et al., *Development of carbon nanotube-based sensors—a review*. IEEE Sensors Journal, 2007. **7**(2): p. 266-284.
2. Khare, R. and S. Bose, *Carbon nanotube based composites-a review*. Journal of minerals and Materials Characterization and Engineering, 2005. **4**(01): p. 31.
3. Gopalakrishnan, K., et al., *Nanotechnology in civil infrastructure: a paradigm shift*. 2011: Springer.
4. Gogotsi, Y. and V. Presser, *Carbon nanomaterials*. 2013: CRC press.
5. Girifalco, L., M. Hodak, and R.S. Lee, *Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential*. Physical Review B, 2000. **62**(19): p. 13104.

6. Harris, P.J., *Carbon nanotube composites*. International Materials Reviews, 2004. **49**(1): p. 31-43.
7. Grossiord, N., et al., *Time-dependent study of the exfoliation process of carbon nanotubes in aqueous dispersions by using UV– Visible spectroscopy*. Analytical chemistry, 2005. **77**(16): p. 5135-5139.
8. Xie, X.-L., Y.-W. Mai, and X.-P. Zhou, *Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review*. Materials science and engineering: R: Reports, 2005. **49**(4): p. 89-112.
9. Fu, X., et al., *Quantitative evaluation of carbon nanotube dispersion through scanning electron microscopy images*. Composites Science and Technology, 2013. **87**: p. 170-173.
10. Madni, I., et al., *Mixed surfactant system for stable suspension of multiwalled carbon nanotubes*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010. **358**(1-3): p. 101-107.
11. Rausch, J., R.-C. Zhuang, and E. Mäder, *Surfactant assisted dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aqueous media*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010. **41**(9): p. 1038-1046.
12. Alafogianni, P., et al., *On the efficiency of UV–vis spectroscopy in assessing the dispersion quality in sonicated aqueous suspensions of carbon nanotubes*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016. **495**: p. 118-124.
13. Dassios, K.G., et al., *Optimization of sonication parameters for homogeneous surfactant-assisted dispersion of multiwalled carbon nanotubes in aqueous solutions*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(13): p. 7506-7516.
14. Bharj, J., et al., *Role of dispersion of multiwalled carbon Nanotubes on compressive strength of cement paste*. World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Mathematical, Computational, Physical, Electrical and Computer Engineering, 2014. **8**(2): p. 340-343.
15. Yurekli, K., C.A. Mitchell, and R. Krishnamoorti, *Small-angle neutron scattering from surfactant-assisted aqueous dispersions of carbon nanotubes*. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(32): p. 9902-9903.
16. Han, B., et al., *Transport properties of carbon-nanotube/cement composites*. Journal of materials engineering and performance, 2013. **22**(1): p. 184-189.
17. Wang, B.-M., et al., *Preparation and durability of cement-based composites doped with multi-walled carbon nanotubes*. Nanoscience and Nanotechnology Letters, 2015. **7**(5): p. 411-416.
18. Lu, L., D. Ouyang, and W. Xu, *Mechanical properties and durability of ultra high strength concrete incorporating multi-walled carbon nanotubes*. Materials, 2016. **9**(6): p. 419.
19. Rastogi, R., et al., *Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants*. Journal of colloid and interface science, 2008. **328**(2): p. 421-428.
20. Al-Dahawi, A., et al., *Electrical percolation threshold of cementitious composites possessing self-sensing functionality incorporating different carbon-based materials*. Smart Materials and Structures, 2016. **25**(10): p. 105005.
21. Dalla, P.T., et al., *Carbon nanotubes and nanofibers as strain and damage sensors for smart cement*. Materials Today Communications, 2016. **8**: p. 196-204.
22. Shah, S.P., P. Hou, and X. Cheng, *Durability of cement-based materials and nanoparticles: a review*, in *Nanotechnology in Construction*. 2015, Springer. p. 15-24.
23. Reales, O.A.M. and R.D. Toledo Filho, *A review on the chemical, mechanical and microstructural characterization of carbon nanotubes-cement based composites*. Construction and Building Materials, 2017. **154**: p. 697-710.
24. Rashad, A.M., *Effect of carbon nanotubes (CNTs) on the properties of traditional cementitious materials*. Construction and Building Materials, 2017. **153**: p. 81-101.

## Κεφάλαιο 2

### *Νανοσωλήνες άνθρακα και διασπορά σε υδατικά διαλύματα*

---

## Κεφάλαιο 2: Νανοδομήνες άνθρακα και διασπορά σε υδατικά διαλύματα

---

Μέρος των αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στο παρόν κεφάλαιο περιέχονται σε δύο άρθρα που προέκυψαν από την έρευνα. Το πρώτο άρθρο έχει τίτλο: *Optimization of sonication parameters for homogeneous surfactant assisted dispersion of multiwalled carbon nanotubes in aqueous solutions* [1] και δημοσιεύθηκε στο επιστημονικό περιοδικό *The Journal of Physical Chemistry C*. Το δεύτερο άρθρο έχει τίτλο: *On the efficiency of UV-vis spectroscopy in assessing the dispersion quality in sonicated aqueous suspensions of carbon nanotubes* [2] και δημοσιεύθηκε στο επιστημονικό περιοδικό *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.

---

### 2.1 Εισαγωγή και σκοπός του κεφαλαίου

Όπως αναφέρθηκε και στο εισαγωγικό κεφάλαιο, η διασπορά των ΝΣΑ σε τσιμεντοειδή μήτρα αποτελεί κρίσιμο πρόβλημα το οποίο δεν έχει απαντηθεί μέχρι σήμερα, ιδιαίτερα όταν αναφερόμαστε σε υψηλά ποσοστά ΝΣΑ. Στην υπάρχουσα βιβλιογραφία παρατηρείται ότι υπάρχει πληθώρα μελετών με χαμηλά ποσοστά ΝΣΑ (έως 0.2% κ.β.) [3-9] ενώ κάποιες μελέτες αναφέρονται και σε υψηλότερες περιεκτικότητες, της τάξεως του 0.5% κ.β. [6, 10, 11]. Η παρούσα έρευνα καλύπτει ένα φάσμα ποσοστών τροποποίησης με ΝΣΑ έως 0.8 % κ.β. με σκοπό τη λήψη πληροφοριών για συστήματα πάνω από το κατώφλι ηλεκτρικής διήθησης που είναι κανονικά γύρω στο 0.5-0.6% για αυτόν τον τύπο υλικού [12, 13]. Συνηθέστερη μέθοδος εισαγωγής των ΝΣΑ στα τσιμεντοειδή υλικά είναι η διασπορά τους στο νερό της ανάμιξης του τελικού υλικού. Στο παρόν κεφάλαιο αρχικά αναλύονται οι διάφορες μεθοδολογίες εισαγωγής και διασποράς των ΝΣΑ καθώς και οι διατάξεις που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό της σύμφωνα με τη διαθέσιμη βιβλιογραφία. Εν συνεχεία επιλέγονται δύο μέσα διασποράς, μια κοινώς χρησιμοποιούμενη επιφανειοδραστική ουσία, γνωστή για την αποτελεσματικότητά της στη διασπορά ΝΣΑ και ένας τυπικός υπερ-πλαστικοποιητής τσιμέντου. Η έρευνα επικεντρώνεται στον προσδιορισμό σημαντικών παραμέτρων της υδατικής διασποράς ΝΣΑ με σκοπό την εφαρμογή τους σε τσιμεντοειδή υλικά. Οι παράμετροι αυτοί συνοψίζονται στους εξής: α) διάρκεια υπερήχησης αιωρήματος ΝΣΑ, β) ευστάθεια των παραγόμενων αιωρημάτων, γ) αναλογία τασιενεργούς ουσίας/ΝΣΑ, δ) ισχύς υπερήχησης, ε) τύπος μέσου διασποράς και στ) περιεκτικότητα ΝΣΑ. Για τον χαρακτηρισμό της διασποράς ΝΣΑ εφαρμόζονται δύο τεχνικές, η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) και η περιθλασιμετρία υγρής κατάστασης με τη χρήση λέιζερ (LMLD). Η φασματοσκοπία UV-Vis είναι απλή και αξιόπιστη μέθοδος, που όμως δεν παρέχει πληροφορίες σχετικά με το μέγεθος των συσσωματωμάτων. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε η LMLD, η οποία παρέχει σημαντικές πληροφορίες για το



μέγεθος αλλά και την κατανομή των ΝΣΑ. Η μέθοδος αυτή αν και είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη στην φαρμακευτική βιομηχανία, εφαρμόστηκε για πρώτη φορά από την ερευνητική μας ομάδα για τον έλεγχο της διασποράς των ΝΣΑ [1].

Παράλληλα με τη μελέτη διασποράς πραγματοποιήθηκε και μελέτη φυσικών/μηχανικών ιδιοτήτων και πολύ-λειτουργικότητας νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων. Οι φυσικές ιδιότητες και η θλιπτική αντοχή παρουσιάζονται στο Παράρτημα Α, ενώ η ενδεδειγμένη μελέτη μηχανικής συμπεριφοράς και πολύ-λειτουργικότητας πραγματοποιήθηκε παράλληλα από άλλους ερευνητές. Με βάση τις μελέτες αυτές και τα αποτελέσματα που παρόντος κεφαλαίου προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες τιμές των παραμέτρων διασποράς ΝΣΑ, με σκοπό την ενσωμάτωση των αιωρημάτων σε τσιμεντοειδή υλικά.

## **2.2 Θεωρητικό υπόβαθρο**

### **2.2.1 Διασπορά νανοσωλήνων άνθρακα σε υδατικά διαλύματα**

Γενικά, η διασπορά των ΝΣΑ σε υδατικά διαλύματα επιτυγχάνεται με τη βοήθεια φυσικών ή χημικών μεθόδων ή και συνδυασμό αυτών. Οι φυσικές μέθοδοι επικεντρώνονται στην χρήση υπερήχων, αφού μέθοδοι όπως αυτή της μηχανικής ανάδευσης και της εφαρμογής υψηλών διατμητικών δυνάμεων δεν είναι αποτελεσματικές λόγω του χαμηλού ιξώδους του υδατικού διαλύματος [14-16]. Για αυτό το λόγο, η μηχανική ανάδευση μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο ως προκαταρκτική διεργασία για το αιώρημα των ΝΣΑ [16, 17]. Η διασπορά με υπερήχους, αντίθετα, παρέχει ενέργεια ώστε να υπερβληθούν οι Van der Waals αλληλεπιδράσεις. Ο Hielscher [18] διερεύνησε την επίδραση υπερήχων σε υλικά νανο-μεγέθους, μια διαδικασία που μεταφέρει την τάση σε κύματα πίεσης για να σχηματίσει ένα πεδίο σπηλαίωσης και να παράγει εκατομμύρια μικρο-φουσαλίδες. Η αθροιστική ενέργεια που απελευθερώνεται από τις φουσαλίδες οδηγεί στην επιτάχυνση της απεμπλοκής των συσσωματωμάτων. Ο υπερηχητικός εξοπλισμός που χρησιμοποιείται στη διασπορά ΝΣΑ περιλαμβάνει το υπερηχητικό λουτρό και το υπερηχητικό ηχόδιο [19, 20]. Το ηχόδιο υπερήχων μπορεί να παράγει πυκνότερη ενέργεια με χαμηλότερες συχνότητες και έτσι είναι πιο αποτελεσματικό στη διασπορά των ΝΣΑ από το υπερηχητικό λουτρό. Η ισχύς και η διάμετρος των ηχοδίων που χρησιμοποιούνται στην υπερηχητική μηχανή καθορίζονται από την ποσότητα των προϊόντων διασποράς.

#### **Βέλτιστη ενέργεια/χρόνος υπερήχων**

Το 2005, οι Grossiord et al. [15] χρησιμοποίησαν δωδεκυλο-θειικό νάτριο (SDS) για να διερευνήσουν τη διαδικασία απεμπλοκής των συσσωματωμάτων ΝΣΑ σε απιονισμένο νερό χρησιμοποιώντας μια σειρά χρόνων υπερήχων. Η επεξεργασία με υπερήχους

πραγματοποιήθηκε από υπερηχητικό ηχοδίο, και συνδυάστηκαν οι τεχνικές φασματοσκοπίας UV-Vis και cryo-TEM για τον προσδιορισμό του βαθμού διασποράς. Όταν η συνολική ενέργεια που εφαρμόστηκε ήταν κάτω από 10.000 J, ο βαθμός απεμπλοκής αυξήθηκε με την παροχή περισσότερης ενέργειας και ο βαθμός απολέπισης έφθασε σε μια τιμή πλατό όταν η συνολική ενέργεια έφτασε τα 100.000 J. Από τη μελέτη μέσω cryo-TEM παρατηρήθηκε οπτικά ότι ο βαθμός διασποράς των ΝΣΑ δεν μπορεί να είναι 100%. Αυτό το εύρημα συμφωνεί με τα ερευνητικά αποτελέσματα των Strano et al. [21] που υποστηρίζουν ότι υπάρχει μια δυναμική ισορροπία μεταξύ των συσσωματωμάτων ΝΣΑ και των μεμονωμένων ΝΣΑ. Το 2007, οι Yu et al. [22] διερεύνησαν τη διασπορά των ΝΣΑ σε υδατικό διάλυμα με SDS σε διάφορους χρόνους υπερήχησης μέσω ηχοδίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, με αυξημένη ενέργεια υπερήχων, οι ΝΣΑ απομπλέκονται βαθμιαία και απομακρύνονται από τη μορφή συσσωματωμάτων. Τα αποτελέσματα απορρόφησης UV-Vis κατέδειξαν ότι επιτυγχάνεται ένα βέλτιστο αποτέλεσμα διασποράς για ενέργεια 3000 J/ml. Επίσης η έρευνα αυτή καταλήγει ότι όσο αυξάνει η συγκέντρωση ΝΣΑ σε υδατικό διάλυμα απαιτείται αυξημένη ενέργεια υπερήχων, αλλά όταν η συγκέντρωση φθάσει σε ορισμένη τιμή πάνω από 1.4%, οι ΝΣΑ δεν μπορούν να διασπαρθούν ομοιογενώς. Το 2014, ο Chen [23] πρότεινε ένα θεωρητικό πλαίσιο για την πρόβλεψη της βέλτιστης ενέργειας υπερήχων (UE) για αιωρήματα ΝΣΑ. Χρησιμοποιήθηκε μια UE 250 J/ml ως η βέλτιστη τιμή σε αιώρημα ΝΣΑ που περιέχουν λειτουργικές ομάδες -COOH και επιφανειοδραστικό μέσο με βάση εμπορικό πολύ-ακρυλικό που περιέχει συγκεκριμένους τύπους πολύ-καρβοξυλικών αλυσίδων. Το 2015, οι Zou et al. [3] διερεύνησαν την απορρόφηση UV-Vis διαφορετικών συγκεντρώσεων ΝΣΑ κάτω από διάφορες UE με την προσθήκη ενός εμπορικά διαθέσιμου υπερ-πλαστικοποιητή τσιμέντου πολύ-καρβοξυλικής βάσης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η απορρόφηση αυξάνεται βαθμιαία σε σχέση με την UE και σχεδόν αναλογική προς τη συγκέντρωση. Σε αρκετά άρθρα αναφέρεται [1, 3, 23-27] ότι η υπερήχηση μπορεί να προκαλέσει θραύση των ΝΣΑ, καθιστώντας τους βραχύτερους και μειώνοντας τις ιδιότητες του σύνθετου υλικού ΝΣΑ/τσιμέντου. Ως εκ τούτου, είναι ζωτικής σημασίας να ελέγχεται το εφαρμοζόμενο επίπεδο υπερηχητικής ενέργειας. Η κατανόηση του τρόπου με τον οποίο η ένταση επεξεργασίας υπερήχων επηρεάζει την ποιότητα διασποράς και το μήκος του σωλήνα απαιτεί γνώση της ακριβούς ποσότητας της δόνησης που μεταδίδεται στους νανοσωλήνες. Η ακριβής μέτρηση της ισχύος που ανιχνεύεται από τους ΝΣΑ σε αιώρημα SDBS/ΝΣΑ αποτέλεσε έναν από τους στόχους της μελέτης των Dassios et al. [1] μεταβάλλοντας όχι μόνο βασικές ρυθμιζόμενες πειραματικές παραμέτρους όπως πλάτος κύματος αλλά και υποκειμενικές, εξαρτώμενες από τον χρήστη παραμέτρους, όπως το βάθος εμβάπτισης του ηχοδίου. Παρατηρήθηκε ότι η ισχύς (ενεργειακός ρυθμός) αυξήθηκε γραμμικά με το πλάτος κύματος για όλα τα βάθη βύθισης καθώς και ότι η βύθιση του ηχοδίου φαίνεται

να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο ρυθμό μεταφοράς ενέργειας στους νανοσωλήνες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το γεγονός ότι η ποσότητα ισχύος που προσδίδεται στους σωλήνες από ένα πλήρως βυθισμένο ηχόδιο που λειτουργεί στο 75% του πλάτους κύματος, ισούται με ένα ημι-βυθισμένο που λειτουργεί με πλάτος 100%. Έτσι, η ρύθμιση του πλάτους είναι εξίσου σημαντική με την επιλογή του σωστού βάθους εμβάπτισης. Αυτή η ισχυρή εξάρτηση της ισχύος που μεταδίδεται στους νανοσωλήνες με το βάθος βύθισης του άκρου έχει ιδιαίτερη σημασία για την πειραματική πρακτική. Σημαίνει ότι η προσεκτική επιλογή του βάθους βύθισης και του εύρους του κύματος είναι απαραίτητη για την παροχή του κατάλληλου ρυθμού ενέργειας στους ΝΣΑ του αιωρήματος που απαιτείται για αποτελεσματικό διαχωρισμό χωρίς τις δυσμενείς παρενέργειες ανεπαρκούς ή υπερβολικής υπερήχησης [1].

Προκειμένου να εξισορροπηθεί η επίδραση διασποράς και η επίδραση σύντμησης, συνιστάται η βέλτιστη τιμή της ενέργειας υπερήχων στη διασπορά των ΝΣΑ σε τσιμεντοειδή υλικά να είναι χαμηλότερη από τη βέλτιστη τιμή της για τη διασπορά των ΝΣΑ στο μέγιστο βαθμό [28].

Συμπερασματικά, το βέλτιστο επίπεδο ενέργειας υπερήχων για διασπορά ΝΣΑ δεν σχετίζεται τόσο με τη συγκέντρωσή τους, αλλά όταν η συγκέντρωση φθάσει σε ένα ορισμένο επίπεδο, δεν μπορεί να υπάρξει καλή διασπορά. Για την αποφυγή του φαινομένου σύντμησης, έχει προταθεί η εφαρμογή σχετικά χαμηλών επιπέδων συνολικής ενέργειας σε μεγαλύτερο χρόνο υπερήχησης. Επιπλέον, οι ΝΣΑ που παράγονται από διαφορετικές τεχνολογίες παρουσιάζουν διαφορετικούς βαθμούς διασποράς και χρήζουν διαφορετικής ενέργειας υπερήχων.

Παράλληλα, η επεξεργασία με υπερήχους οδηγεί σε προσωρινή διασπορά των ΝΣΑ, λόγω των δυνάμεων Van der Waals [29]. Για την αποφυγή επανασυσσωμάτωσης είναι πολύ συχνά απαραίτητη και η χημική τροποποίηση του υδατικού διαλύματος ή/και των ΝΣΑ. Η χημική τροποποίηση των ΝΣΑ μέσω ομοιοπολικών δεσμών είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται συνήθως για να τροποποιήσει την επιφάνειά τους με την προσθήκη πολικών λειτουργικών ομάδων όπως υδροξυλ-ομάδες (-OH), καρβοξυλ-ομάδες (-COOH) και καρβονυλ-ομάδες (=O) [30]. Πέρα από την βελτίωση της διασποράς, οι Li et al. [31] διαπίστωσαν ότι οι πολικές λειτουργικές ομάδες μπορούν επίσης να προωθήσουν τη σύνδεση μεταξύ των ΝΣΑ και των προϊόντων ενυδάτωσης τσιμέντου. Μία άλλη μέθοδος τροποποίησης ΝΣΑ είναι αυτή της οξειδωσης με ανόργανα οξέα όπως το νιτρικό και το θειικό [32-34]. Υπάρχει επίσης μια *in situ* μέθοδος ανάπτυξης που χρησιμοποιείται για τη διασπορά των ΝΣΑ σε τσιμεντοειδή σύνθετα υλικά, με ανάμιξη των ΝΣΑ με ξηρό τσιμέντο, μείγμα ορυκτών ή άμμο, προκειμένου να προσκολληθούν οι ΝΣΑ στα σωματίδια [35-39]. Παρόλα αυτά έχει αναφερθεί ότι οι τροποποιήσεις μέσω ομοιοπολικών ή ιοντικών μεθόδων διαταράσσουν τη ζώνη ηλεκτρονικής

δομής και την εγγενή κρυσταλλική δομή των ΝΣΑ [40-42]. Επιπλέον, μπορούν να παρατηρηθούν θραύσματα ΝΣΑ στα σύνθετα υλικά [43, 44].

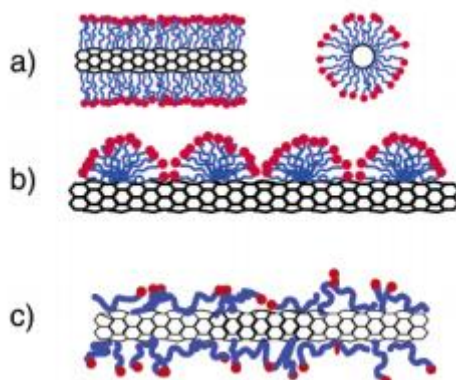
Για τα λόγο αυτό, στην πειραματική έρευνα συνήθως η υπερήχηση συνδυάζεται με την εφαρμογή επιφανειοδραστικών ουσιών στο υδατικό διάλυμα. Ο μηχανισμός χρήσης επιφανειοδραστικών ουσιών για τη διασπορά των ΝΣΑ βασίζεται στην φυσική προσρόφηση ουσιών με μακρίες αλυσίδες για το σχηματισμό δεσμού μεταξύ ΝΣΑ και επιφανειοδραστικών ουσιών. Τα επιφανειοδραστικά μέσα χρησιμοποιούνται για την πρόληψη της επανασυσσωμάτωσης, τη βελτίωση της διαβρεξιμότητας των ΝΣΑ και τη διατήρηση της σταθερότητας του διαλύματος. Οι Lin et al. [45] διερεύνησαν συστηματικά τη συνάφεια προσρόφησης μεταξύ ΝΣΑ και διάφορων επιφανειοδραστικών μέσων (κυκλο-εξανόλη, φαινόλη, κ.ά.) και παρατήρησαν ότι η προσρόφηση επηρεάστηκε έντονα από τη δομή της επιφανειοδραστικής ουσίας (υδροξυλ-ομάδες, βενζολικοί δακτύλιοι). Αυτή η παρατήρηση επιβεβαιώθηκε από διάφορα άρθρα [22, 46, 47].

#### *Μηχανισμός διασποράς επιφανειοδραστικών ουσιών*

Γενικά, οι ΝΣΑ διασπείρονται χρησιμοποιώντας διάφορα επιφανειοδραστικά μέσα, όπως το δωδεκυλο-βενζολο-σουλφονικό νάτριο (SDBS) [1, 48, 49], πολυμερή πολύ-ακρυλικού οξέος [5], το SDS [22], την πολύ-βινυλο-πυρρολιδόνη (PVP) [50], το αραβικό κόμμι (AG) [5], το Pluronic F-127 [30], το δεοξυχολικό νάτριο (NaDC) [49], την αιθοξυλιωμένη οκτυλοφαινόλη (Triton X-100) [49, 51] και το εξαδεκυλο-τριμεθυλο-βρωμιούχο αμμώνιο (CTAB) [49, 52]. Οι ΝΣΑ απορροφούν το υδρόφοβο τμήμα της επιφανειοδραστικής ουσίας στα πλευρικά τοιχώματα ή το άκρο των σωλήνων μέσω δυνάμεων Van der Waals, σύνδεσης p-p ή δέσμευσης CH-p, ενώ η υδατο-διαλυτότητα και η ηλεκτροστατική απόθεση παρέχονται από το υδρόφιλο μέρος της επιφανειοδραστικής ουσίας [29, 53, 54]. Η περιοχή και η ισχύς της ηλεκτροστατικής απόθεσης καθορίζονται από την πυκνότητα των πολυμερών στην επιφάνεια των ΝΣΑ και από το μήκος των πολυμερικών αλυσίδων [29]. Αναφέρονται τρεις διαμορφώσεις των επιφανειοδραστικών μορίων στις επιφάνειες των ΝΣΑ (Εικ. 2.1 [55]): τυχαία προσρόφηση [55], ημι-μυκκιλιακή προσρόφηση [56] και ενθυλάκωση σε κυλινδρικό μικκύλιο της επιφανειοδραστικής ουσίας [57, 58]. Ωστόσο, μερικές φορές χημική σύνδεση μεταξύ ΝΣΑ και επιφανειοδραστικών ουσιών μπορεί να σχηματιστεί μέσω μιας χημικής αντίδρασης εμβολής μετά από μακροχρόνια υπερήχηση [59].

Έχει αποδειχθεί ότι όχι μόνο ο τύπος της επιφανειοδραστικής ουσίας, αλλά και η συγκέντρωσή της είναι μια βασική παράμετρος βελτίωσης της αποδοτικότητας της διασποράς [11, 22, 60]. Η σχετική βιβλιογραφία εξετάζει επί του παρόντος μια ευρεία επιλογή αναλογιών επιφανειοδραστικού μέσου προς ΝΣΑ κυμαινόμενη από 0.2/1 έως το υπερβολικό 520/1 [22,

60, 61]. Ενώ υψηλότερες συγκεντρώσεις επιφανειοδραστικής ουσίας συνήθως βοηθούν στην επίτευξη ομοιογένειας του αιωρήματος ΝΣΑ, δεν πρέπει να αγνοηθεί ότι τέτοιες περιεκτικότητες είναι ακατάλληλες για περαιτέρω επεξεργασία των ΝΣΑ σε σύνθετα υλικά [62]. Για την ειδική περίπτωση υδατικών διασπορών ΝΣΑ που προορίζονται για χρήση σε πάστα τσιμέντου, έχει τεκμηριωθεί ότι η χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών σχετίζεται με την αναστολή της ενυδάτωσης του τσιμέντου και τη δέσμευση αέρα [63].



Εικόνα 2.1 Σχηματική απεικόνιση των μηχανισμών με τους οποίους οι επιφανειοδραστικές ουσίες βοηθούν στη διασπορά των S-ΝΣΑ. (α) S-ΝΣΑ ενθλακωμένος σε κυλινδρικό μικκύλιο της επιφανειοδραστικής ουσίας: δεξιά: διατομή, αριστερά: πλάγια όψη, (β) Ημι-μυκκίλιακή προσρόφηση επιφανειοδραστικών μορίων σε S-ΝΣΑ (c) Τυχαία προσρόφηση επιφανειοδραστικών μορίων σε S-ΝΣΑ [55]

Ως αντίμετρο έχει προταθεί η χρήση των επιφανειοδραστικών ουσιών σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε συνδυασμό με την προσθήκη αντι-αφριστικών παραγόντων όπως το φωσφορικό τρι-βουτύλιο (TBP) [31, 64]. Ωστόσο, ακόμη και με την προσθήκη αντι-αφριστικών παραγόντων, η ποσότητα του παγιδευμένου αέρα παραμένει αβέβαιη. Έτσι, για τις εφαρμογές σε τσιμεντοειδή υλικά, η διασπορά των ΝΣΑ σε υδατικά διαλύματα πολύ συχνά υποστηρίζεται από άλλους τύπους μέσων διασποράς, όπως πλαστικοποιητές και υπερ-πλαστικοποιητές, μέσα διασποράς τα οποία διαφορετικά θα ήταν δευτερεύουσες επιλογές για αιωρήματα ΝΣΑ [65, 66].

Παρόλο που η βιβλιογραφία αναφέρει τους λόγους υπερ-πλαστικοποιητή/ΝΣΑ μέχρι 10/1 [66, 67], θα πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχει ένα ανώτατο όριο στην ποσότητα του υπερ-πλαστικοποιητή που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο αιώρημα χωρίς αλλοίωση των φυσικών ιδιοτήτων του το υλικό τσιμέντου (εργασιμότητα, συνοχή) και χωρίς απόμιξη. Αυτό το ανώτατο όριο για το μεγαλύτερο μέρος των εμπορικά διαθέσιμων υπερ-πλαστικοποιητών είναι 2% κατά βάρος τσιμέντου, το οποίο, για λόγο νερού/τσιμέντου 0.5, μεταφράζεται σε 4% κ. β. νερού.

Όπως γίνεται κατανοητό από την παραπάνω βιβλιογραφική αναδρομή η επιλογή της σωστής επιφανειοδραστικής ουσίας και των κατάλληλων παραμέτρων υπερήχων είναι πολύ σημαντικές. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες που ευνοούν τη διασπορά των ΝΣΑ μπορεί να μην είναι συμβατές με τη μήτρα τσιμέντου. Επίσης, αν η ενέργεια υπερήχων είναι χαμηλή, μπορεί να μην διασπαρθούν επαρκώς και ομοιογενώς οι ΝΣΑ, αν είναι υψηλή, μπορεί να προκαλέσει σύντμηση. Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό να επιλέγεται ο σωστός τύπος επιφανειοδραστικού μέσου το οποίο όχι μόνο διασπείρει τους ΝΣΑ σωστά αλλά και συμβατά με τα τσιμεντοειδή σύνθετα υλικά. Παράλληλα πρέπει να επιλέγονται οι σωστές παράμετροι υπερήχησης προκειμένου να ενσωματωθούν αποδοτικά και αποτελεσματικά οι ΝΣΑ στη μήτρα τσιμέντου.

### 2.2.2 Μέθοδοι αξιολόγησης της διασποράς σε υδατικά διαλύματα

Μια άλλη δυσκολία στην επιλογή κατάλληλων συνθηκών και μέσων διασποράς προκύπτει από την πολυπλοκότητα της εκτίμησης της κατάστασης διασποράς των ΝΣΑ σε υδατικά διαλύματα με απλό, αξιόπιστο και ποσοτικό τρόπο. Μέχρι σήμερα έχουν προταθεί διάφορες μεθοδολογίες οι οποίες είναι είτε άμεσες (μέτρηση ποιότητας στο αιώρημα) ή έμμεσες όπου η ποιότητα διασποράς ελέγχεται στο ήδη σκληρυμένο υλικό.

Η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) είναι η πιο κοινή μέθοδος για την αξιολόγηση της σταθερότητας και της ποιότητας της διασποράς ΝΣΑ σε αιωρήματα [3, 22, 63, 68]. Σύμφωνα με το νόμο των Beer-Lambert, η απορρόφηση σε ένα ορισμένο μήκος κύματος για ένα αιώρημα είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση μεμονωμένων ΝΣΑ σε αυτό [22]. Οι Grossiord et al. [15] και Yu et al. [22] απεικόνισαν τις καμπύλες μήκους κύματος-απορρόφησης σε διάφορους χρόνους υπερηχητικής επεξεργασίας των διαλυμάτων SDS/ΝΣΑ. Σε αντίθεση με τα συσσωματώματα ΝΣΑ, οι πλήρως διεσπαρμένοι είναι ενεργοί στην περιοχή μήκους κύματος μεταξύ 200 και 1200 nm [15]. Στην εργασία των Grossiord et al. μετρήθηκε η διασπορά δύο ειδών ΝΣΑ [15]. Το μειονέκτημα της φασματοσκοπίας UV-Vis είναι ότι δεν αντικατοπτρίζεται το φαινόμενο σύντμησης των ΝΣΑ λόγω της υπερήχησης.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την αξιολόγηση της διασποράς των ΝΣΑ σε σκληρυμένο τσιμέντο [19, 22, 54, 63, 69, 70]. Η μέθοδος μπορεί να αντικατοπτρίζει την κατανομή των ΝΣΑ και τη λειτουργία αποτυχίας του δεσμού μεταξύ των νανο-σωλήνων και των προϊόντων ενυδάτωσης του τσιμέντου. Οι Xu et al. [7] εφάρμοσαν SEM για να παρατηρήσουν το ίχνος των ΝΣΑ σε μήτρα τσιμέντου. Αν και πολλοί ερευνητές [67] εφάρμοσαν αυτή τη μέθοδο για να εντοπίσουν το φαινόμενο επανασυσσωμάτωσης των ΝΣΑ σε πάστα τσιμέντου παρατηρώντας την ύπαρξη δέσμης ΝΣΑ,

η μεθοδολογία αυτή δεν είναι ακριβής επειδή οι ΝΣΑ δεν διασκορπίζονται πλήρως όταν προστίθενται στο τσιμέντο [15, 21]. Το οπτικό μικροσκόπιο είναι μια ακόμη μέθοδος που χρησιμοποιείται για την παρατήρηση των συσσωματωμάτων ΝΣΑ [3, 63]. Οι Zou et al. [3] εφάρμοσαν οπτική μικροσκοπία για να παρατηρήσουν αποξηραμένα αιωρήματα ΝΣΑ, όπου παρατηρήθηκαν σαφώς μεγάλα συσσωματώματα και εμφανίστηκαν μόνο μικρές μάζες κηλίδες όταν τα αιωρήματα διασπάρθηκαν ομοιογενώς. Οι κηλίδες έδειξαν επίσης ότι οι νανοσωλήνες δεν μπορούν να διασπαρθούν πλήρως. Με πολύ μεγάλη μεγέθυνση, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ηλεκτρονική μικροσκοπία μετάδοσης (TEM) για την παρατήρηση κάθε τμήματος (άκρου και πλευρικού τοιχώματος) διεσπαρμένων ΝΣΑ [22, 59], σε αναλύσεις μικρότερες από 0.2 nm. Για εξαιρετικά υψηλή ανάλυση, το TEM μπορεί να αποκαλύψει την τυχαία σύνδεση επιφανειοδραστικών ουσιών στην επιφάνεια των ΝΣΑ [5]. Οι Bandyopadhyaya et al. [53] εφάρμοσαν το TEM για τον προσδιορισμό υδατικών διασπορών ΝΣΑ μονού τοιχώματος υψηλής συγκέντρωσης. Εκτός από τους μεμονωμένους ΝΣΑ παρατηρήθηκαν επίσης προσμίξεις (καταλύτες Co/Ni και ΝΣΑ πολλαπλού τοιχώματος) σε δέσμες ΝΣΑ μονού τοιχώματος. Η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) [47, 71, 72] είναι άλλη μια μέθοδος που εφαρμόζεται για την παρακολούθηση συσσωματώσεων και διασπορών των ΝΣΑ σε μήτρες τσιμέντου. Το AFM συνδυάζεται με τη νανο-διείσδυση για να χαρακτηρίσει την τοπογραφία της επιφάνειας καθώς και τις τοπικές ιδιότητες (μηχανικές, ηλεκτρικές και θερμικές) [4].

Η φυγοκέντρωση είναι μια άλλη μέθοδος διερεύνησης της συμπεριφοράς καθίζησης των ΝΣΑ σε υδατικά διαλύματα και χρησιμοποιείται για την έμμεση εκτίμηση της σταθερότητας της διασποράς [48, 73, 74]. Η καλή διασπορά σωματιδίων σχετίζεται με χαμηλό ρυθμό καθίζησης. Οι Krause et al. [48] διερεύνησαν τη σταθερότητα διασπορών με επτά είδη ΝΣΑ υπό φυγοκεντρικές δυνάμεις και παρατήρησαν πως η μεταβολή της μετάδοσης σε σχέση με το χρόνο ορίζεται άμεσα από το ρυθμό καθίζησης καθώς και από τη σταθερότητα διασποράς. Επιπλέον, η φυγοκέντρωση μπορεί να εφαρμοστεί για τον καθαρισμό των ΝΣΑ και δεν οδηγεί σε χημική τροποποίηση, σε αντίθεση με τις παραδοσιακές μεθόδους όπως η οξείδωση αέριας φάσης [52]. Με βάση τις φυγόκεντρες δυνάμεις, μια μέθοδος γνωστή ως ανάλυση φυγοκεντρικού διαχωρισμού (CSA) μπορεί να μετρήσει τη κατανομή μεγέθους σωματιδίων.

Παράλληλα, χρησιμοποιούνται και διάφορες άλλες μέθοδοι για τον προσδιορισμό της κατανομής μεγέθους σωματιδίων των ΝΣΑ σε υδατικό διάλυμα [74], συμπεριλαμβανομένης της δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) [75, 76] και της ανάλυσης φυγοκεντρικού διαχωρισμού (CSA) με βάση τη συμπεριφορά καθίζησης διαφορετικών μεγεθών σωματιδίων. Η μέτρηση DLS βασίζεται στην κίνηση των σωματιδίων που υποβάλλονται σε κίνηση Brown ενώ οι

φυγόκεντρες δυνάμεις παράγουν κίνηση σωματιδίων κατά τη διάρκεια της CSA. Οι Krause et al. [74] εισήγαγαν αυτές τις δύο μεθόδους για τον προσδιορισμό του σωματιδιακού σχήματος τεσσάρων ειδών ΝΣΑ. Η μέση διάμετρος που μετρήθηκε με τον τρόπο και των δύο μεθόδων μειώθηκε με τον χρόνο υπερήχησης, πράγμα που σημαίνει ότι η απο-συσσωμάτωση αυξήθηκε με το χρόνο. Επίσης η φασματομετρία υπέρυθρου (FTIR) και τα φάσματα Raman αποτελούν καλούς τρόπους για την αναγνώριση της δομής των ΝΣΑ που έχουν υποστεί κατεργασία με επιφανειοδραστικές ουσίες και υπερήχηση. Ο Qiu [59] εφάρμοσε αυτές τις μεθόδους για να επιβεβαιώσει ότι επήλθε χημική αντίδραση εμβολής μεταξύ των ΝΣΑ και του PVP μετά από 4 ώρες υπερήχων.

Παρόλα αυτά, επί του παρόντος, οι συνηθέστερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση της διασποράς αιωρημάτων ΝΣΑ είναι η φασματοσκοπία UV-Vis και το DLS. Η φασματοσκοπία UV-Vis αποτελεί μια εύκολη και αξιόπιστη μέθοδο χαρακτηρισμού της διασποράς ΝΣΑ καθώς μέσω της απορρόφησης των δειγμάτων που εξετάζεται μπορεί να καθοριστεί ο βαθμός απεμπλοκής σε συγκριτικές μελέτες. Παράλληλα έχει αποδειχθεί [22] ότι με εφαρμογή υπερήχων σαν συνάρτηση του χρόνου σε αιωρήματα ΝΣΑ, η μέγιστη απορρόφηση που παρουσιάζεται αντιστοιχεί στη μέγιστη δυνατή διασπορά των ΝΣΑ. Ωστόσο η μέθοδος αυτή δεν παρέχει πληροφορίες σχετικά με το μέγεθος των συσσωματωμάτων ούτε επιτρέπει τον ποσοτικό προσδιορισμό των επιδράσεων των παραμέτρων υπερήχησης στο μήκος των ΝΣΑ και την πολύ-διασπορά του δείγματος. Το DLS είναι ιδανική μέθοδος χαρακτηρισμού σε αυτήν την περίπτωση αλλά η χρήση του περιορίζεται σε συγκεκριμένα μεγέθη συσσωματωμάτων. Για την αντιμετώπιση τέτοιων σύνθετων προβλημάτων, πρόσφατα προτάθηκε από την ερευνητική ομάδα μας μια νέα μέθοδος που βασίζεται στην ανάλυση μεγέθους συσσωματωμάτων με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας υγρής κατάστασης με τη χρήση λέιζερ (LMLD) [1]. Οι μετρήσεις μέσω αυτής της μεθόδου καταλήγουν σε κατανομές μεγέθους σωματιδίων (άρα και συσσωματωμάτων) ενός εν κινήσει όγκου σωματιδίων, δίνοντας έτσι ρεαλιστικότερα αποτελέσματα σε σχέση με το DLS.

## **2.3 Πειραματική διαδικασία**

### **2.3.1 Υλικά**

Για την παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν ΝΣΑ που συντέθηκαν μέσω καταλυτικής χημικής εναπόθεσης ατμών από την εταιρεία Shenzhen Nanotech Port Co., Ltd., China, με την εμπορική ονομασία "Long MWNT 2040". Η ονομαστική διάμετρος των νανοσωλήνων κυμαινόταν από 20 έως 40 nm ενώ το μήκος τους ήταν μεταξύ 5 και 15  $\mu\text{m}$ . Η ονομαστική καθαρότητα του δείγματος ήταν υψηλότερη από 97% με λιγότερο από 3% άμορφο άνθρακα και 0.2% κ.β.



τέφρα. Το ονομαστικό ειδικό εμβαδόν επιφανείας των σωλήνων ήταν 80-140 m<sup>2</sup>/g ενώ η πυκνότητα τους ήταν από 0.15 έως 0.28 g/cm<sup>3</sup>. Το δωδεκυλο-βενζολο-σουλφονικό νάτριο (SDBS, Sigma-Aldrich κωδικός 289957), μια ανιοντική επιφανειοδραστική ουσία με μια σχετικά υψηλή κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων, 1.5 mM, και ιδιαίτερα δημοφιλής για τη διασπορά ΝΣΑ, επιλέχθηκε με βάση την υψηλή αποτελεσματικότητά της σε υδατικά αιωρήματα ΝΣΑ. Ένα πολυμερές πολύ-καρβοξυλικής βάσης της οικογένειας των υπερπλαστικοποιητών Viscocrete, το Viscocrete Ultra 300 (V300) που παρέχεται από την Sika Hellas SA, ειδικό για τα εναιωρήματα που έχουν ως στόχο τα σύνθετα υλικά με βάση το τσιμέντο, επελέγη ως το δεύτερο μέσο διασποράς.

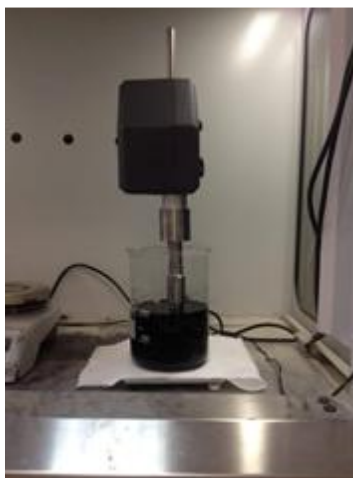
### 2.3.2. Παρασκευή αιωρημάτων με βάση τους ΝΣΑ

Η υπερηχητική επεξεργασία για τη διασπορά των ΝΣΑ σε αιώρημα πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τη συσκευή Hielscher UP400S 24 kHz (Hielscher Ultrasonics GmbH, Teltow, Germany), με δυναμικότητα ισχύος 400 W, εφοδιασμένη με κυλινδρικό ηχόδιο Ø 22 mm. Η ισχύς εξόδου ρυθμίστηκε μέσω χειροκίνητης ρύθμισης του πλάτους κύματος μεταξύ 25-100% της μέγιστης χωρητικότητας της συσκευής. Η πραγματική ισχύς που μεταδόθηκε στο εναιώρημα μετρήθηκε χρησιμοποιώντας έναν ψηφιακό μετρητή ενέργειας υπερήχου Hielscher PowMet230. Η ένταση των υπερήχων που εφαρμόστηκε ήταν είτε 25% του μέγιστου πλάτους κύματος υπερήχων που αντιστοιχεί σε ρυθμό εισόδου ενέργειας 5400 J/min ή στο 50% που αντιστοιχεί σε ρυθμό ενέργειας 7700 J/min [1]. Τα υδατικά αιωρήματα ΝΣΑ με την εκάστοτε επιφανειοδραστική ουσία παρασκευάστηκαν σε περιβάλλον απαγωγού σύμφωνα με την ακόλουθη στρατηγική: Μία προκαθορισμένη μάζα μέσου διασποράς προστέθηκε αρχικά σε 1000 ml νερού βρύσης σε γυάλινα δοχεία ζέσεως των 2000 ml και πραγματοποιήθηκε μαγνητική ανάδευση για 60 δευτερόλεπτα μέχρι την πλήρη διάλυση της ουσίας. Στη συνέχεια το ηχόδιο βυθίστηκε πλήρως στο αιώρημα, ξεκίνησε η υπερήχηση και εισήχθησαν σταδιακά οι ΝΣΑ στο υγρό, όπως φαίνεται στην Εικ. 2.2.

Για να διερευνηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης της επιφανειοδραστικής ουσίας επί της ποιότητας διασποράς και να προσδιορισθεί η βέλτιστη αναλογία επιφανειοδραστικού μέσου/ΝΣΑ που απαιτείται για να αποφευχθεί η στασιμότητα ή ο κορεσμός των επιφανειοδραστικών, παρασκευάστηκαν αιωρήματα με αναλογίες SDBS / ΝΣΑ 0.5/1, 1/1 και 2/1 μεταβάλλοντας την αρχική επιφανειοδραστική μάζα μεταξύ 2.5, 5 και 10 g.

Για τα υποβοηθούμενα από SDBS αιωρήματα, χρησιμοποιήθηκαν δύο περιεκτικότητες ΝΣΑ, 0.5 και 1% κ.β. ΝΣΑ. Για τα υποβοηθούμενα αιωρήματα από το V300, η αντίστοιχη αναλογία ήταν 1.5/1, ενώ η περιεκτικότητα ΝΣΑ κυμαινόταν μεταξύ 0.4 και 1.6% κατά βάρος.

Βιβλιογραφικά η αναλογία υπερ-πλαστικοποιητή/ΝΣΑ που εφαρμόζεται είναι τουλάχιστον 4/1.



*Εικόνα 2.2 Διαδικασία εφαρμογής υπερήχων σε υδατικό διάλυμα ΝΣΑ*

Η αντίστοιχη αναλογία V300/ΝΣΑ περιορίστηκε στην παρούσα μελέτη στο 1.5/1 λόγω των υψηλών περιεκτικότητων ΝΣΑ. Πιο συγκεκριμένα, η υιοθέτηση υψηλότερης αναλογίας θα οδηγούσε σε υπερβολική χρήση υπερ-πλαστικοποιητή, η οποία θα ξεπερνούσε τα αποδεκτά όρια προσθήκης (βλ. §2.2.1). Σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα κατά τη διάρκεια της υπερήχησης ελήφθησαν δείγματα των αιωρημάτων, τα οποία στη συνέχεια μετρήθηκαν ως προς την ποιότητα της διασποράς τους με τις μεθόδους UV-Vis και LMLD.

### 2.3.3. Χαρακτηρισμός διασποράς αιωρημάτων με βάση τους ΝΣΑ

#### *Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis)*

Στην παρούσα έρευνα οι μετρήσεις UV-Vis πραγματοποιήθηκαν σε φασματο-φωτόμετρο Shimadzu UVmini-1240 (Shimadzu Corp., Kyoto, Japan). Αρχικά καταγράφηκαν αμιγή δείγματα SDBS και V300 για βαθμονόμηση του οργάνου. Ένα σταγονίδιο των 10 μl του αιωρήματος ΝΣΑ αραιώθηκε σε 3 ml αποσταγμένου νερού σε κυψελίδες PMMA και τελέστηκαν οι μετρήσεις.

#### *Περιθλασιμετρία υγρής κατάστασης με τη χρήση λέιζερ (LMLD)*

Δείγματα όγκων αιωρήματος περίπου 8.0 ml τοποθετήθηκαν σε υάλους με σκοπό να ελεγχθεί αν ο δείκτης οπτικής σκίασης βρίσκεται περίπου στο 30% όπως απαιτείται για ακριβή ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με LMLD. Στη συνέχεια μεταφέρθηκαν στο δοχείο του υποδοχέα όγκου 400 ml με που περιείχε νερό του αναλυτή μεγέθους σωματιδίων Cilas 1064 (Cilas SA, Orleans, France). Κατά την έναρξη της μέτρησης, το διάλυμα αναδεύτηκε μηχανικά για 60 δευτερόλεπτα και έπειτα κυκλοφόρησε, για 60 δευτερόλεπτα, μέσω του συστήματος

εσωτερικών σωληνώσεων με τη βοήθεια υπερσταλτικών μικρο-αντλιών. Το στάδιο ανάκτησης 60 δευτερολέπτων άρχισε αμέσως μετά. Με το πέρας κάθε μέτρησης, λαμβάνεται η καμπύλη κατανομής μεγέθους των σωματιδίων από το λογισμικό ως ποσοστό πυκνότητας πληθυσμού έναντι μεγέθους συσσωματωμάτων ΝΣΑ διαιρούμενου σε 100 τάξεις πάνω από την περιοχή 0.04-500  $\mu\text{m}$ . Το ελεγχόμενο από ηλεκτρονικό υπολογιστή όργανο είναι σε θέση να αναλύει τα μεγέθη σωματιδίων στην περιοχή από 4nm έως 500 $\mu\text{m}$  σε μία μόνο μέτρηση, λειτουργώντας με δύο σειριακές πηγές λέιζερ τοποθετημένες σε 0 ° και 45 °, για να παράγουν ένα πρότυπο περίθλασης που αναλύεται σε ανιχνευτή πυριτίου 64 καναλιών.

#### 2.3.4. Ανάλυση φασμάτων UV-Vis και καμπυλών LMLD

##### *Φασματοσκοπία UV-Vis*

Η φασματοσκοπία UV-Vis, που μπορεί να εφαρμοσθεί σε κάθε τύπο αιωρήματος, είναι μία από τις πιο αξιόπιστες και απλές τεχνικές για την ποσοτικοποίηση του τμήματος του εξασθενημένου φωτός καθώς ταξιδεύει διαμέσου ενός δείγματος, σε σχέση με το αντίστοιχο αναφοράς. Σε μετρήσεις UV-Vis, οι ΝΣΑ εμφανίζουν χαρακτηριστικές κορυφές στην υπεριώδη φασματική περιοχή [51, 52] ενώ μόνο οι μεμονωμένοι ΝΣΑ είναι ενεργοί στην περιοχή UV-Vis. Οι χαρακτηριστικές ζώνες τους αντιστοιχούν σε πρόσθετη απορρόφηση λόγω των 1D van Hove ιδιαιτεροτήτων [77, 78]. Βάσει αυτής της αρχής, η απορρόφηση που μετρείται σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος μπορεί να σχετίζεται με το βαθμό της απεμπλοκής [15, 79]. Στα συσσωματώματα ΝΣΑ η φωταύγεια που ανιχνεύεται κανονικά με τη φασματοσκοπία UV-Vis αποσβένει εύκολα από άλλους ΝΣΑ ή από τα ομόκεντρα τοιχώματα του ίδιου νανο-σωλήνα, έτσι απορροφούν ελάχιστα το φως στην περιοχή μήκους κύματος μεταξύ 200 και 1200 nm [22, 80]. Επομένως, είναι δυνατόν να καθοριστεί μια σχέση μεταξύ των ποσοτήτων των μεμονωμένων διεσπαρμένων ΝΣΑ σε αιώρημα και της έντασης του αντίστοιχου φάσματος απορρόφησης [68]. Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι ειδικά στην περίπτωση των αιωρημάτων ΝΣΑ όπου τα συσσωματώματα μπορούν να σχηματιστούν σε μεγέθη συγκρίσιμα ή ακόμη και μεγαλύτερα από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, εφαρμόζεται θεωρία σκέδασης Mie και η τεχνική UV-Vis μετρά όχι μόνο την ελαφριά εξασθένιση λόγω απορρόφησης αλλά και λόγω της σκέδασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην επιφάνεια των συσσωματωμάτων. Το σχετικό μέτρο είναι τότε η εξασθένιση, που είναι το άθροισμα του απορροφούμενου και του σκεδαζόμενου φωτός. Προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η συμβολή της σκέδασης στη μετρηθείσα εξασθένιση, πραγματοποιήθηκαν λίγες μελέτες με τη χρήση μιας διάταξης με σφαίρα ολοκλήρωσης [81-85].

### Περιθλασιμετρία υγρής κατάστασης με τη χρήση λέιζερ (LMLD)

Η αρχή λειτουργίας της LMLD βασίζεται στην παρατήρηση ότι η χωρική κατανομή του φωτός που σκεδάζεται από ένα υγρό είναι ανάλογη προς τα μεγέθη των αιωρούμενων σωματιδίων σε αυτό. Αν και η LMLD μοιράζεται την ίδια υπόθεση των σφαιρικών σωματιδίων με το DLS, είναι ανώτερη από το γεγονός ότι ο εξεταζόμενος όγκος δεν είναι ακίνητος κατά τη διάρκεια της μέτρησης αλλά κυκλοφορεί μπροστά από τις δέσμες λέιζερ του αναλυτή. Αυτό όχι μόνο εμποδίζει την καθίζηση και την επανασυσσωμάτωση των ΝΣΑ κατά τη διάρκεια της μέτρησης, όπως θα επέτρεπαν οι στατικές συνθήκες στο DLS, αλλά επιτρέπει και την εξέταση ενός μεγαλύτερου, στατιστικά πιο αντιπροσωπευτικού όγκου. Ο δείκτης πολύ-διασποράς, PDI, της κατανομής, ένα μέτρο προσδιορισμού της ετερογένειας των μεγεθών στο αιώρημα υπολογίστηκε από τις τιμές αμφοτέρων των  $D_i$  και  $Q_3$ , όπου  $D_i$  η τιμή μεγέθους συσσωματωμάτων για κλάσεις  $i$  και  $Q_3$  ( $x_i$ ), η αθροιστική τιμή που αντιπροσωπεύει την αναλογία του δείγματος με μέγεθος ίσο ή μικρότερο από το  $x_i$ , μέσω της Εξίσωσης 2.1:

$$PDI = \frac{\sigma^2}{D_{mean}^2} \quad (\text{Εξ. 2.1})$$

Όπου  $\sigma$  είναι η παράμετρος του νόμου Log-Normal και το  $D_{mean}$  είναι η μέση τιμή μεγέθους συσσωματωμάτων. Αυτές οι παράμετροι δίδονται από τις Εξισώσεις 2.2 και 2.3 αντίστοιχα:

$$\sigma = \sum_{i=1}^n D_i - D_{mean} \quad (\text{Εξ. 2.2})$$

και

$$D_{mean} = \sum_{i=1}^n (P_i \cdot MD_i) \quad (\text{Εξ. 2.3})$$

όπου  $n$  είναι ο αριθμός των κλάσεων, στην περίπτωση αυτή 100,  $P_i$  είναι η πιθανότητα που συνδέεται με την κλάση  $i$ , και  $MD_i$  είναι η μέση τιμή μεγέθους συσσωματώματος για την κλάση  $i$ . Τα  $P_i$  και  $MD_i$  μπορούν να υπολογιστούν από (Εξισώσεις 2.4 και 2.5 αντίστοιχα):

$$P_i = Q_3(x_i) - Q_3(x_{i-1}) \quad (\text{Εξ. 2.4})$$

και

$$MD_i = \frac{D_i + D_{i+1}}{2} \quad (\text{Εξ. 2.5})$$

Η τιμή PDI κάθε κατανομής χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση της ποιότητας διασποράς. Ως γενικός κανόνας, θεωρείται ότι οι τιμές δείκτη υψηλότερες από το 0.5 συσχετίζονται με δείγματα που εμφανίζουν πολύ-διασπορά/μη ομοιογενώς κατανεμημένα.

## 2.4 Αποτελέσματα

### 2.4.1. Μελέτη ευστάθειας αιωρημάτων ΝΣΑ

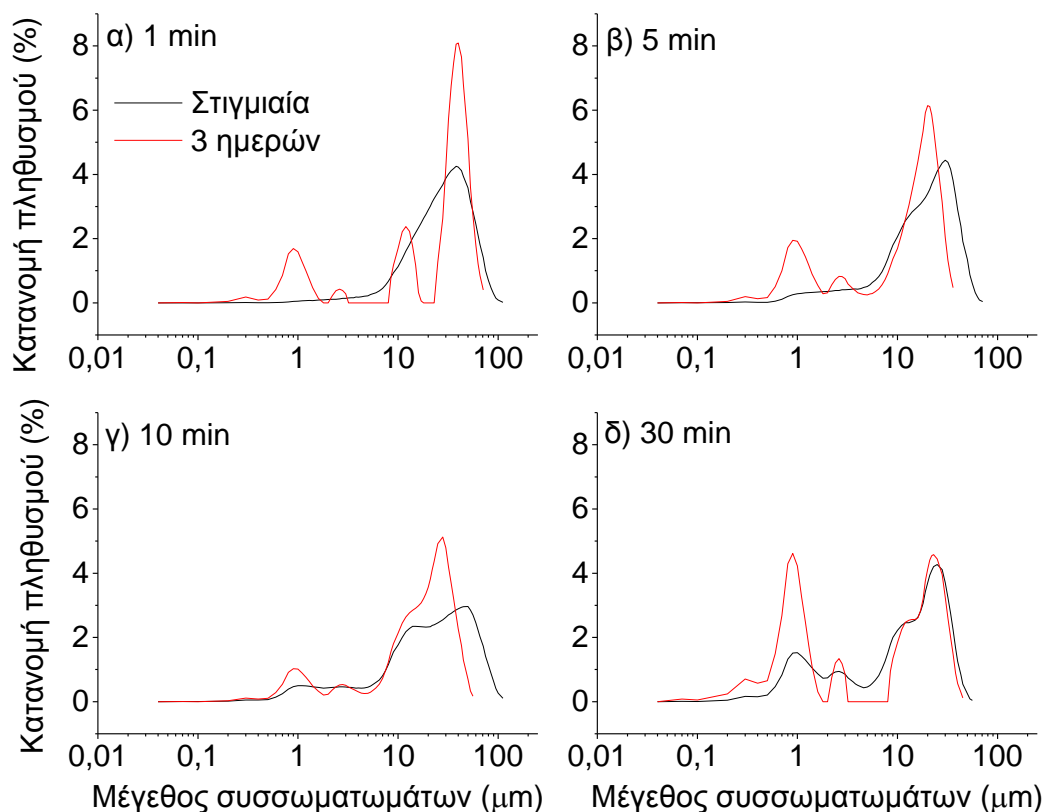
Όπως ήδη αναφέρθηκε στην παράγραφο 2.2.1, κάποιες από τις βασικές παραμέτρους για την επίτευξη της βέλτιστης διασποράς ΝΣΑ είναι η ισχύς της υπερήχησης που εφαρμόζεται στο αιώρημα, η διάρκεια της υπερήχησης αλλά και η σταθερότητα του παραγόμενου διαλύματος. Η κατανόηση του τρόπου με τον οποίο η υπερηχητική επεξεργασία επηρεάζει την ποιότητα διασποράς και το μήκος του σωλήνα απαιτεί γνώση της ακριβούς ποσότητας της δόνησης που μεταδίδεται στους νανοσωλήνες. Ως εκ τούτου, ο πρωταρχικός στόχος της μελέτης ήταν να μετρηθεί η ευστάθεια των αιωρημάτων ΝΣΑ, ξεκινώντας από χαμηλά επίπεδα ενέργειας υπερήχησης και μικρές διάρκειες.

Η πρώτη παράμετρος που εξετάστηκε στην παρούσα μελέτη ήταν η ευστάθεια των αιωρημάτων για χαμηλό επίπεδο υπερήχησης. Για αυτό το σκοπό παρασκευάστηκαν αιωρήματα 1% κ. β. ΝΣΑ σε με αναλογία SDBS/ΝΣΑ 1/1 τα οποία υπέστησαν επεξεργασία με υπερήχους σε χαμηλά επίπεδα ενέργειας της τάξεως των 5400 J/min (25% πλάτος κύματος συσκευής). Κατά τη διάρκεια της υπερήχησης ελήφθησαν δείγματα του αιωρήματος σε προεπιλεγμένα χρονικά διαστήματα, που μετρήθηκαν αμέσως με τη μέθοδο LMLD αλλά και μετά από τρεις ημέρες, αφήνοντάς τα να φτάσουν σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Προέκυψε έτσι μια μελέτη της ευστάθειας των αιωρημάτων που παρουσιάζεται στο Σχ 2.1 όπου απεικονίζονται οι καμπύλες κατανομής πληθυσμού συσσωματωμάτων ΝΣΑ αιωρημάτων που προέκυψαν αμέσως μετά την υπερήχηση (μαύρες καμπύλες) αλλά και σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας (μετά από 3 ημέρες – κόκκινες καμπύλες) μετά από διάφορους χρόνους υπερήχησης, δηλ. α) 1, β) 5, γ) 10 και δ) 30 min υπερήχησης.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1α, μετά από 1 λεπτό υπερήχησης ο πληθυσμός των συσσωματωμάτων ακριβώς μετά την υπερήχηση συμπυκνώνεται σε μια κορυφή στα 40 μm η οποία μετά από 5 και 10 min υπερήχησης (Σχ. 2.1β και 2.1γ, αντίστοιχα) αρχίζει να διαχωρίζεται. Μετά από 30 min υπερήχησης (Σχ. 2.1δ) εμφανίζονται για πρώτη φορά κορυφές κάτω από τα 11.2 μm, με το μεγαλύτερο μέρος του πληθυσμού όμως να παραμένει πάνω από αυτό το όριο μεγέθους. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι με βάση την ανάλυση της ερευνητικής μας ομάδας που βασίζεται σε μικροσκοπία SEM [1] κορυφές πυκνότητας πληθυσμού πάνω από περίπου τα 11.2 μm μπορεί να αντιστοιχούν μόνο σε καταστάσεις εμπλοκής.

Οι κορυφές που εμφανίζονται κάτω από αυτό το κατώφλι μπορεί να αντιστοιχούν είτε σε μη συντετμημένους, μεμονωμένους ΝΣΑ, που θα αποτελούσαν μια ιδανική ομοιογενή διασπορά,

είτε σε συσσωματώματα ΝΣΑ πολύ μικρότερου μεγέθους. Βάσει αυτής της θεώρησης μπορεί να ειπωθεί ότι διάρκειες υπερήχων έως 10 min είναι ανεπαρκείς για τη διασπορά των ΝΣΑ. Έτσι γίνεται αντιληπτό ότι η από-συσσωμάτωση για ενέργεια υπερήχησης 5400 J/min απαιτεί τουλάχιστον 30 min υπερήχησης για να ξεκινήσει η απεμπλοκή.

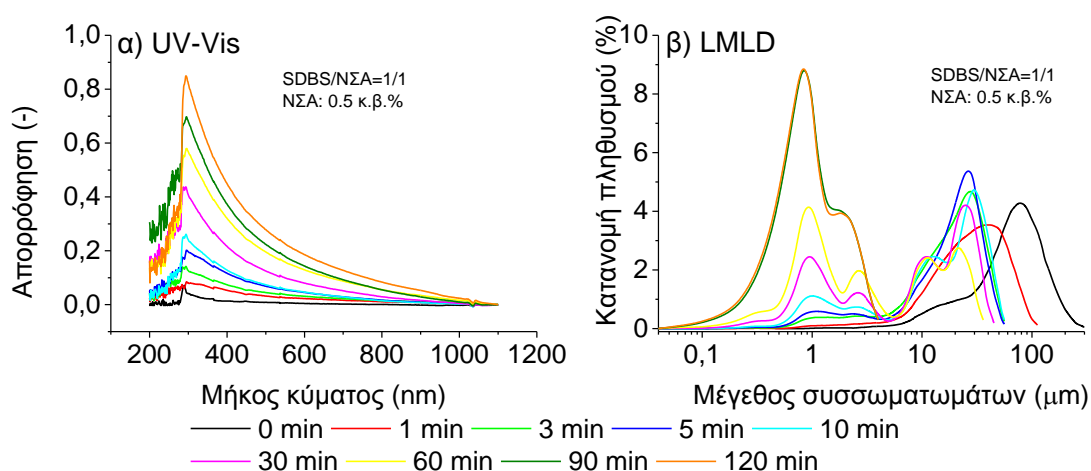


Σχήμα 2.1 Καμπύλες κατανομής μεγέθους συσσωματωμάτων ΝΣΑ για χαμηλή ενέργεια υπερήχησης 5400 J/min αμέσως μετά την υπερήχηση και μετά από ανάπαυση 3 ημερών για επίτευξη θερμοδυναμικής ισορροπίας [1]

Εστιάζοντας στα εξισορροπημένα αιωρήματα (κόκκινες καμπύλες), παρατηρείται ότι οι κορυφές που εμφανίστηκαν προηγουμένως στα 30, εμφανίζονται εδώ και στα δείγματα 1, 5 και 10 λεπτών. Παράλληλα, παρατηρείται ότι όλες οι κατανομές 3 ημερών είναι αρκετά ετερογενείς και πολύ-διάσπαρτες συγκριτικά με αυτές που ελήφθησαν αμέσως μετά την υπερήχηση. Σε κατάσταση ισορροπίας, η κύρια κορυφή μετά από 1 λεπτό υπερήχησης είναι η κορυφή στα 40-50  $\mu\text{m}$ , ενώ εμφανίζονται πληθυσμοί και σε μικρότερα μεγέθη σωματιδίων, ενώ το μόνο δείγμα που μοιάζει να πλησιάζει προς την ευστάθεια είναι αυτό των 30 λεπτών. Τα παραπάνω αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι για την απόκτηση ομοιογενών και διεσπαρμένων αιωρημάτων, είναι απαραίτητη η μετάδοση υψηλότερης ενέργειας υπερήχησης στα αιωρήματα ΝΣΑ και μεγαλύτερες διάρκειες αυτής.

#### 2.4.2. Επίδραση της διάρκειας υπερήχησης

Έχοντας υπόψη τα αποτελέσματα της προηγούμενης παραγράφου, η επόμενη προσπάθεια διασποράς πραγματοποιήθηκε αυξάνοντας την ενέργεια υπερήχησης από 5400 σε 7700 J/min. Για επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων η ποιότητα διασποράς εδώ προσδιορίστηκε και με τη μέθοδο της UV-Vis αλλά και με την LMLD. Στο Σχήμα 2.2α παρουσιάζεται η επίδραση της διάρκειας υπερήχησης στα φάσματα UV-Vis των αιωρημάτων ΝΣΑ με αναλογία SDBS/ΝΣΑ 1/1 και ενέργεια υπερήχησης 7700 J/min. Τα δεδομένα από μη υπερηχημένα διαλύματα (0 min) περιλαμβάνονται επίσης στο γράφημα για σκοπούς σύγκρισης.



Σχήμα 2.2 α) UV-Vis φάσματα και β) καμπύλες κατανομής μεγέθους συσσωματωμάτων υδατικών αιωρημάτων ΝΣΑ 0.5% κ. β. (SDBS/ΝΣΑ = 1/1) και ενέργεια υπερήχησης 7700 J/ min συναρτήσει του χρόνου υπερήχησης [2]

Παρατηρείται ότι όλα τα αιωρήματα παρουσιάζουν χαρακτηριστική κορυφή στο φάσμα UV-Vis σε μήκος κύματος περίπου 300 nm. Ακολούθως, σημειώνεται ότι όσο υψηλότερος είναι ο χρόνος υπερήχησης, τόσο μεγαλύτερη είναι η ένταση της χαρακτηριστικής κορυφής. Αυτά τα αποτελέσματα είναι σύμφωνα με ευρήματα της βιβλιογραφίας που δείχνουν ότι μεμονωμένοι ΝΣΑ εμφανίζουν τη χαρακτηριστική κορυφή τους γύρω στα 260 nm. Δεδομένου ότι η μετρηθείσα απορρόφηση σε συγκεκριμένο μήκος κύματος μπορεί να σχετίζεται με το βαθμό απεμπλοκής των αιωρημάτων [15, 22, 68, 79, 85], η ένταση κορυφής των ληφθέντων φασμάτων μπορεί να συσχετιστεί με το χρόνο υπερήχησης ως εργαλείο παρακολούθησης της διαδικασίας διασποράς. Η απόλυτη τιμή αυτής της κορυφής περιέχει τη συμβολή τόσο από τα φαινόμενα σκέδασης όσο και απορρόφησης.

Η διαδικασία επεξεργασίας με υπερήχους ως γνωστών περιέχει δύο αμοιβαία ανταγωνιστικούς μηχανισμούς, ένας από τους οποίους είναι η αποσυσσωμάτωση των ΝΣΑ και ο άλλος είναι η θραυσματοποίηση μεμονωμένων ΝΣΑ [57, 86]. Με βάση τα δεδομένα απορρόφησης UV-Vis

δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστεί το μέσο μέγεθος συσσωματώματος με αποτέλεσμα να μην μπορεί να εκτιμηθεί αν η παρεχόμενη ενέργεια υπερήχων είναι η βέλτιστη για την αποσυσσωμάτωση του συγκεκριμένου συστήματος.

Όπως προαναφέρθηκε, η ποιότητα διασποράς των αιωρημάτων που εξετάστηκαν αξιολογήθηκε ανεξάρτητα και από την LMLD ακολουθώντας τις πειραματικές και ερμηνευτικές μεθοδολογίες που αναπτύχθηκαν προηγουμένως [1]. Έτσι, οι κατανομές μεγέθους συσσωματωμάτων ΝΣΑ με βάση αυτή τη μεθοδολογία παρέχονται στο Σχήμα 2.2β. Όπως έχει ήδη αναφερθεί προηγουμένως για το συγκεκριμένο σύστημα, η μέση διάμετρος συσσωματωμάτων πάνω από περίπου τα 11.2 μm μπορεί να αντιστοιχεί μόνο σε εμπλεγμένες καταστάσεις, ενώ διαμέτροι κάτω από το όριο αυτό μπορεί να αντιστοιχούν είτε σε μη συντεταγμένους μεμονωμένους ΝΣΑ είτε σε συσσωματώματα αρκετά συντεταγμένων σωλήνων [1]. Με βάση το Σχήμα 2.2β, φαίνεται ότι τα αιωρήματα χωρίς υπερήχηση παρουσιάζουν χαρακτηριστική κορυφή περίπου στα 80 μm, η οποία μετατοπίζεται στα 30 μm μετά από μόλις 5 min υπερήχησης. Η χαρακτηριστική κορυφή κάτω από το όριο των 11.2 μm εμφανίζεται για πρώτη φορά μετά από 10 min υπερήχων, ενώ η περαιτέρω επεξεργασία με υπερήχους οδηγεί στην εμφάνιση επιπρόσθετων κορυφών στα 0.3, 0.9 και 2.5 μm. Μία ακόμη σημαντική παρατήρηση είναι ότι οι καμπύλες κατανομής μεγέθους αλλάζουν σημαντικά με τον χρόνο υπερήχησης για χρόνους μέχρι 60 min, ενώ για υπερήχηση 90 και 120 min οι κατανομές είναι σχεδόν ταυτόσημες.

Για την περαιτέρω ανάλυση της διεργασίας διασποράς, η ένταση κορυφής που ελήφθη χρησιμοποιώντας τη μεθοδολογία UV-Vis και η μέση διάμετρος συσσωματώματος ( $D_{mean}$ ) με βάση την ανάλυση LMLD παρουσιάζονται συνδυαστικά στο Σχήμα 2.3, υπό ταυτόσημες πειραματικές συνθήκες. Οι δείκτες PDI των αντίστοιχων αιωρημάτων παρέχονται στον Πίνακα 2.1.

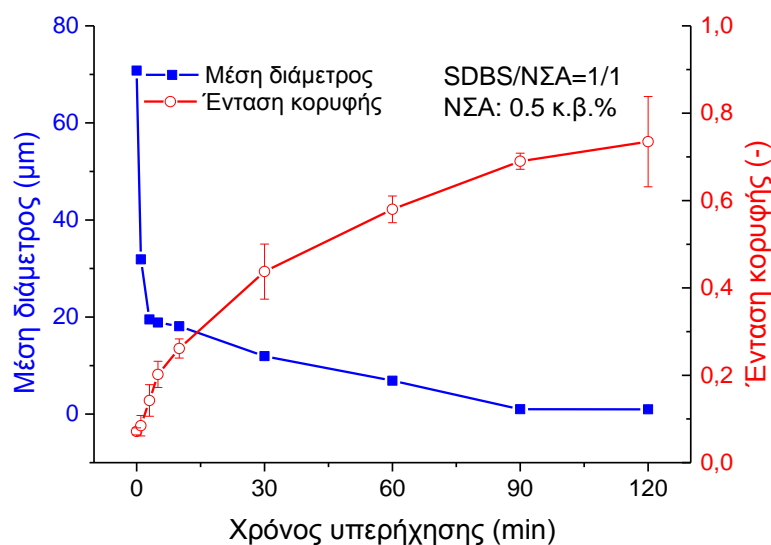
Το Σχήμα 2.3 δείχνει πολύ καλό συσχετισμό μεταξύ των αποτελεσμάτων από τις δύο ανεξάρτητες μεθόδους χαρακτηρισμού. Κατά τη διάρκεια των πρώτων χρόνων υπερήχησης (1-10 min), παρατηρείται μια ταχεία μείωση της μέσης διαμέτρου συσσωματωμάτων η οποία αντιστοιχεί σε μια απότομη αύξηση της έντασης κορυφής UV-Vis. Έτσι, και οι δύο μεθοδολογίες υποδηλώνουν ότι σε αυτό το στάδιο της διαδικασίας υπερηχητικής επεξεργασίας, το κυρίαρχο φαινόμενο είναι η από-συσσωμάτωση των ΝΣΑ, οδηγώντας σε μικρότερα μεγέθη και βελτιώνοντας την απορρόφηση των μετρούμενων δειγμάτων, ενώ επικρατεί εξασθένηση φωτός λόγω σκέδασης.



Πίνακας 2.1 Δείκτες πολυδιασποράς (PDI) υδατικών αιωρημάτων ΝΣΑ 0.5 % κ.β. με ενέργεια υπερήχησης 7700 J min (SDBS/ΝΣΑ = 1/1) ως συνάρτηση του χρόνου υπερήχησης

Χρόνος υπερήχησης (min)	SDBS/ΝΣΑ	PDI
0	1/1	1.05
1	1/1	0.69
3	1/1	0.47
5	1/1	0.49
10	1/1	0.51
30	1/1	0.69
60	1/1	1.25
90	1/1	0.53
120	1/1	0.56

Σε ενδιάμεσες διάρκειες υπερήχων (30-90 min) παρατηρείται μία σχεδόν γραμμική σχέση μεταξύ της απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας και του μέσου μεγέθους συσσωματωμάτων. Το μέσο μέγεθος συσσωματώματος πέφτει κάτω από 11.2 μm ενώ οι τιμές PDI (Πίνακας 2.1) κυμαίνονται μεταξύ 1.25 (60 min) και 0.53 (90 min). Αυτό σημαίνει ότι η απεμπλοκή προχωρά και τα αιωρήματα οδεύουν προς μονο-διασπορά.



Σχήμα 2. 3 Μέση διάμετρος συσσωματωμάτων ( $D_{mean}$ ) και η ένταση κορυφής UV-Vis των υδατικών αιωρημάτων ΝΣΑ 0.5% κ.β. με ενέργεια υπερήχησης 7700 J/min ως συνάρτηση του χρόνου υπερήχησης (SDBS/ΝΣΑ = 1/1) [2]

Σε υψηλότερες δόσεις υπερήχων (120 min) η ένταση κορυφής αυξάνεται, ενώ οι τιμές  $D_{mean}$  φτάνουν σε μια τιμή πλατό περίπου 1 μm. Εξετάζοντας τις τιμές PDI των αιωρημάτων, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι λαμβάνεται μια αποδεκτή τιμή 0.5 μετά από 90 min υπερήχων, μια τιμή η οποία δεν μεταβάλλεται σημαντικά με περαιτέρω μετάδοση ενέργειας στο αιώρημα. Έτσι, η επιπλέον ποσότητα ενέργειας που παρέχεται με υπερήχηση στο σύστημα μετά από 120

min μπορεί μόνο να προκαλέσει θραύση των σωλήνων και να ξεπεράσει την ένταση της κορυφής και το  $D_{\text{mean}}$  του εναιωρήματος. Συγκρίνοντας την LMLD με το UV-Vis, μπορεί να υποστηριχθεί ότι η πρώτη είναι πιο ποσοτική και παρέχει πληροφορίες για το μέσο μέγεθος των συσσωματωμάτων, ενώ η δεύτερη είναι περισσότερο ποιοτική και παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη διαδικασία απεμπλοκής.

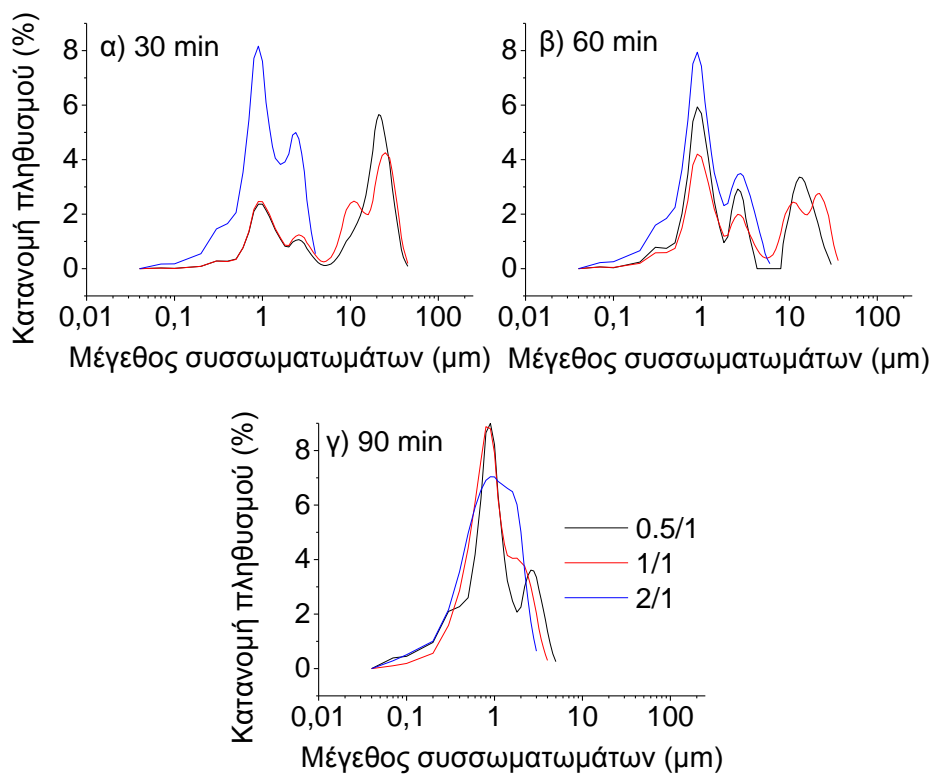
Ωστόσο, και οι δύο μέθοδοι είναι αποτελεσματικές στην παρακολούθηση της διαδικασίας υπερήχων και στη σύλληψη των διαφορετικών σταδίων. Επομένως, επικυρώνεται ανεξάρτητα το συμπέρασμα ότι ένας ρυθμός ενεργειακής πυκνότητας 7.7 J/min ml που εφαρμόζεται για μια διάρκεια 90 λεπτών, είναι επαρκής για την επίτευξη ομοιογενούς κατανομής των ΝΣΑ στα αιωρούμενα εναιωρήματα.

#### 2.4.3. Επίδραση της αναλογίας SDBS/ΝΣΑ

Ένας άλλος βασικός παράγοντας για την επίτευξη ομοιογενών και χρονικά σταθερών αιωρημάτων ΝΣΑ είναι η αναλογία επιφανειοδραστικής ουσίας προς ΝΣΑ. Η συγκέντρωση της επιφανειοδραστικής ουσίας στο αιώρημα είναι μια κρίσιμη παράμετρος επειδή μικρές ποσότητες μέσου διασποράς δεν θα καλύψουν αποτελεσματικά και θα διαχωρίσουν τους νανοσωλήνες ενώ οι υπερβολικές ποσότητες θα οδηγήσουν στο σχηματισμό πλεοναζόντων μικκυλίων επιφανειοδραστικής ουσίας στο κύριο διάλυμα. Είναι επομένως επιτακτική η διατήρηση του λόγου όσο το δυνατόν χαμηλότερου προκειμένου να μεγιστοποιηθεί η ικανότητα διασποράς ενώ ελαχιστοποιούνται οι πιθανές παρενέργειες που μπορεί να προκαλέσει η περίσσεια επιφανειοδραστικής ουσίας στη μήτρα [11, 87]. Δεδομένου ότι η διάρκεια της υπερήχησης μπορεί να δράσει συμπληρωματικά προς την αναλογία επιφανειοδραστικής ουσίας προς ΝΣΑ, υπό την έννοια ότι οι μεγαλύτερες διάρκειες μπορεί να διευκολύνουν τη διασπορά σε χαμηλότερες αναλογίες, μια έρευνα του αποτελέσματος της μεταβαλλόμενης αναλογίας SDBS/ΝΣΑ στην ποιότητα διασποράς φαίνεται ιδιαίτερα σημαντική. Τρεις διαφορετικοί λόγοι μελετήθηκαν, δηλαδή 0.5 /1, 1/1 και 2/1. Η κατανομή μεγέθους συσσωματωμάτων ΝΣΑ αιωρημάτων 0.5% κ.β. ΝΣΑ (SDBS/ΝΣΑ = 1/1) για τις αναλογίες που προαναφέρθηκαν παρουσιάζεται για α) 30, β) 60 και γ) 90 min υπερήχησης.

Από το Σχήμα 2.4α παρατηρείται ότι στα 30 min υπερήχησης, οι αναλογίες SDBS/ΝΣΑ 0.5/1 και 1/1 παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά στην κατανομή πληθυσμού των συσσωματωμάτων, παρέχοντας μη ικανοποιητικά αποτελέσματα διασποράς αφού το σημαντικότερο κλάσμα του πληθυσμού βρίσκεται άνω του ορίου απεμπλοκής. Ο διπλασιασμός της ποσότητας του SDBS από αυτή των ΝΣΑ έχει εντυπωσιακά αποτελέσματα στην ποιότητα διασποράς, όπου παρατηρείται πλήρης απουσία εμπλεγμένων καταστάσεων.

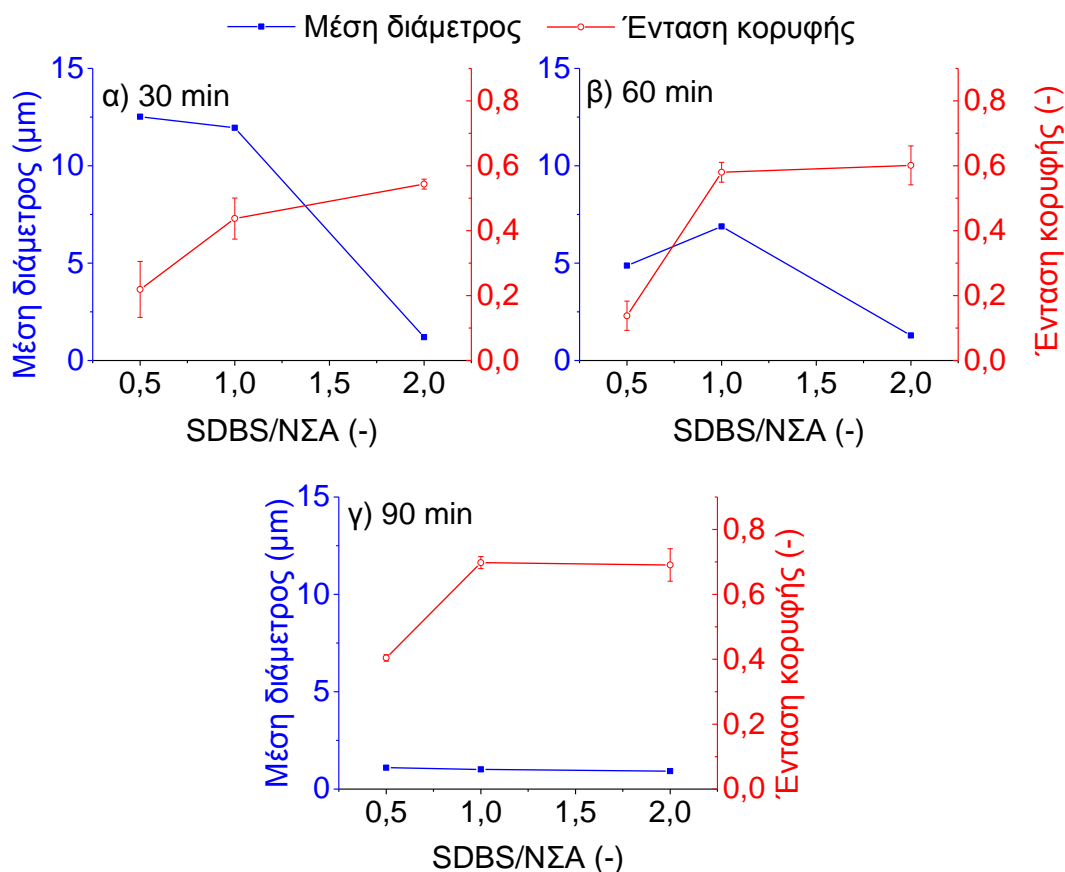
Αυξάνοντας το χρόνο υπερήχησης στα 60 min (Σχ. 2.4β) είναι φανερό πως υπάρχει βελτίωση για τις μικρότερες αναλογίες αφού υπάρχει μεγάλη μετακίνηση πληθυσμού σε μικρότερα μεγέθη, κάτω από το όριο απεμπλοκής, με ένα μεγάλο κλάσμα πληθυσμού όμως να παραμένει σε κατάσταση εμπλοκής.



Σχήμα 2. 4 Κατανομή μεγέθους συσσωματωμάτων ΝΣΑ αιωρημάτων 0.5% κ.β. ΝΣΑ (SDBS/ΝΣΑ = 1/1) για αναλογίες SDBS/ΝΣΑ 0.5/1, 1/1 και 2 /1 για α)30, β) 60 και γ)90 min υπερήχησης [1]

Στα 90 min υπερήχησης είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι οι αναλογίες SDBS/ΝΣΑ τόσο χαμηλές όσο 0.5 επαρκούν για πλήρη απεμπλοκή των ΝΣΑ παρουσιάζοντας πλήρη μετατόπιση του πληθυσμού σε μεγέθη κάτω των 10 μm. Παράλληλα, η συμπεριφορά που παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.4 υποδεικνύει ότι η θέση των κορυφών στις καταστάσεις επιτρεπόμενου μεγέθους εμφανίζεται αμετάβλητη με την αλλαγή στη συγκέντρωση της επιφανειοδραστικής ουσίας. Αυτό δείχνει ότι οι κορυφές κάτω από το όριο δεν εξαρτώνται από την ποσότητα του βοηθητικού μέσου διασποράς. Μια τέτοια κατάσταση μπορεί να ικανοποιηθεί μόνο από μεμονωμένους σωλήνες και όχι από συσσωματώματα σωλήνων που έχουν βραχυνθεί. Αν οι κορυφές αυτές αντιστοιχούσαν σε εμπλοκές μικρότερων νανοσωλήνων, θα είχαν διασπαστεί στα μικρότερα συστατικά τους με αυξανόμενη περιεκτικότητα του SDBS.

Τα αντίστοιχα δεδομένα έντασης κορυφής (UV-Vis) και  $D_{mean}$  (LMLD) συγκρίνονται στο Σχήμα 2.5 για διάρκειες υπερήχων 30, 60 και 90 λεπτών.



Σχήμα 2. 5 Μέση διάμετρος συσσωματωμάτων ( $D_{mean}$ ) και ένταση κορυφής UV-Vis υδατικών αιωρημάτων ΝΣΑ 0.5% κ. β. μετά από α) 30 β) 60 και γ) 90 min υπερήχησης ως συνάρτηση του λόγου SDBS/ΝΣΑ [2]

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 2.5α, η ένταση της κορυφής αυξάνεται κατά 100% όταν ο λόγος SDBS/ΝΣΑ αυξάνεται από 0.5 σε 1, ενώ η περαιτέρω αύξηση της αναλογίας σε 2 οδηγεί σε μια επιπλέον αύξηση της έντασης κορυφής μόνο κατά 25%, για διάρκεια υπερήχησης 30 min. Ταυτόχρονα, παρατηρείται μικρή μείωση της τάξης του 5%, στο  $D_{mean}$  των αντίστοιχων αιωρημάτων, σε σχέση με την αρχική αύξηση της αναλογίας SDBS/CNT από 0.5 σε 1, ενώ μια αναλογία SDBS/CNT 2 οδηγεί σε μείωση κατά δέκα φορές στο  $D_{mean}$ . Με βάση τις τιμές PDI των αιωρημάτων (Πίνακας 2.2), παρατηρείται ότι ένας λόγος SDBS/CNT 2/1 καταλήγει σε μονο-διάσπαρτα δείγματα, ενώ οι χαμηλές αναλογίες σχετίζονται με συνθήκες πολύ-διασποράς. Συμπεραίνεται ότι αμφότερες οι μεθοδολογίες καταφέρνουν να υποδείξουν αποτελεσματικά τον σημαντικό ρόλο του λόγου SDBS/ΝΣΑ στην ποιότητα διασποράς και ότι, για τις διάρκειες υπερήχων τόσο χαμηλές όσο τα 30 min, η χρήση μεγάλων ποσοτήτων επιφανειοδραστικών είναι απαραίτητη για την επίτευξη ομοιογενών μονο-διάσπαρτων αιωρημάτων.

Το Σχήμα 2.5β απεικονίζει την μεταβολή της έντασης κορυφής UV-Vis και του μέσου μεγέθους συσσωματωμάτων ως συνάρτηση του λόγου SDBS/ΝΣΑ μετά από 60 min υπερήχων.

Μία σημαντική αύξηση στην ένταση κορυφής επιτυγχάνεται με την αύξηση της αναλογίας SDBS/ΝΣΑ από 0.5 σε 1 ενώ η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης επιφανειοδραστικής ουσίας πάλι δεν βελτιώνει σημαντικά την ένταση της κορυφής. Μία ενδιαφέρουσα αύξηση στο  $D_{\text{mean}}$  παρατηρείται σε αναλογία 1, όπου μειώνεται σημαντικά σε μια αντίστοιχη αναλογία 2. Με την παρατήρηση των δεδομένων PDI, διαπιστώνεται ότι όλα τα αιωρήματα είναι πολυδιάσπαρτα μετά από 60 min υπερήχων. Μετά από 90 min υπερήχων, λαμβάνεται παράλληλη μετατόπιση της έντασης κορυφής προς υψηλότερες τιμές, ενώ το  $D_{\text{mean}}$  παραμένει αμετάβλητο σε σχέση με τη σχετική συγκέντρωση επιφανειοδραστικού (Σχ. 2.5γ). Με βάση τα δεδομένα της πολύ-διασποράς, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι οι χαμηλές συγκεντρώσεις SDBS καταλήγουν σε πολύ-διάσπαρτα δείγματα ενώ οι ενδιάμεσες και υψηλές συγκεντρώσεις οδηγούν σε μονο- διασπορά με το ίδιο μέσο μέγεθος συσσωματώματος. Συγκρίνοντας τις τεχνικές UV-Vis και LMLD, παρατηρείται ότι το σήμα UV-Vis παρουσιάζει υψηλότερη ευαισθησία στο λόγο SDBS/ΝΣΑ από ότι το  $D_{\text{mean}}$ . Για παράδειγμα, το  $D_{\text{mean}}$  δεν αλλάζει με τη συγκέντρωση επιφανειοδραστικού όταν η παρεχόμενη ενέργεια είναι υψηλή (90 min υπερήχων) ενώ για τις ίδιες συνθήκες η ένταση κορυφής πράγματι ποικίλει.

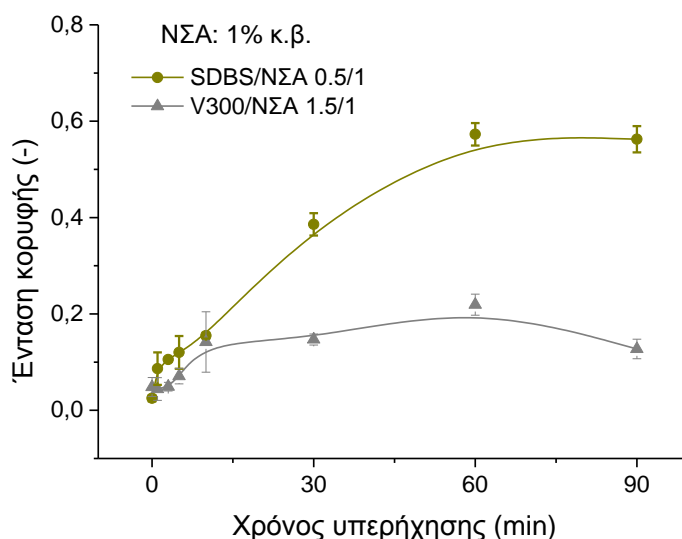
Πίνακας 2.2 Δείκτες πολυδιασποράς (PDI) υδατικών αιωρημάτων ΝΣΑ 0.5% κ. β. μετά από 30, 60 και 90 min υπερήχησης, ως συνάρτηση του λόγου SDBS/ΝΣΑ

Χρόνος υπερήχησης (min)	SDBS/ΝΣΑ	PDI
30	0.5/1	0.63
30	1/1	0.69
30	2/1	0.33
60	0.5/1	1.73
60	1/1	1.25
60	2/1	0.84
90	0.5/1	0.74
90	1/1	0.53
90	2/1	0.25

Οι ίδιες παρεκκλίσεις παρατηρούνται επίσης στις τιμές PDI υποδηλώνοντας ότι η ένταση κορυφής UV-Vis είναι ουσιαστικά μια πρακτική συνέλιξη διπλής πληροφορίας, δηλ. του  $D_{\text{mean}}$  και του PDI, που παρέχονται από τη μεθοδολογία LMLD. Με βάση τη συμπεριφορά που απεικονίζεται στα Σχήματα 2.4 και 2.5, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι οι χαμηλές συγκεντρώσεις SDBS απαιτούν τουλάχιστον 90 min υπερήχων για την παροχή ομογενών εναιωρημάτων, ενώ αποδεκτά αποτελέσματα μπορούν επίσης να ληφθούν μόνο μετά από 30 min υπερήχων σε υψηλές συγκεντρώσεις SDBS.

#### 2.4.4. Επίδραση του μέσου διασποράς

Για να συγκριθούν οι ιδιότητες διασποράς που επιτυγχάνονται με παράγοντες διασποράς που βασίζονται σε επιφανειοδραστικές ουσίες και υπερ-πλαστικοποιητές, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις UV-Vis με τις βέλτιστες παραμέτρους υπερήχων που καθορίστηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, δηλ. 7.7 J/min ml και διάρκεια έως 90 min και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.6.



Σχήμα 2. 6 Ένταση κορυφής UV-Vis 1% κ.β. υδατικών αιωρημάτων ΝΣΑ ως συνάρτηση του μέσου διασποράς (SDBS έναντι V300) και της διάρκειας υπερήχησης [2]

Όπως προαναφέρθηκε, η επιλογή του μέσου διασποράς για εφαρμογές σε τιμμενοειδή υλικά είναι ένα δύσκολο έργο, δεδομένου ότι τα αιωρήματα με βάση επιφανειοδραστικές ουσίες συνδέονται με παρενέργειες στις φυσικές ιδιότητες της πάστας τιμμένου ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις επιφανειοδραστικού μέσου, ενώ οι πλαστικοποιητές/υπερ-πλαστικοποιητές εμφανίζουν περιορισμένη ποιότητα διασποράς και μπορεί να καταλήξουν σε φθορά των φυσικών ιδιοτήτων σε υψηλές συγκεντρώσεις (πάνω από περίπου 2% κ.β. τιμμένου). Συνεπώς, οι συνθήκες που τίθενται για αυτή τη σύγκριση είναι: i) ελάχιστη περιεκτικότητα SDBS για επαρκή διασπορά και ii) μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση υπερ-πλαστικοποιητή που καθορίζεται από τις προδιαγραφές του κατασκευαστή. Για το σκοπό αυτό, τα αιωρήματα με χαμηλή συγκέντρωση SDBS (SDBS/NΣΑ = 0.5) συγκρίνονται με αιωρήματα V300 υψηλότερης συγκέντρωσης (V300/NΣΑ = 1.5). Από το Σχήμα 2.6 παρατηρείται ότι οι σύντομες διάρκειες υπερήχων (έως 10 min) έχουν ως αποτέλεσμα πολύ χαμηλές τιμές έντασης κορυφής για αμφότερους τους παράγοντες διασποράς. Αυτό σημαίνει ότι, ανεξάρτητα από τον

χρησιμοποιούμενο παράγοντα, τα 10 min υπερήχων είναι ανεπαρκή για αποτελεσματική διασπορά των υπό έρευνα αιωρημάτων.

Μια σημαντική διαφορά στην απόδοση διασποράς των δύο παραγόντων παρατηρείται μετά από 30 min υπερήχησης, όπου τα αιωρήματα με βάση το SDBS εμφανίζουν περίπου 160% υψηλότερες τιμές έντασης κορυφής από αυτές που βασίζονται στο V300. Καθώς η υπερήχηση προχωράει η ένταση κορυφής αυξάνεται πολύ πιο απότομα σε διαλύματα υποβοηθούμενα από SDBS, σε σύγκριση με το V300.

Τα εναιωρήματα του V300 φαίνονται να επιτυγχάνουν πολύ χαμηλές τιμές έντασης κορυφής καθ' όλη τη διαδικασία επεξεργασίας με υπερήχους. Μία διάρκεια επεξεργασίας με υπερήχους 90 λεπτών έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της έντασης κορυφής του αιωρήματος, η οποία πιθανότατα σχετίζεται με την αποικοδόμηση του υπερ-πλαστικοποιητή σε τέτοιες παρατεταμένες διάρκειες υπερήχων.

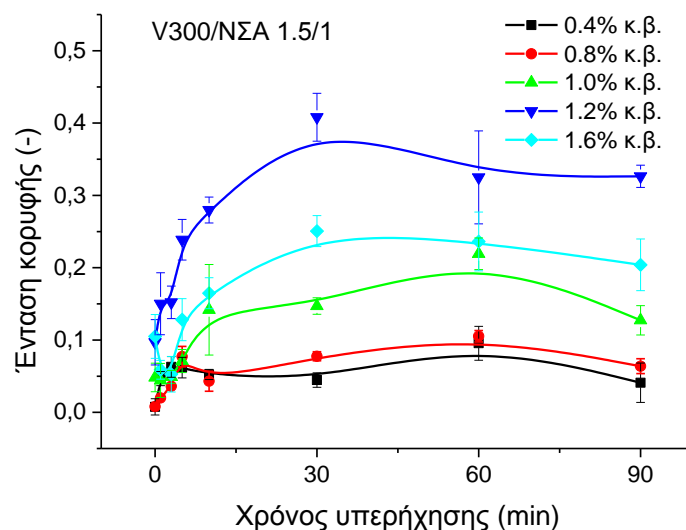
Έτσι μπορεί να προταθεί ότι το V300 έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μεγάλων συσσωματωμάτων και η προέλευση της έντασης κορυφής πιθανότατα οφείλεται στη διασπορά των συσσωματωμάτων ΝΣΑ παρά στην απορρόφηση μεμονωμένων ΝΣΑ. Αυτά τα ευρήματα είναι σε πλήρη συμφωνία με τις αναφορές της βιβλιογραφίας ότι οι πλαστικοποιητές παρουσιάζουν πολύ χαμηλή απόδοση ως παράγοντες διασποράς ακόμη και σε συγκεντρώσεις τρεις φορές υψηλότερες από τις επιφανειοδραστικές ουσίες [54].

Η ικανότητα διασποράς του υπερ-πλαστικοποιητή V300, διερευνήθηκε περαιτέρω ως συνάρτηση της περιεκτικότητας ΝΣΑ που κυμαινόταν μεταξύ 0.4-1.6% κ.β. Τα σχετικά αποτελέσματα για μια σταθερή αναλογία V300/ΝΣΑ της τάξης του 1.5/1 εμφανίζονται στο Σχήμα 2.7. Σε συμφωνία με τη συμπεριφορά που απεικονίζεται στο Σχήμα 2.6, τα καλύτερα αποτελέσματα ελήφθησαν μετά από ενδιάμεσες υπερηχητικές διάρκειες (30-60 min) ενώ υψηλότερες διάρκειες οδήγησαν σε μικρές μειώσεις στις τιμές έντασης κορυφής. Παρατηρήθηκε περαιτέρω ότι μία αύξηση στην περιεκτικότητα ΝΣΑ έως 1.2% κ. β. είχε ως αποτέλεσμα υψηλότερες τιμές έντασης κορυφής οι οποίες παρουσίασαν επιδείνωση σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ΝΣΑ, ένα εύρημα που παρατηρήθηκε σταθερά για όλες τις διάρκειες υπερήχων.

Σύμφωνα με το νόμο των Beer-Lambert [11] σε ένα ιδανικό αιώρημα η απορρόφηση ενός δείγματος μπορεί να σχετίζεται με τη μοριακή συγκέντρωσή του και το μήκος διαδρομής μέσω του συντελεστή γραμμικής απόσβεσης. Με βάση το Σχήμα 2.7 μπορεί να παρατηρηθεί ότι η ένταση κορυφής των μετρούμενων αιωρημάτων δεν σχετίζεται γραμμικά με τη συγκέντρωση της μάζας σε οποιοδήποτε χρόνο υπερήχων. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι ο

σχηματισμός συσσωματωμάτων μειώνει τη συνεισφορά απορρόφησης στην ένταση κορυφής των αιωρημάτων, ενώ επικρατεί η σκέδαση Mie.

Σε αντίθεση με την περίπτωση της σκέδασης Rayleigh, όπου το φως διαχέεται προς όλες τις κατευθύνσεις, με τη σκέδαση Mie, η διάχυση του φωτός είναι πολύ πιο βαθιά στο φως προσπίπτουσας κατεύθυνσης (εμπρόσθια σκέδαση) από ότι στο αντίθετο (πίσω διάσπαση).



Σχήμα 2. 7 Επίδραση της περιεκτικότητας ΝΣΑ στην ένταση κορυφής UV-Vis υδατικών αιωρημάτων με υποβοηθούμενα με V300 κατά τη διάρκεια υπερήχησης [2]

Επιπλέον, η σκέδαση Mie με μεγαλύτερα σωματίδια παρέχει ένα στενότερο μοτίβο από τη σκέδαση μικρότερων [58], με αποτέλεσμα να μειώνεται η εξασθένιση του φωτός στον ανιχνευτή. Αυτό το γεγονός μπορεί να εξηγηθεί γιατί η ένταση κορυφής πέφτει στα 1.6% κ.β. αιωρήματα ΝΣΑ με βάση το V300, όπου η συγκέντρωση των ΝΣΑ μπορεί να είναι υπερβολικά υψηλή για τον συγκεκριμένο μέσο διασποράς, για να ξεπεράσει τις ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των σωλήνων, οδηγώντας έτσι σε μεγαλύτερα συσσωματώματα.

Με βάση τις τιμές έντασης κορυφής UV-Vis, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι ένας λόγος V300/ΝΣΑ 1.5/1 δεν είναι επαρκής για να διαχωρίσει αποτελεσματικά τα συσσωματώματα στα αιωρήματα και οδηγεί σε χαμηλή ποιότητα διασποράς. Συνεπώς, συνιστάται προσεκτική επιλογή του τύπου του μέσου διασποράς και η σχετική αναλογία του προς τους ΝΣΑ, όταν αναζητείται η αντικατάσταση των μέσων διασποράς με βάση τις επιφανειοδραστικές ουσίες.

## 2.5 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάστηκε η ποιότητα διασποράς αιωρημάτων ΝΣΑ ως συνάρτηση της διάρκειας της υπερήχησης και της σχετικής συγκέντρωσης επιφανειοδραστικής ουσίας μέσω φασματοσκοπίας UV-Vis και περιθλασιμετρίας υγρής κατάστασης με χρήση λέιζερ



LMLD. Αξιολογήθηκε υπό ταυτόσημες πειραματικές συνθήκες η διασπορά που επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας μια επιφανειοδραστική ουσία (SDBS) και έναν υπερ-πλαστικοποιητή (V300). Βάσει των αποτελεσμάτων που προέκυψαν, μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η φασματοσκοπία UV-Vis και η LMLD είναι αμφότερες αποτελεσματικές μέθοδοι για την παρακολούθηση της διαδικασίας υπερήχησης και την καταγραφή των διαφόρων σταδίων της.
- Η ένταση κορυφής UV-Vis είναι μια πολυδύναμη συνέλιξη της διπλής πληροφορίας που παρέχεται από την LMLD, δηλαδή το μέσο μέγεθος συσσωματώματος και τα χαρακτηριστικά πολύ-διασποράς του αιωρήματος.
- Για τα υποβοηθούμενα από SDBS αιωρήματα, ένας ρυθμός ενεργειακής πυκνότητας 7.7 J/min ml, εφαρμόσιμος για διάρκεια 90 λεπτών είναι επαρκής για ομοιογενή κατανομή του αιωρήματος.
- Οι χαμηλές συγκεντρώσεις SDBS απαιτούν τουλάχιστον 90 min υπερήχησης για επίτευξη ομοιογενών αιωρημάτων, ενώ αποδεκτά αποτελέσματα μπορούν να ληφθούν ακόμη και μετά από μόνο 30 min υπερήχων με την προϋπόθεση ότι η συγκέντρωση SDBS είναι αρκετά υψηλή.
- Σε σύγκριση με την επιφανειοδραστική ουσία SDBS, ο υπερ-πλαστικοποιητής, προσφέρει χαμηλότερη ποιότητα διασποράς και δεν μπορεί να αποσυσσωματώσει επαρκώς τους πεπλεγμένους ΝΣΑ στα αιωρήματα ακόμα και όταν χρησιμοποιείται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις.

## 2.6 Βιβλιογραφία κεφαλαίου

1. Dassios, K.G., et al., *Optimization of sonication parameters for homogeneous surfactant-assisted dispersion of multiwalled carbon nanotubes in aqueous solutions*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(13): p. 7506-7516.
2. Alafogianni, P., et al., *On the efficiency of UV-vis spectroscopy in assessing the dispersion quality in sonicated aqueous suspensions of carbon nanotubes*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016. **495**: p. 118-124.
3. Zou, B., et al., *Effect of ultrasonication energy on engineering properties of carbon nanotube reinforced cement pastes*. Carbon, 2015. **85**: p. 212-220.
4. Saez de Ibarra, Y., et al., *Atomic force microscopy and nanoindentation of cement pastes with nanotube dispersions*. Physica Status solidi (a), 2006. **203**(6): p. 1076-1081.
5. Cwirzen, A., K. Habermehl-Cwirzen, and V. Penttala, *Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites*. Advances in cement research, 2008. **20**(2): p. 65-73.
6. del Carmen Camacho, M., et al., *Mechanical properties and durability of CNT cement composites*. Materials, 2014. **7**(3): p. 1640-1651.

7. Xu, S., J. Liu, and Q. Li, *Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement paste*. Construction and Building Materials, 2015. **76**: p. 16-23.
8. Wang, B.-M., et al., *Preparation and durability of cement-based composites doped with multi-walled carbon nanotubes*. Nanoscience and Nanotechnology Letters, 2015. **7**(5): p. 411-416.
9. Lu, L., D. Ouyang, and W. Xu, *Mechanical properties and durability of ultra high strength concrete incorporating multi-walled carbon nanotubes*. Materials, 2016. **9**(6): p. 419.
10. Bharj, J., et al., *Role of dispersion of multiwalled carbon Nanotubes on compressive strength of cement paste*. World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Mathematical, Computational, Physical, Electrical and Computer Engineering, 2014. **8**(2): p. 340-343.
11. Sobolkina, A., et al., *Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix*. Cement and Concrete Composites, 2012. **34**(10): p. 1104-1113.
12. Al-Dahawi, A., et al., *Electrical percolation threshold of cementitious composites possessing self-sensing functionality incorporating different carbon-based materials*. Smart Materials and Structures, 2016. **25**(10): p. 105005.
13. Dalla, P.T., et al., *Carbon nanotubes and nanofibers as strain and damage sensors for smart cement*. Materials Today Communications, 2016. **8**: p. 196-204.
14. Singh, A.P., et al., *Multiwalled carbon nanotube/cement composites with exceptional electromagnetic interference shielding properties*. Carbon, 2013. **56**: p. 86-96.
15. Grossiord, N., et al., *Time-dependent study of the exfoliation process of carbon nanotubes in aqueous dispersions by using UV-Visible spectroscopy*. Analytical chemistry, 2005. **77**(16): p. 5135-5139.
16. Ubertini, F., et al., *Natural frequencies identification of a reinforced concrete beam using carbon nanotube cement-based sensors*. Engineering structures, 2014. **60**: p. 265-275.
17. Materazzi, A.L., F. Ubertini, and A. D'Alessandro, *Carbon nanotube cement-based transducers for dynamic sensing of strain*. Cement and Concrete Composites, 2013. **37**: p. 2-11.
18. Hielscher, T., *Ultrasonic production of nano-size dispersions and emulsions*. arXiv preprint arXiv:0708.1831, 2007.
19. Li, G.Y., P.M. Wang, and X. Zhao, *Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites*. Cement and Concrete Composites, 2007. **29**(5): p. 377-382.
20. Tyson, B.M., et al., *Carbon nanotubes and carbon nanofibers for enhancing the mechanical properties of nanocomposite cementitious materials*. Journal of Materials in Civil Engineering, 2011. **23**(7): p. 1028-1035.
21. Strano, M.S., et al., *The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion of single-walled carbon nanotubes*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2003. **3**(1-2): p. 81-86.
22. Yu, J., et al., *Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution*. Carbon, 2007. **45**(3): p. 618-623.
23. Chen, S.J., et al., *Predicting the influence of ultrasonication energy on the reinforcing efficiency of carbon nanotubes*. Carbon, 2014. **77**: p. 1-10.
24. Hilding, J., et al., *Dispersion of carbon nanotubes in liquids*. Journal of dispersion science and technology, 2003. **24**(1): p. 1-41.
25. Duan, W.H., Q. Wang, and F. Collins, *Dispersion of carbon nanotubes with SDS surfactants: a study from a binding energy perspective*. Chemical Science, 2011. **2**(7): p. 1407-1413.

26. Frømyr, T.R., F.K. Hansen, and T. Olsen, *The optimum dispersion of carbon nanotubes for epoxy nanocomposites: evolution of the particle size distribution by ultrasonic treatment*. Journal of Nanotechnology, 2012. **2012**.
27. Inam, F., et al., *Effect of carbon nanotube lengths on the mechanical properties of epoxy resin: An experimental study*. Journal of Composite Materials, 2013. **47**(19): p. 2321-2330.
28. Liew, K., M. Kai, and L. Zhang, *Carbon nanotube reinforced cementitious composites: An overview*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016. **91**: p. 301-323.
29. Szeleifer, I. and R. Yerushalmi-Rozen, *Polymers and carbon nanotubes—dimensionality, interactions and nanotechnology*. Polymer, 2005. **46**(19): p. 7803-7818.
30. Parveen, S., et al., *Microstructure and mechanical properties of carbon nanotube reinforced cementitious composites developed using a novel dispersion technique*. Cement and Concrete Research, 2015. **73**: p. 215-227.
31. Li, G.Y., P.M. Wang, and X. Zhao, *Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes*. Carbon, 2005. **43**(6): p. 1239-1245.
32. Eitan, A., et al., *Surface modification of multiwalled carbon nanotubes: toward the tailoring of the interface in polymer composites*. Chemistry of Materials, 2003. **15**(16): p. 3198-3201.
33. Gojny, F.H., et al., *Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy-composites*. Chemical physics letters, 2003. **370**(5-6): p. 820-824.
34. Datsyuk, V., et al., *Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes*. Carbon, 2008. **46**(6): p. 833-840.
35. Han, B., X. Yu, and J. Ou, *Multifunctional and smart carbon nanotube reinforced cement-based materials*, in *Nanotechnology in civil infrastructure*. 2011, Springer. p. 1-47.
36. Cwirzen, A., et al., *CHH cement composite*, in *Nanotechnology in construction 3*. 2009, Springer. p. 181-185.
37. Dunens, O.M., K.J. MacKenzie, and A.T. Harris, *Synthesis of multiwalled carbon nanotubes on fly ash derived catalysts*. Environmental science & technology, 2009. **43**(20): p. 7889-7894.
38. Ludvig, P., et al., *Using converter dust to produce low cost cementitious composites by in situ carbon nanotube and nanofiber synthesis*. Materials, 2011. **4**(3): p. 575-584.
39. Nasibulin, A.G., et al., *A novel approach to composite preparation by direct synthesis of carbon nanomaterial on matrix or filler particles*. Acta materialia, 2013. **61**(6): p. 1862-1871.
40. Chen, J., et al., *Solution properties of single-walled carbon nanotubes*. Science, 1998. **282**(5386): p. 95-98.
41. Boul, P., et al., *Reversible sidewall functionalization of buckytubes*. Chemical Physics Letters, 1999. **310**(3-4): p. 367-372.
42. Monthieux, M., et al., *Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation*. Carbon, 2001. **39**(8): p. 1251-1272.
43. Chen, J., et al., *Dissolution of full-length single-walled carbon nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(13): p. 2525-2528.
44. Mc Carthy, B., et al., *Microscopy studies of nanotube-conjugated polymer interactions*. Synthetic Metals, 2001. **121**(1-3): p. 1225-1226.
45. Lin, D. and B. Xing, *Adsorption of phenolic compounds by carbon nanotubes: role of aromaticity and substitution of hydroxyl groups*. Environmental science & technology, 2008. **42**(19): p. 7254-7259.

46. Gotovac, S., et al., *Effect of nanoscale curvature of single-walled carbon nanotubes on adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons*. Nano Letters, 2007. **7**(3): p. 583-587.
47. Islam, M., et al., *High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water*. Nano letters, 2003. **3**(2): p. 269-273.
48. Krause, B., et al., *Correlation of carbon nanotube dispersability in aqueous surfactant solutions and polymers*. Carbon, 2009. **47**(3): p. 602-612.
49. Luo, J., Z. Duan, and H. Li, *The influence of surfactants on the processing of multi-walled carbon nanotubes in reinforced cement matrix composites*. physica status solidi (a), 2009. **206**(12): p. 2783-2790.
50. Chan, L.Y. and B. Andrawes, *Finite element analysis of carbon nanotube/cement composite with degraded bond strength*. Computational Materials Science, 2010. **47**(4): p. 994-1004.
51. Wang, H., et al., *Dispersing single-walled carbon nanotubes with surfactants: a small angle neutron scattering study*. Nano Letters, 2004. **4**(9): p. 1789-1793.
52. Ryabenko, A., T. Dorofeeva, and G. Zvereva, *UV-VIS-NIR spectroscopy study of sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing and Van-der-Waals SWNT/SWNT interaction. Verification of the SWNT content measurements by absorption spectroscopy*. Carbon, 2004. **42**(8-9): p. 1523-1535.
53. Bandyopadhyaya, R., et al., *Stabilization of individual carbon nanotubes in aqueous solutions*. Nano letters, 2002. **2**(1): p. 25-28.
54. Collins, F., J. Lambert, and W.H. Duan, *The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube-OPC paste mixtures*. Cement and Concrete Composites, 2012. **34**(2): p. 201-207.
55. Yurekli, K., C.A. Mitchell, and R. Krishnamoorti, *Small-angle neutron scattering from surfactant-assisted aqueous dispersions of carbon nanotubes*. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(32): p. 9902-9903.
56. Richard, C., et al., *Supramolecular self-assembly of lipid derivatives on carbon nanotubes*. Science, 2003. **300**(5620): p. 775-778.
57. Matarredona, O., et al., *Dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions of the anionic surfactant NaDDBS*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(48): p. 13357-13367.
58. O'Connell, M.J., et al., *Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping*. Chemical physics letters, 2001. **342**(3-4): p. 265-271.
59. Qiu, J., G. Wang, and J. Shang, *Multi-walled carbon nanotubes modified by poly(vinyl pyrrolidone)*. Acta Polymerica Sinica, 2007. **4**: p. 327.
60. Inam, F., et al., *Effects of dispersion surfactants on the properties of ceramic-carbon nanotube (CNT) nanocomposites*. Ceramics International, 2014. **40**(1): p. 511-516.
61. Rastogi, R., et al., *Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants*. Journal of colloid and interface science, 2008. **328**(2): p. 421-428.
62. Madni, I., et al., *Mixed surfactant system for stable suspension of multiwalled carbon nanotubes*. 2010. **358**(1-3): p. 101-107.
63. Yazdanbakhsh, A., et al., *Carbon nano filaments in cementitious materials: some issues on dispersion and interfacial bond*. Special Publication, 2009. **267**: p. 21-34.
64. Wang, B., Y. Han, and S. Liu, *Effect of highly dispersed carbon nanotubes on the flexural toughness of cement-based composites*. Construction and Building Materials, 2013. **46**: p. 8-12.
65. Mendoza, O., G. Sierra, and J.I. Tobón, *Influence of super plasticizer and Ca (OH) 2 on the stability of functionalized multi-walled carbon nanotubes dispersions for cement composites applications*. Construction and Building Materials, 2013. **47**: p. 771-778.

66. Yazdanbakhsh, A., et al., *Distribution of carbon nanofibers and nanotubes in cementitious composites*. Transportation Research Record, 2010. **2142**(1): p. 89-95.
67. Al-Rub, R.K.A., A.I. Ashour, and B.M. Tyson, *On the aspect ratio effect of multi-walled carbon nanotube reinforcements on the mechanical properties of cementitious nanocomposites*. Construction and Building Materials, 2012. **35**: p. 647-655.
68. Jiang, L., L. Gao, and J. Sun, *Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes*. Journal of colloid and interface science, 2003. **260**(1): p. 89-94.
69. Cwirzen, A., et al., *SEM/AFM studies of cementitious binder modified by MWCNT and nano-sized Fe needles*. Materials Characterization, 2009. **60**(7): p. 735-740.
70. Kerr, C., et al., *Effect of filament aspect ratio on the dielectric response of multiwalled carbon nanotube composites*. Journal of Applied Physics, 2011. **109**(9): p. 094109.
71. Chen, Q., et al., *Aggregation behavior of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous suspension*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **280**(1): p. 91-97.
72. Hennrich, F., et al., *The mechanism of cavitation-induced scission of single-walled carbon nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry B, 2007. **111**(8): p. 1932-1937.
73. Nadler, M., et al., *Preparation of colloidal carbon nanotube dispersions and their characterisation using a disc centrifuge*. Carbon, 2008. **46**(11): p. 1384-1392.
74. Krause, B., et al., *Dispersability and particle size distribution of CNTs in an aqueous surfactant dispersion as a function of ultrasonic treatment time*. Carbon, 2010. **48**(10): p. 2746-2754.
75. Vaisman, L., H.D. Wagner, and G. Marom, *The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes*. Advances in colloid and interface science, 2006. **128**: p. 37-46.
76. Vaisman, L., G. Marom, and H.D. Wagner, *Dispersions of surface-modified carbon nanotubes in water-soluble and water-insoluble polymers*. Advanced Functional Materials, 2006. **16**(3): p. 357-363.
77. Saito, R., et al., *Electronic structure of chiral graphene tubules*. Applied physics letters, 1992. **60**(18): p. 2204-2206.
78. Kataura, H., et al., *Optical properties of single-wall carbon nanotubes*. Synthetic metals, 1999. **103**(1-3): p. 2555-2558.
79. Grossiord, N., et al., *Determination of the surface coverage of exfoliated carbon nanotubes by surfactant molecules in aqueous solution*. Langmuir, 2007. **23**(7): p. 3646-3653.
80. Lauret, J.-S., et al., *Ultrafast carrier dynamics in single-wall carbon nanotubes*. Physical review letters, 2003. **90**(5): p. 057404.
81. Priya, B. and H. Byrne, *Investigation of sodium dodecyl benzene sulfonate assisted dispersion and debundling of single-wall carbon nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(2): p. 332-337.
82. Cheng, Q., *Dispersion of single-walled carbon nanotubes in organic solvents*. 2010.
83. Cheng, Q., et al., *Effect of solvent solubility parameters on the dispersion of single-walled carbon nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(51): p. 20154-20158.
84. Cheng, Q., et al., *Effects of chlorinated aromatic solvents on the dispersion of HiPco SWNTs*. physica status solidi (b), 2008. **245**(10): p. 1947-1950.
85. Rausch, J., R.-C. Zhuang, and E. Mäder, *Surfactant assisted dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aqueous media*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010. **41**(9): p. 1038-1046.
86. Lu, K., et al., *Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound*. Carbon, 1996. **34**(6).
87. Han, B., et al., *Transport properties of carbon-nanotube/cement composites*. Journal of materials engineering and performance, 2013. **22**(1): p. 184-189.



### *Κεφάλαιο 3*

*Επίδραση της προσθήκης ΝΣΑ στις ιδιότητες μεταφοράς και τη  
μικροδομή νανο-ενισχυμένων κονιαμάτων πριν από  
περιβαλλοντική καταπόνηση*

---

### **Κεφάλαιο 3: Επίδραση της προσθήκης ΝΣΑ στις ιδιότητες μεταφοράς και τη μικροδομή νανο-ενισχυμένων κονιαμάτων πριν από περιβαλλοντική καταπόνηση**

---

*Μέρος των αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στο παρόν κεφάλαιο περιέχονται στο άρθρο με τίτλο **Effect of CNT addition and dispersive agents on the transport properties and microstructure of cement mortars** και δημοσιεύθηκε στο επιστημονικό περιοδικό **Construction and Building Materials** [1].*

---

#### **3.1 Εισαγωγή και σκοπός του κεφαλαίου**

Είναι γενικά αποδεκτό ότι η ανθεκτικότητα των δομών με βάση το τσιμέντο εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την απόδοσή τους σε επιθετικά περιβάλλοντα. Λόγω της πορώδους φύσης τους, τα τσιμεντοειδή υλικά είναι επιρρεπή σε εισροή επιβλαβών ουσιών όπως χλωριόντα, θειικά άλατα κ.ά., οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν υποβάθμιση ή ακόμα και καταστροφή της κατασκευής. Τα τσιμεντοειδή υλικά περιέχουν πόρους ποικίλων τύπων και μεγεθών ως εκ τούτου η μεταφορά ρευστών (π.χ. υγρασίας, ιόντων κλπ.) καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από την ροή αυτών μέσω του πορώδους. Η γεωμετρία και η τοπολογία του δικτύου των πόρων (συνολικό πορώδες, κατανομή μεγέθους πόρων, συνδεσιμότητα πόρων, κλπ.) διαδραματίζουν βασικό ρόλο στις ιδιότητες μεταφοράς και επομένως στην ανθεκτικότητα των τσιμεντοειδών υλικών [2-6]. Η προσθήκη των ΝΣΑ τροποποιεί σε μεγάλο βαθμό το συνολικό πορώδες αλλά και την κατανομή του μεγέθους των πόρων, επομένως αναμένεται να επηρεάσει σημαντικά και τις ιδιότητες μεταφοράς των νανο-τροποποιημένων υλικών. Επιπρόσθετα η διασπορά των ΝΣΑ επιβάλλει τη χρήση σημαντικής ποσότητας πρόσθετων (τασιενεργών ουσιών, πλαστικοποιητών, αντι-αφριστικών παραγόντων) τα οποία μπορεί να τροποποιούν την μικροδομή, αλλά και να αλληλεπιδρούν με τα μεταφερόμενα ρευστά.

Στην υπάρχουσα βιβλιογραφία σχετικά με τις ιδιότητες μεταφοράς σε τσιμεντοειδή υλικά με προσθήκη ΝΣΑ, οι μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί είναι αποσπασματικές υπό την έννοια ότι είτε διερευνούν μια σειρά ιδιοτήτων σε περιορισμένες περιεκτικότητες ΝΣΑ (έως 0.2% κ.β.) [7-9] είτε μια συγκεκριμένη ιδιότητα (π.χ. κινητική διάβρωσης χάλυβα) σε ένα ευρύτερο φάσμα περιεκτικότητας (έως 0.5% κ.β.) [10]. Στην παρούσα διατριβή πραγματοποιείται η πρώτη συστηματική μελέτη που διερευνά την επίδραση της προσθήκης ΝΣΑ στην απορρόφηση υγρασίας, τη διαπερατότητα αερίων και τη διείδυση χλωριόντων σε τροποποιημένα τσιμεντοκονιάματα με περιεκτικότητες ΝΣΑ 0, 0.2, 0.4, 0.6 και 0.8% κ.β. τσιμέντου. Η βάση αυτής της επιλογής είναι να αποκτηθούν πληροφορίες σχετικά με συστήματα όπου το περιεχόμενο ποσοστό ΝΣΑ υπερβαίνει το κατώφλι πολύ-



λειτουργικότητας, που, όπως προαναφέρθηκε, εντοπίζεται συνήθως μεταξύ 0.5-0.6% κ.β. [11, 12]. Επειδή η ποιότητα και τα μέσα διασποράς παίζουν αποφασιστικό ρόλο στις φυσικές ιδιότητες και τη μικροδομή, συγκρίνονται δύο τύποι μέσων διασποράς, μια ευρέως χρησιμοποιούμενη ανιοντική επιφανειοδραστική ουσία, το δωδεκυλο-βενζολοσουλφονικό νάτριο (SDBS) και ο υπερ-πλαστικοποιητής Viscocrete Ultra 300 με πολύ-καρβοξυλική βάση. Οι διαδικασίες προσδιορισμού των ιδιοτήτων μεταφοράς που μελετήθηκαν είναι: η απορρόφηση υγρασίας μέσω τριχοειδούς προσρόφησης, απορρόφηση υγρασίας μέσω διάχυσης, η διαπερατότητα σε αέρια και η διείσδυση χλωριόντων. Καθορίζονται κρίσιμοι συντελεστές μεταφοράς όπως ο συντελεστής απορρόφησης λόγω τριχοειδούς προσρόφησης (sorptivity), το συνολικό ποσοστό απορρόφησης νερού σε ισορροπία, ο συντελεστής διαπερατότητας αερίων και ο συντελεστής διείσδυσης χλωριόντων ως συνάρτηση του περιεχομένου ΝΣΑ και του μέσου διασποράς. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν συσχετίζονται με τις κατανομές μεγέθους πόρου των εξεταζόμενων συστημάτων, που ελήφθησαν μέσω της ποροσιμετρίας υδραργύρου.

### **3.2 Θεωρητικό υπόβαθρο**

Οι μηχανισμοί μεταφοράς ρευστών και ιόντων εντός ενός πορώδους υλικού, όπως τα τσιμεντοειδή χωρίζονται σε τρεις διακριτές διαδικασίες, οι οποίες είναι [2-5]:

- (α) η απορρόφηση λόγω τριχοειδούς έλξης ενός υγρού σε κενούς ή με μερική πλήρωση πόρους
- (β) η διάχυση, δηλαδή η κίνηση ιόντων, ατόμων ή μορίων υπό μια βαθμίδα συγκέντρωσης η οποία περιγράφεται από τους νόμους του Fick
- (γ) η διαπερατότητα, η οποία είναι η κίνηση ενός ρευστού κάτω από μια βαθμίδα πίεσης και συνήθως περιγράφεται από τον νόμο του Darcy.

#### **3.2.1. Ιδιότητες μεταφοράς σε τσιμεντοειδή υλικά**

Τα φαινόμενα που θεωρούνται αρκετά επιβλαβή για τα υλικά με βάση το τσιμέντο είναι: η απορρόφηση υγρασίας λόγω της τριχοειδούς προσρόφησης, η διαπερατότητα ατμών και η διείσδυση χλωριόντων. Η απορρόφηση υγρασίας δεν αποτελεί από μόνη της παράγοντα υποβάθμισης καθώς το νερό είναι μέρος της σύστασης των τσιμεντοειδών υλικών. Μπορεί μάλιστα να βελτιώσει την αντοχή λόγω συνέχισης της ενυδάτωσης κατά τη διάρκεια λειτουργίας. Παρόλα αυτά, επειδή στην υγρασία της ατμόσφαιρας ή στα υδατικά διαλύματα που έρχονται σε επαφή με τα δομικά υλικά μπορεί να υπάρχουν διαλυμένα ιόντα και άλλες επιβλαβείς ουσίες, η απορρόφηση υγρασίας μπορεί να αποτελέσει μια ένδειξη της ικανότητας μεταφοράς επιβλαβών ουσιών στη μάζα των τσιμεντοειδών υλικών. Στην ίδια βάση στηρίζεται και η διαπερατότητα ατμών, που μπορεί να προκαλέσει βλάβη λόγω των ιόντων σε αέρια

μορφή στην ατμόσφαιρα. Η διείδυση χλωριόντων είναι μια επιβλαβής διαδικασία αφού προσβάλλει τον οπλισμό. Παρακάτω αναλύονται αυτές οι ιδιότητες, οι νόμοι που ακολουθούνται για τον υπολογισμό δεικτών καθώς και διαφορετικές εργαστηριακές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό τους.

#### *Απορρόφηση Υγρασίας μέσω τριχοειδούς προσρόφησης*

Η ροή ρευστού σε πορώδη μέσα, όπως το σκυρόδεμα, υπό ακόρεστες συνθήκες, ελλείψει εξωτερικής πίεσης, ονομάζεται απορρόφηση υγρασίας. Η διαδικασία αυτή εξαρτάται από τους ακόλουθους παράγοντες [13, 14]:

1. Επιφανειακή ενέργεια
2. Επιφανειακή τάση
3. Τριχοειδές πορώδες
4. Ρυθμός απορρόφησης (sorptivity) υλικού

Η πρόσληψη νερού από μη κορεσμένο, σκληρυμένο σκυρόδεμα χαρακτηρίζεται από την προσροφητικότητα η οποία είναι μια απλή παράμετρος ως προς τον προσδιορισμό της και χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο για την μέτρηση της αντίστασης του υλικού στην έκθεση σε επιθετικά περιβάλλοντα. Η προσρόφηση ή τριχοειδής αναρρόφηση είναι η μεταφορά υγρών σε πορώδη στερεά λόγω της επιφανειακής τάσης που δρα στα τριχοειδή αγγεία και είναι συνάρτηση του ιξώδους, της πυκνότητας και της επιφανειακής τάσης του υγρού καθώς και της δομής των πόρων (ακτίνα, στρεβλότητα και συνοχή τριχοειδών) του πορώδους στερεού. Μετράται ως ο ρυθμός πρόσληψης της υγρασίας και οι μηχανισμοί μεταφοράς λειτουργούν στο επίπεδο των τριχοειδών πόρων και εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά υγρού και στερεού (αρχικό περιεχόμενο υγρασίας, θερμοκρασία και είδος ρευστού) [15, 16].

Για την απορρόφηση υγρασίας, οι πειραματικές παρατηρήσεις δείχνουν ότι η σχέση μεταξύ του βάθους της διείδυσης ( $x$ ) και της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου ( $t$ ) είναι δι-γραμμική ή τρι-γραμμική, με μια περίοδο γρήγορης απορρόφησης ακολουθούμενη από μια πιο βαθμιαία απορρόφηση. Μια σταθερά που ονομάζεται sorptivity ( $S$ ) μπορεί να οριστεί ως η κλίση του πρώτου γραμμικού κλάδου [17].

Υπάρχουν ποικίλες μέθοδοι προσδιορισμού της απορρόφησης υγρασίας οι οποίες εφαρμόζονται είτε *in situ* ή εργαστηριακά.

Οι *in situ* δοκιμές που εντοπίζονται στη βιβλιογραφία περιλαμβάνουν τις εξής:

- Μέθοδος ISAT [18-21]

- Μέθοδος Autoclam [20, 22, 23]
- Μέθοδος GWT [24].

Σε εργαστηριακό επίπεδο, υπάρχουν συνήθεις μέθοδοι μέτρησης απορρόφησης υγρασίας. Οι διαδικασίες που περιγράφονται από τα πρότυπα ASTM C1585 και ASTM C642 [25, 26] είναι οι πλέον χρησιμοποιούμενες τυποποιημένες προσεγγίσεις για απορρόφηση υγρασίας από τσιμεντοειδή υλικά. Άλλα πρότυπα που αναφέρονται είναι τα NBN B15-215 και NBN EN 13057 [27, 28]. Αν και υπάρχουν κάποια άλλα βρετανικά πρότυπα όπως το BS 7263 και το LUM A4, οι διαδικασίες που περιγράφουν είναι παρόμοιες με τις προδιαγραφές των προτύπων ASTM [29]. Η ανάγκη για κυλινδρικά δείγματα σκυροδέματος σε αμφοτέρως τις προηγούμενες μεθόδους γενικά τις περιορίζει σε εργαστηριακές συνθήκες [13].

Η πιο συνήθης μέθοδος προσδιορισμού της απορρόφησης υγρασίας μέσω τριχοειδούς προσρόφησης, από τσιμεντοειδή υλικά είναι αυτή που προτείνεται από το πρότυπο ASTM C 1585-04. Ο υπολογισμός του ρυθμού απορρόφησης υγρασίας υπολογίζεται βάσει της Εξίσωσης 3.1

$$i = \frac{\Delta W}{A\rho} \quad (\text{Εξ. 3.1})$$

Όπου  $i$  (m) η απορρόφηση υγρασίας,  $\Delta W = W_t - W_0$  (g) η διαφορά μάζας κάθε χρονικό διάστημα μέτρησης,  $A$  (m<sup>2</sup>) η εκτεθειμένη επιφάνεια,  $\rho$  (g/m<sup>3</sup>) η πυκνότητα του νερού.

Βάσει της θεωρητικής εργασίας του Hall [16, 30], η απορρόφηση  $i$ , για την περίπτωση μονοδιάστατης απορρόφησης του νερού, εκφράζεται ως συνάρτηση της προσρόφησης  $S$  και του χρόνου  $t$  σύμφωνα με την Εξίσωση 4.2:

$$S = B + St^{1/2} - Ct \quad (\text{Εξ. 3.2})$$

Όπου:

$B$  = (m) σταθερός όρος που δείχνει το σημείο τομής για το σημείο  $t=0$ ,  $S$  (m/s<sup>1/2</sup>) ο ρυθμός απορρόφησης και  $C$  (m s<sup>-1</sup>) ένας συντελεστής προσαρμογής. Ο όρος  $B$  προκύπτει από την πλήρωση του πορώδους ανοικτής επιφάνειας στην επιφάνεια εισροής και στις πλευρικές επιφάνειες του δείγματος δοκιμής. Τα περισσότερα δομικά υλικά τηρούν το νόμο  $t^{1/2}$  κατά τα αρχικά στάδια της τριχοειδούς προσρόφησης και στη συνέχεια το  $C$  καθίσταται μηδέν [30]. Απόκλιση από αυτόν τον νόμο σημαίνει ότι είτε οι τριχοειδείς διαβαθμίσεις στο δείγμα είναι τόσο χαμηλές ώστε να είναι συγκρίσιμες με το βαρυτικό δυναμικό (υλικά χονδροειδούς πόρου) είτε ότι η πορώδης μήτρα δεν είναι αδρανής σε επαφή με το νερό [16, 30]. Η απορρόφηση και ο ρυθμός απορρόφησης του νερού παρέχουν μια ενδιαφέρουσα πληροφόρηση για τον όγκο των

πόρων, το μέγεθος και την κατανομή μεγέθους του υπό μελέτη υλικού, καθώς εξαρτώνται τόσο από την τριχοειδή πίεση όσο και από το αποτελεσματικό πορώδες [2, 31].

Απορρόφηση Υγρασίας μέσω Διάχυσης μάζας

Η διάχυση της μάζας μπορεί να περιγραφεί με τους νόμους του Fick. Στην περίπτωση αυτή, τα σωματίδια κινούνται ως αποτέλεσμα της τυχαίας μοριακής κίνησης από υψηλότερες σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις, για να μειώσουν τη διαφορά συγκέντρωσης. Η διαδικασία αυτή διατυπώνεται με τον πρώτο νόμο του Fick (Εξ. 3.3)[6, 32]:

$$q = -D_m \frac{dc_m}{dx} \quad (\text{Εξ. 3.3})$$

Όπου,  $q$  ( $\text{g m}^2/\text{s}$ ) είναι η ροή μάζας,  $D_m$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) είναι ο συντελεστής διάχυσης,  $c_m$  ( $\text{g}/\text{m}^3$ ) είναι η συγκέντρωση των σωματιδίων διάχυσης εντός του υλικού και το  $x$  (m) είναι η απόσταση.

Υποθέτοντας μια μονοδιάστατη ισοθερμική απορρόφηση υγρασίας σε ένα πορώδες ομογενές μέσο, η μεταβολή της συγκέντρωσης των σωματιδίων διάχυσης με την πάροδο του χρόνου μπορεί να περιγραφεί με τον δεύτερο νόμο του Fick, ο οποίος είναι ένας συνδυασμός της Εξίσωσης 3.3 και της αρχής διατήρησης της μάζας. Μια τέτοια διαδικασία, που συμβαίνει αμελώντας τις βαρυτικές δυνάμεις, περιγράφεται [33-35] με τον ακόλουθο τύπο (Εξ. 3.4) [6, 36]:

$$\frac{\partial c_m}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} D_m \frac{\partial c_m}{\partial x} \quad (\text{Εξ. 3.4})$$

Στις περισσότερες περιπτώσεις θεωρείται ότι ο συντελεστής  $D_m$  σταθερός και η Εξίσωση 3.4 μπορεί στη συνέχεια να γραφτεί ως [32]:

$$\frac{\partial c_m}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 c_m}{\partial x^2} \quad (\text{Εξ. 3.5})$$

Από αυτές τις υποθέσεις το σχετικό πεδίο υγρασίας θα ήταν ένα πεδίο 1D που περιεγράφηκε με τη συνάρτηση  $c_m(x, t)$  που ικανοποιεί τη διαφορική εξίσωση (Εξίσωση 3.5) και τις κατάλληλες αρχικές και οριακές συνθήκες. Οι ακόλουθες αρχικές και οριακές συνθήκες διατυπώθηκαν αφού ελήφθη υπόψη η αρχική φάση της σχετικής διαδικασίας, δηλαδή:

$$c_m(t=0, 0 < x < \infty) = c_{mi} = 0 \quad (\text{Εξ. 3.6})$$

$$c_m(t > 0, x=0) = c_{mf} \quad (\text{Εξ. 3.7})$$

Η λύση για μια εξίσωση διάχυσης με τις παραπάνω παραδοχές είναι η ακόλουθη (Εξ. 3.8) [37, 38]:

$$c_m = c_{mf} \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{t D_m}} \right) \quad (\text{Εξ. 3.8})$$

Ο ρυθμός διείσδυσης στην επιφάνεια επαφής του δείγματος ( $x=0$ ) από υδρατμούς περιγράφεται από (Εξ. 3.9) [37]:

$$\left( -D_m \frac{\partial c_m}{\partial x} \right)_{x=0} = D_m c_{mf} \frac{1}{\sqrt{\pi D_m t}} \quad (\text{Εξ. 3.9})$$

Μετά από ολοκλήρωση σε σχέση με το χρόνο  $t$  αποκτάται η συνολική ποσότητα της ουσίας που μεταφέρθηκε μέσω της επιφάνειας  $x = 0$  μέσα στο δείγμα στο χρόνο  $t$ . Οι αρχικές αλλαγές στη μάζα ενός ξηρού δείγματος  $\Delta m_t$ , το οποίο απορροφά την υγρασία από το περιβάλλον με σταθερή συγκέντρωση  $c_{mf}$  μέσω δύο πλευρών εμβαδού  $A$ , περιγράφονται στη συνέχεια με τον ακόλουθο τύπο (Εξ. 3.10):

$$M_t = \frac{\Delta m_t}{2A} = 2c_{mf} \sqrt{\frac{D_m t}{\pi}} \quad (\text{Εξ. 3.10})$$

Η γραφική αναπαράσταση των αυξήσεων μάζας δείγματος που καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια της απορρόφησης σε σχέση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου οδηγεί σε μια γραμμή για την αρχική φάση της διαδικασίας και μετά τη διέλευση του ορισμένου χρόνου η γραμμή θα μετατραπεί σε καμπύλη που τείνει να φτάσει στο μέγιστο ασυμπτωτικά. Η κλίση της γραμμής που ονομάζεται  $\alpha\sqrt{t}$ , επιτρέπει τον υπολογισμό της διάχυσης της μάζας  $D_m$  σύμφωνα με τον ακόλουθο τύπο (Εξ. 3.11):

$$D_m = \alpha^2 \sqrt{t} \frac{\pi d^2}{16 \Delta W_e^2} \quad (\text{Εξ. 3.11})$$

Για διαφορετικά υλικά (π.χ. χλωριόντα, οξυγόνο, υγρασία), ο συντελεστής διάχυσης δεν είναι ο ίδιος [17].

#### *Διαπερατότητα ατμών*

Η διαπερατότητα ατμών από τσιμεντοειδή υλικά ορίζεται ως ιδιότητα που χαρακτηρίζει την ευκολία με την οποία ένα αέριο υπό πίεση περνά μέσα από το σκυρόδεμα-κονίαμα. Η διαπερατότητα του αερίου εξαρτάται από τις ιδιότητες του τσιμεντοειδούς υλικού (π.χ. λόγος νερού/τσιμέντου, πορώδες, στενότητα και στρεβλότητα των πόρων και των ρωγμών, τριβή στα τοιχώματα των πόρων και ρωγμών κλπ.) καθώς και τις περιβαλλοντικές επιδράσεις (π.χ. υγρασία, θερμοκρασία, εφαρμοζόμενη κλίμακα πίεσης και το ιξώδες του αερίου) [39, 40].

Η ροή ρευστών μέσα από πορώδη υλικά περιγράφεται με το νόμο του Darcy. Ο νόμος διατυπώθηκε βάσει των αποτελεσμάτων των πειραμάτων σχετικά με τη ροή νερού μέσα από

κλίνες άμμου [6]. Σύμφωνα με το νόμο αυτό, όταν ένα ρευστό τοποθετείται σε ένα δοχείο που είναι κλειστό από ένα στερεό πορώδες μέσο όπως το σκυρόδεμα, η πίεση θα αυξηθεί σε μια ορισμένη σταθερή τιμή. Θα υπάρξει μια διαφορά πίεσης διαμέσου του πορώδους μέσου, προκαλώντας μια ροή των ατμών διαμέσου του πορώδους μέσου από την επιφάνεια υψηλής πίεσης στην επιφάνεια χαμηλής πίεσης [41]. Η σχετική τυποποίηση του νόμου του Darcy φαίνεται στην Εξ. 3.12:

$$\frac{Q}{A} = \frac{kA}{\eta} \frac{dP}{dl} \quad (\text{Εξ.3.12})$$

Όπου,  $Q$  ( $\text{m}^3 / \text{s}$ ) ο ρυθμός ροής όγκου,  $A$  ( $\text{m}^2$ ) η περιοχή εγκάρσιας διατομής στη ροή,  $k$  ( $\text{m}^2$ ) ο εγγενής συντελεστής διαπερατότητας του υλικού,  $\eta$  ( $\text{N s} / \text{m}^2$ ) το δυναμικό ιξώδες και  $dP/dl$  ( $\text{N}/\text{m}^3$ ) η βαθμίδα πίεσης στη διεύθυνση της ροής. Σημειώνεται ότι η δομή του νόμου του Darcy είναι παρόμοια με τη δομή του νόμου του Fick, αλλά ο νόμος του Darcy γράφεται ως ογκομετρική ροή και ότι για λόγους ευκολίας η διατομή και το ιξώδες δίδονται ως ξεχωριστοί όροι [6].

Δοκιμές διαπερατότητας αερίων μπορούν να πραγματοποιηθούν στο εργαστήριο και στο περιβάλλον λειτουργίας και διακρίνονται σε αυτές που μπορούν να διεξαχθούν σε συνθήκες σταθερής κατάστασης όταν διατηρείται σταθερή πίεση πάνω στο δείγμα και σε δοκιμές υπό συνθήκες μη σταθερής κατάστασης ροής [39]. Πολλές μέθοδοι μέτρησης της διαπερατότητας αερίων μπορούν να βρεθούν βιβλιογραφικά, που προτείνουν διαφορετικά πρωτόκολλα προετοιμασίας, διαφορετικά αέρια διαπερατότητας κλπ. [41-44].

Αναφορικά, κάποιες από αυτές είναι: η μέθοδος υπερπίεσης [42, 45], η μέθοδος Torrent [44, 46], η μέθοδος έγχυσης αερίου [43], η μέθοδος των Alshamsi και Imran [7, 41].

Η μέτρηση της διαπερατότητας αερίων με τη μέθοδο των Alshamsi και Imran χρησιμοποιώντας μεθανόλη ως πηγή αερίου είναι μία από τις ευκολότερες και ταχύτερες μεθόδους που παρέχει αξιόπιστα αποτελέσματα [7, 41].

Μέσω του νόμου του Darcy μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής διαπερατότητας ατμών ως εξής [41]:

Για μη συμπιέσιμο υγρό, η Εξ. (3.12) μπορεί να ολοκληρωθεί [47] για να ληφθεί η Εξίσωση 3.13:

$$k = \frac{Q\eta L}{A(P_1 - P_2)} \quad (\text{Εξ. 3.13})$$

Όπου,  $P_1$  (N/m<sup>2</sup>) η πίεση εισόδου,  $P_2$  (N/m<sup>2</sup>) η πίεση εξόδου και  $L$  (m) το μήκος του δείγματος που χρησιμοποιείται.

Για ένα συμπιεστό υγρό ή αέριο, η Εξ. (3.13) μπορεί να τροποποιηθεί χρησιμοποιώντας την σχέση ιδανικών αερίων (Εξ. 3.14, 3.15):

$$PQ = P_n Q_n = \text{σταθερό} \quad (\text{Εξ. 3.14})$$

Όπου

$$P_n = \frac{P_1 + P_2}{2} \quad (\text{Εξ. 3.15})$$

Και  $Q_n$  είναι ο ρυθμός ροής στη μέση πίεση  $P_n$ .

Αντικαθιστώντας το  $Q = P_n Q_n / P$  στην Εξ. 4.12 και ολοκληρώνοντας και τις δύο πλευρές της εξίσωσης, αποκτάται η ακόλουθη σχέση [47] (Εξ. 3.16):

$$k = \frac{2L\eta P_2 Q}{A(P_2^2 - P_1^2)} \quad (\text{Εξ. 3.16})$$

Η πίεση εισόδου ( $P_2$ ), το δυναμικό ιξώδες ( $\eta$ ) και ο ρυθμός ροής ( $Q$ ) μπορούν να υπολογιστούν χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες διαδικασίες:

Η πίεση μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την απλή εμπειρική εξίσωση γνωστή ως εξίσωση Antoine [48]:

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{T+C} \quad (\text{Εξ. 3.17})$$

όπου  $P$  (mm Hg) η τάση ατμών σε δεδομένη θερμοκρασία,  $T$  (°C) η θερμοκρασία του ατμού και  $A$ ,  $B$  και  $C$  = σταθερές που εξαρτώνται από τη φύση του ατμού και την κλίμακα θερμοκρασίας που χρησιμοποιείται στη δοκιμή.

Το δυναμικό ιξώδες [49] μπορεί να υπολογιστεί με την ακόλουθη εξίσωση (Εξ. 3.18):

$$\eta = [0.807T_r - 0.357 \exp(-0.449T_r) + 0.340 \exp(-4.058T_r) + 0.018]F_P F_Q / \xi \quad (\text{Εξ. 3.18})$$

Όπου το  $\xi$  ορίζεται από την Εξίσωση 3.19:

$$\xi = 0.176 \left( \frac{T_c}{M^3 P_c^4} \right)^{1/6} \quad (\text{Εξ. 3.19})$$

Όπου  $T_r$  (K) η μειωμένη απόλυτη θερμοκρασία ( $T_r = T/T_c$ , όπου  $T_c$  είναι κρίσιμη θερμοκρασία πάνω από την οποία οι ατμοί δεν μπορούν να υγροποιηθούν ανεξάρτητα από το πόσο υψηλή είναι η πίεση),  $F_P$  και  $F_Q$  συντελεστές διόρθωσης για τη μέτρηση πολικότητας ή κβαντικών

επιδράσεων [49],  $M$  το μοριακό βάρος του ατμού και  $P_c$  η κρίσιμη πίεση, η οποία είναι η χαμηλότερη πίεση που θα υγροποιήσει το αέριο στην κρίσιμη θερμοκρασία του.

Ο ρυθμός ροής ( $Q$ ) του ατμού μέσω των δειγμάτων κονιάματος υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τον ορισμό του ρυθμού ροής όγκου και την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων (Εξίσωση 3.20):

$$P = nRT/V \quad (\text{Εξ } 3.20)$$

όπου  $V$  ο όγκος του ατμού που υπερβαίνει το υγρό,  $P$  η απόλυτη πίεση του ατμού,  $n$  ο αριθμός των μορίων ή των γραμμομορίων,  $R$  η αναλογική σταθερά γνωστή ως παγκόσμια σταθερά καθολικού των αερίων και  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία του ατμού.

Από την Εξίσωση 3.20 και τον ορισμό του ρυθμού ροής προκύπτει η Εξίσωση 3.21:

$$Q = \frac{V}{t} = \frac{\rho}{t} = m^* R_u T / P \quad (\text{Εξ } 3.21)$$

Όπου  $V$  ( $\text{m}^3$ ) ο όγκος των ατμών,  $t$  (h) η χρονική διάρκεια,  $m$  (g) η απώλεια μάζας,  $m^*$  ( $m/t$ ) (g/h) ο ρυθμός απώλειας μάζας,  $\rho$  ( $\text{g}/\text{m}^3$ ) η πυκνότητα ατμού και  $R_u = nR$  η σταθερά αερίων ( $8.31 \text{ J}/\text{mol K}$ ).

#### *Διάχυση χλωριόντων*

Μεταξύ των πιο επιθετικών χημικών ειδών που ευθύνονται για τη διάβρωση του χαλύβδινου οπλισμού σε τσιμεντοειδή υλικά, είναι τα χλωριόντα. Τα ιόντα αυτά μπορούν να διεισδύσουν μέσω της τριχοειδούς απορρόφησης, της διείσδυσης ή της διάχυσης.

Όταν το σκυρόδεμα είναι πλήρως κορεσμένο, η μεταφορά χλωριόντων εντός του υλικού θεωρείται συνήθως ότι διέπεται από το μηχανισμό της διάχυσης. Τα ιόντα χλωρίου διαχέονται σε μια πορώδη μήτρα αντί για ένα ομοιογενές διάλυμα που έχει τόσο στερεά όσο και υγρά συστατικά. Τα ιόντα χλωρίου κινούνται στη συνεχή υγρή φάση υπό μια βαθμίδα συγκέντρωσης με τρόπο "τυχαίου περιπάτου".

Η διάχυση διαμέσου του στερεού τμήματος της μήτρας είναι αμελητέα σε σύγκριση με το ρυθμό διάχυσης μέσω του διαλύματος πόρων. Όταν η διαδρομή μεταφοράς εμποδίζεται από στερεά φάση, τα χλωριόντα δεν θα προχωρήσουν περαιτέρω και θα κινηθούν γύρω από τη στερεά φάση. Ο ρυθμός διάχυσης επομένως ελέγχεται όχι μόνο από τον συντελεστή διάχυσης μέσω του διαλύματος πόρων αλλά και από τα φυσικά χαρακτηριστικά της δομής των τριχοειδών πόρων [50].



Η εισχώρηση χλωριόντων μπορεί να μετρηθεί με διάφορες μεθόδους. Χαρακτηριστικά παραδείγματα από τη βιβλιογραφία αναφέρονται ενδεικτικά στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1 Σύνοψη των συνηθέστερων μεθόδων δοκιμής για τη μεταφορά χλωριόντων σε τσιμεντοειδή υλικά

Μέθοδος	Μετρούμενο Αποτέλεσμα	Διάρκεια	Θεωρητικό Υπόβαθρο
NT build 443 [51] ASTM C 1556 [52]	Προφίλ χλωριόντων	>35 ημέρες	Δεύτερος νόμος του Fick
NT build 355 [53] Μέθοδος του Truc [54]	Ροή χλωριόντων Ροή χλωριόντων	Μερικές εβδομάδες Μερικές ημέρες	Εξίσωση Nernst Planck Εξίσωση Nernst Planck
NT build 492 ή Μέθοδος του Tang [55, 56]	Βάθος διείσδυσης	24-72 ώρες	Εξίσωση Nernst Planck
Μέθοδος του Lu [57] ASTM C1202 [58]	Αντίσταση Διερχόμενο φορτίο	Μερικά λεπτά 6 ώρες	Εξίσωση Nernst Einstein Άλλο
AASHTO T 259 [59]	Προφίλ χλωριόντων	90 ημέρες	Άλλο

Η μακροπρόθεσμη δοκιμή εμβάπτισης που τυποποιείται κυρίως από το πρότυπο ASTM C 1556 και από το NT Build 443 είναι μια θεμελιώδης και ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τον προσδιορισμό του συντελεστή διάχυσης ιόντων χλωρίου στο σκυρόδεμα. Σε αυτή τη δοκιμή, ένα δείγμα από σκυρόδεμα βυθίζεται σε διάλυμα ιόντων χλωρίου για 35-90 ημέρες και ο συντελεστής διάχυσης υπολογίζεται από τη συγκέντρωση χλωριόντων σαν συνάρτηση του βάθους του εμβαπτιζόμενου δείγματος [60].

Η διάχυση των ιόντων χλωρίου σε κορεσμένο σκυρόδεμα ως συνάρτηση του χρόνου διέπεται από το δεύτερο νόμο διάχυσης του Fick [61]. Αν υποθέσουμε ότι υπάρχει μονοδιάστατη διάχυση και ότι η περιεκτικότητα σε ιόντα χλωρίου στην επιφάνεια είναι σταθερή, μια λύση στο δεύτερο νόμο του Fick είναι η εξής (Εξίσωση 3.22):

$$C(x, t) = C_s - (C_s - C_i) \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_a t}} \right) \quad (\text{Εξ. 3.22})$$

Όπου,

$C(x, t)$  (mm) η συγκέντρωση χλωριόντων σε βάθος  $x$  από την εκτεθειμένη επιφάνεια για ένα χρονικό διάστημα  $t$  (έτη) από την έναρξη της έκθεσης,

$C_s$  (% μάζας σκυροδέματος) η συγκέντρωση χλωριόντων στην επιφάνεια,

$C_i$  (% μάζας σκυροδέματος) η αρχική (ή βασική) συγκέντρωση χλωριόντων του σκυροδέματος,

$erf$  η συνάρτηση σφάλματος (μια ειδική συνάρτηση που σχετίζεται με το ολοκλήρωμα μιας κανονικής συνάρτησης πιθανοτήτων),

$D_\alpha$  ( $\text{mm}^2/\text{έτος}$ ) ο συντελεστής διάχυσης χλωριόντων.

Η Εξίσωση 3.22 δίνει την περιεκτικότητα σε χλωριόντων σε βάθος  $x$  από την επιφάνεια μετά από το χρόνο  $t$  που έχει παρέλθει από την αρχική έκθεση σε μια σταθερή συγκέντρωση χλωριόντων επιφάνειας  $C_s$ .

Οι τιμές συγκέντρωσης χλωριόντων στην επιφάνεια ( $C_s$ ) και φαινόμενου συντελεστή διάχυσης χλωριόντων ( $D_\alpha$ ) προσδιορίζονται με την εφαρμογή της Εξίσωσης 3.23 με τη βέλτιστη προσαρμογή στα περιεχόμενα χλωριόντα με τη βοήθεια μιας μη γραμμικής παλινδρομικής ανάλυσης χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων.

### 3.2.2 Ιδιότητες μεταφοράς σε τσιμεντοειδή νανο-τροποποιημένα υλικά

Η χρήση ΝΣΑ και των μέσων διασποράς επηρεάζει τη μικροδομή των υλικών με βάση το τσιμέντο. Αν και η μικροδομή με την ανθεκτικότητα σχετίζονται, δεν είναι εύκολο να γίνει μια ασφαλής εκτίμηση της ανθεκτικότητας των τροποποιημένων με ΝΣΑ τσιμεντοειδών σύνθετων υλικών μελετώντας μόνο τη μικροδομή τους, αφού οι «καθαρές» ιδιότητες μεταφοράς (αντανακλώντας τη δομή των πόρων) δεν λαμβάνουν υπόψη την αλληλεπίδραση μήτρας-ρευστού (αλληλεπίδραση του νερού, σύνδεση χλωρίου, κλπ.). Έτσι υπάρχει ανάγκη άμεσης κατανόησης της επίδρασης της προσθήκης ΝΣΑ στις ιδιότητες μεταφοράς και την ανθεκτικότητα των τσιμεντοειδών σύνθετων υλικών και αυτή η γνώση είναι μέχρι τώρα περιορισμένη [7-10, 62, 63]. Οι Han et al. [7] χρησιμοποίησαν δύο διαφορετικούς τύπους επιφανειοδραστικών ουσιών για διασπορά 0.2% κ.β. ΝΣΑ σε κονιάματα και διερεύνησαν τις ιδιότητες μεταφοράς των νανο-τροποποιημένων τσιμεντοειδών σύνθετων υλικών. Μείωση του συντελεστή απορρόφησης υγρασίας, του συντελεστή διαπερατότητας ύδατος και του συντελεστή διαπερατότητας αερίων παρατηρήθηκε μετά την προσθήκη ΝΣΑ ανεξάρτητα από τον τύπο επιφανειοδραστικής ουσίας [7]. Οι Wang et al. συζήτησαν τη διείδυση χλωριόντων, την αντοχή σε θειικά άλατα και τη μικροδομή τροποποιημένης τσιμεντόπαστας με ΝΣΑ με έως και 0.15% κ.β. ΝΣΑ καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η σύσταση με 0.1% κ.β. παρείχε την καλύτερη αντίσταση τόσο στα χλωριόντα όσο και στα θειικά άλατα [8]. Παρόμοια εργασία εκτελέστηκε από τους Lu et al. [9] που μελέτησαν τη διείδυση χλωριόντων σε εξαιρετικά υψηλής αντοχής σκυρόδεμα μέχρι και 0.15% κ.β. ΝΣΑ και βρήκαν καλύτερα αποτελέσματα σε 0.05% κ.β. Στην ίδια κατεύθυνση οι Mohammed et al. [62] απέδειξαν ότι η ενσωμάτωση του οξειδίου του γραφενίου σε τσιμεντοκονία βελτιώνει την απορροφητικότητα του νερού και τη διείδυση του χλωριόντων ενώ οι μελέτες των Du και Pang [63] αποκάλυψαν ότι η

προσθήκη νανο-πλακιδίων γραφενίου μπορεί να βελτιώσει τις ιδιότητες φραγμού της τσιμεντοκονίας βελτιώνοντας τη δομή των πόρων. Τέλος, η κινητική διάβρωσης του χαλύβδινου οπλισμού ενσωματωμένου σε τροποποιημένη τσιμεντόπαστα με ΝΣΑ αποτέλεσε αντικείμενο της μελέτης των Camacho et al. [10], η οποία κατέληξε σε υψηλότερα επίπεδα διάβρωσης σε επιθετικά περιβάλλοντα (επιθέσεις με ανθρακικό νάτριο και χλωριούχο άλας) λόγω της παρουσίας των ΝΣΑ.

### 3.3 Πειραματική διαδικασία

#### 3.3.1. Υλικά και διαδικασία παρασκευής δοκιμίων

Οι ΝΣΑ που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δοκιμίων κονιάματος (“ONEX MW1000C1”) ήταν πολλαπλού τοιχώματος, μεγάλου μήκους, συντεθειμένοι με τη μέθοδο χημικής εναπόθεσης ατμών ρευστοποιημένης κλίνης (Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition, FBCVD), οι οποίοι προμηθεύτηκαν από την Glonatech A.E. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ΝΣΑ παρατίθενται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες ΝΣΑ

Ιδιότητα	Τιμή
Μήκος	> 10 $\mu$ m
Εύρος διαμέτρων	20-45 nm
Καθαρότητα άνθρακα	> 94%
Μεταλλικά σωματίδια	< 5.9%
Ειδικό εμβαδόν (SSA) [64]	> 150 m <sup>2</sup> /g
Άμορφος άνθρακας	< 0.1
Κατανομή πυκνότητας	0.08-0.12 g/cm <sup>3</sup>

Η διασπορά των ΝΣΑ πραγματοποιήθηκε αρχικά στο νερό της μίξης με τη βοήθεια ενός εκ των δύο μέσων διασποράς, του δωδεκυλο-βενζολο-σουλφονικού νατρίου (SDBS) ή του Viscocrete Ultra 300 (V300). Το SDBS είναι μια ανιοντική τασιενεργή ουσία με σχετικά υψηλή κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων (1.5 mM [65]) που προμηθεύτηκε από την εταιρία Sigma-Aldrich ενώ το V300 είναι ένα υπερ-πλαστικοποιητής τσιμέντου της εταιρίας Sika Hellas A.E., που αποτελείται από ένα μίγμα πολύ-καρβοξυλικών ανιοντικών πολυμερών, ελεύθερων από χλωριόντα.

Για την επίτευξη ομοιογενούς διασποράς των ΝΣΑ εφαρμόστηκε ένα βελτιστοποιημένο πρωτόκολλο υπερήχησης με τη χρήση της συσκευής Hielscher UP400S 24 με ρυθμό παροχής ενέργειας 7700 J/min, βάσει των συμπερασμάτων του δεύτερου κεφαλαίου [65, 66]. Η αναλογίες SDBS/ΝΣΑ και V300/ΝΣΑ ήταν 0.5/1 και 1.5/1 αντίστοιχα για πέντε διαφορετικές περιεκτικότητες κ.β. τσιμέντου ΝΣΑ (0, 0.2, 0.4, 0.6 και 0.8 %) και για τα δύο μέσα διασποράς.

Με τη λήξη της υπερήχησης, τα αιωρήματα τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρες συνδεδεμένους με αντλία κενού για 45 min ώστε να αφαιρεθούν τυχόν υπολειπόμενες φυσαλίδες αέρα.

Η παρασκευή των κονιαμάτων έγινε με τη χρήση τσιμέντου Portland (ASTM type I 42.5R – Πίνακας 3.3) και άμμου που προμηθεύτηκαν από την εταιρία TITAN A.E. βάσει του Ευρωπαϊκού Προτύπου BS EN 196-1 χρησιμοποιώντας σταθερό λόγο νερού/τσιμέντου (w/c) 0.5.

Πίνακας 3.3 Σύνθεση και ιδιότητες τσιμέντου

	Τιμή
SiO <sub>2</sub>	21 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 %
CaO	62 %
MgO	2 %
SO <sub>3</sub>	3 %
K <sub>2</sub> O	1 %
Ειδικό εμβαδό (Blaine)	0.42 m <sup>2</sup> /g
Αρχικός χρόνος πήξης	150 min

Πίνακας 3.4 Ονομασία, αναλογίες μίξης και ιδιότητες των μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ νωπών κονιαμάτων (το πρόθεμα V σημαίνει V300, το πρόθεμα S σημαίνει SDBS)

Ονομασία	Τσιμέντο (g)	Νερό (g)	Άμμος (g)	ΝΣΑ (g)	V300 (g)	SDBS (g)	TBP (g)	V600 (g)	Περιεχόμενο αέρα (%)	Εργασιμότητα (cm)
0.0%	450	225	1350	0	0	0	-	1.7	5.2	16.50
V0.2	450	225	1350	0.9	1.4	0	-	1.5	5.2	16.10
V0.4	450	225	1350	1.8	2.7	0	-	0.9	5.4	16.00
V0.6	450	225	1350	2.7	4.1	0	-	0.5	5.8	16.50
V0.8	450	225	1350	3.6	6.8	0	-	0.1	5.6	16.50
S0.2	450	225	1350	0.9	0	0.5	0.7	0.9	5.8	16.50
S0.4	450	225	1350	1.8	0	0.9	0.7	1.8	5.4	16.50
S0.6	450	225	1350	2.7	0	1.4	0.7	1.9	5.2	16.00
S0.8	450	225	1350	3.6	0	1.8	0.7	2.1	5.7	16.25

Κατά τη διάρκεια του τελευταίου λεπτού της διαδικασίας μίξης, χρησιμοποιήθηκε μια ορισμένη ποσότητα του υπερ-πλαστικοποιητή Viscocrete Ultra 600 (V600), της εταιρίας Sika Hellas A.E., για να διατηρηθεί η εργασιμότητα όλων των αναμιγμάτων σταθερή. Στην περίπτωση των αιωρημάτων που περιείχαν την τασιενεργή ουσία SDBS, χρησιμοποιήθηκε επίσης ένας αντι-αφριστικός παράγοντας, συγκεκριμένα μια τριβουτυλο-φωσφορική ένωση (Tributyl-Phosphate, TBP). Η ονομασία, οι αναλογίες μίξης, η περιεκτικότητα αέρα (BS-EN 1015-7) και η εργασιμότητα (BS-EN 1015-3) των τροποποιημένων και μη κονιαμάτων με ΝΣΑ περιλαμβάνονται στον Πίνακα 3.4. Τα νωπά μίγματα τοποθετήθηκαν σε χαλύβδινες μήτρες

διαστάσεων 160 x 40 x 40 mm<sup>3</sup> και μετά από 24 ώρες αφαιρέθηκαν και αποθηκεύτηκαν σε υγρό περιβάλλον για 6 και 27 ημέρες.

### 3.3.2. Μεθοδολογίες προσδιορισμού ιδιοτήτων μεταφοράς

#### *Απορρόφηση και διάχυση υγρασίας*

Προκειμένου να προσδιοριστεί η απορρόφησης υγρασίας λόγω της τριχοειδούς αναρρόφησης, ακολουθήθηκε η τυποποιημένη μεθοδολογία που περιγράφεται στο Πρότυπο ASTM C1585-04. Για το σκοπό αυτό, μέσω υγρής κοπής, ελήφθησαν δείγματα πάχους 50 mm από τα σκληρυμένα κονιάματα. Η προετοιμασία των δοκιμίων έγινε με της εξής διαδικασία: Αρχικά, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε περιβαλλοντικό θάλαμο σε θερμοκρασία  $50 \pm 2$  °C και σχετική υγρασία (RH)  $80 \pm 3\%$  για 3 ημέρες και στη συνέχεια παρέμειναν σε ένα στεγανό δοχείο στους  $23 \pm 2$  °C για 15 ημέρες. Αυτό το στάδιο παρέχει αρκετό χρόνο για την καλή κατανομή της υγρασίας σε όλα τα δείγματα. Κατόπιν, οι πλευρικές επιφάνειές τους μονώθηκαν με 3-4 στρώματα πλαστικής βαφής ώστε να εξασφαλιστεί μονο-αξονική ροή του νερού και προσδιορίστηκε η αρχική τους μάζα. Τέλος, τα δείγματα εμβαπτίστηκαν μερικώς σε νερό βάθους 3 mm χρησιμοποιώντας μια συσκευή συγκράτησης. Για να εκτιμηθεί η επίδραση της σκλήρυνσης στις ιδιότητες μεταφοράς, παρασκευάστηκαν δύο ομάδες δειγμάτων με 7 και 28 ημέρες ενυδάτωσης.

Τρία δείγματα από κάθε σύνθεση υλικού εξετάστηκαν και η μάζα τους δειγμάτων καταγράφηκε σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα. Η απορρόφηση,  $i$  (m), υπολογίστηκε με βάση την Εξίσωση 3.1 ενώ ο ρυθμός απορρόφησης υγρασίας  $S$  (m/s<sup>1/2</sup>), η σταθερά  $B$  (m) και ο συντελεστής  $C$  (m/s) προσδιορίστηκαν μέσω προσαρμογής των αποτελεσμάτων απορρόφησης στην Εξίσωση 3.2.

Ο προσδιορισμός της απορρόφησης υγρασίας μέσω διάχυσης πραγματοποιήθηκε με πλήρη εμβάπτιση των δοκιμίων στο νερό. Τα δείγματα πρώτα ξηράνθηκαν σε φούρνο στους  $50 \pm 2$  °C, μέχρις ότου επετεύχθη σταθερή μάζα ( $W_d$ ) και στη συνέχεια βυθίστηκαν πλήρως σε νερό στους  $23 \pm 2$  °C μέχρι τον κορεσμό ( $W_s$ ).

Κατά τη διάρκεια αυτής της δοκιμής, η μεταβολή της μάζας του δείγματος σε ισορροπία ( $\Delta W_e$ ) καθορίζεται σύμφωνα με την Εξίσωση 3.23:

$$\Delta W_e (\%) = \frac{w_s - w_d}{w_d} \quad (\text{Εξίσωση 3.23})$$

Όπου,

$W_d =$  (g) Ξηρή μάζα δοκιμίου

$W_s = (g)$  Μάζα κορεσμένου δοκιμίου

$\Delta W_e = (\%)$  Σχετική μεταβολή της μάζας του δοκιμίου σε κατάσταση ισορροπίας

Μέσω της Εξίσωσης 3.23 ελήφθησαν οι καμπύλες απορρόφησης των δοκιμίων καθώς και η σχετική μεταβολή της μάζας του δοκιμίου σε κατάσταση ισορροπίας ( $\Delta W_e$ ) ενώ από την Εξίσωση 3.11 υπολογίστηκε ο συντελεστής απορρόφησης υγρασίας  $D_m$  ( $m^2/s$ ).

#### *Διαπερατότητα ατμών*

Ενώ η διαπερατότητα υδρατμών είναι πιο σχετική με τις συνήθεις συνθήκες λειτουργίας των τσιμεντοειδών υλικών, οι μετρήσεις διαπερατότητας άλλων αερίων θεωρούνται προτιμότερες καθώς τα περισσότερα αέρια εμφανίζουν χαμηλότερες αλληλεπιδράσεις με την τσιμεντοειδή ύλη σε σύγκριση με το νερό [42, 43]. Στην παρούσα έρευνα, επιλέχθηκε ως μέσο διαπερατότητας η μεθανόλη καθώς παρουσιάζει χαμηλή αντιδραστικότητα με την μήτρα τσιμέντου, έχει σχετικά χαμηλή θερμοκρασία βρασμού ( $65\text{ }^\circ\text{C}$ ), παρέχει γρήγορα και αξιόπιστα αποτελέσματα και θεωρείται κατάλληλη για τσιμεντοκονίαμα [7, 41]. Χρησιμοποιήθηκε η συσκευή δοκιμής που προτάθηκε από τους Alshamsi και Imran [41] και μετρήθηκαν δείγματα πάχους 10mm τα οποία προηγουμένως είχαν ξηραθεί σε φούρνο για 3 ημέρες στους  $90\text{ }^\circ\text{C}$ . Τα δείγματα περιοδικά ζυγίζονταν για να διασφαλιστεί η ύπαρξη μίας σταθερής μάζας εντός του χρονικού πλαισίου της ξήρανσης. Η προετοιμασία (ξηήρανση) διεξήχθη σε θερμοκρασία κάτω από τους  $100\text{ }^\circ\text{C}$  αντί των  $105\text{ }^\circ\text{C}$  που προτάθηκε από τους Alshamsi et al. και άλλους ερευνητές [41, 67] προκειμένου να αποφευχθεί η ανάπτυξη μικρορωγμών στα δοκίμια. Μετά την ξήρανση, μετρήθηκαν οι διαστάσεις τους και τοποθετήθηκαν σε γυάλινα σκεύη που περιείχαν μικρή ποσότητα μεθανόλης (15 ml). Η άκρη κάθε σκεύους σφραγίστηκε με σιλικόνη στο σημείο επαφής με το δοκίμιο για να αποφευχθεί η διαρροή μεθανόλης. Κάθε δείγμα ήταν επίσης μονωμένο πλευρικά για να εξασφαλιστεί η μονο-αξονική ροή του αερίου. Το βάρος της διάταξης δείγματος-σκεύους-μεθανόλης μετρήθηκε και καταγράφηκε ως αρχική μάζα. Ακολούθως, τοποθετήθηκαν διατάξεις δείγματος-σκεύους-μεθανόλης σε υδατόλουτρο στους  $50 \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$  και η μάζα τους καταγράφηκε σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε απαγωγό. Ο συντελεστής διαπερατότητας αερίων,  $k$ , υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 3.16.

#### *Διάχυση χλωριόντων*

Τα ιόντα μπορούν να διεισδύσουν μέσω τριχοειδούς απορρόφησης, διείσδυσης ή διάχυσης, με τον τελευταίο να είναι ο πιο συνηθισμένος τρόπος για την κυκλοφορία τους. Στην παρούσα μελέτη, ο προσδιορισμός του φαινομένου συντελεστή διάχυσης χλωριόντων διεξήχθη σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C 1556 [52]. Μη τροποποιημένα και αντιπροσωπευτικά

δείγματα τροποποιημένων με ΝΣΑ (0.4 και 0.8 % κ.β. τσιμέντου) εκτέθηκαν σε διάλυμα 5% NaCl θάλαμο αλατονέφωσης για 100 ημέρες. Τα δείγματα με διαστάσεις 100x100x150 mm<sup>3</sup> μονώθηκαν πλευρικά, αφήνοντας τις δύο αντίθετες πλευρές εκτεθειμένες. Μετά την έκθεση στο θάλαμο αλατονέφωσης, ελήφθησαν κυλινδρικοί πυρήνες από τα αρχικά δείγματα. Οι κύλινδροι κόπηκαν στη μέση και καθορίστηκε το βάθος της διείσδυσης σε χλωριόντα μετά από κονιοποίηση σε ακριβή διαστήματα βάθους 1 mm χρησιμοποιώντας το Profile Grinder PP-1100 της εταιρίας Germann Instruments [61]. Ο υπολογισμός του φαινομένου συντελεστή διάχυσης χλωριόντων βασίστηκε στον δεύτερο νόμο διάχυσης του Fick. Οι τιμές συγκέντρωσης χλωριόντων και του φαινομένου συντελεστή διάχυσης προσδιορίστηκαν με την εφαρμογή της Εξίσωσης 3.22 στα μετρούμενα περιεχόμενα χλωριόντων με τη βοήθεια μιας ανάλυσης μη γραμμικής παλινδρόμησης χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων.

### 3.3.3 Μεθοδολογία μετρήσεων Ποροσιμετρίας υδραργύρου

Οι καμπύλες διείσδυσης υδραργύρου των απλών και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων ελήφθησαν με χρήση ενός ποροσιμέτρου Quantachrome PoreMaster 60 Hg. Ακολουθήθηκε το ίδιο πρωτόκολλο προετοιμασίας όπως και στην περίπτωση των μετρήσεων διαπερατότητας αερίου (βλ. προηγούμενη παράγραφο). Μια συγκεκριμένη μάζα κάθε πορώδους δείγματος τοποθετήθηκε σε ένα διεισδυτικό μετρητή (που αποτελείται από μια διάταξη στήριξης του δείγματος που επικοινωνεί με ένα τριχοειδή σωλήνα) και εισήχθη στον θάλαμο χαμηλής πίεσης του ποροσιμέτρου. Μετά τη δημιουργία κενού του μετρητή διείσδυσης σε πίεση μικρότερη από 50 mTorr, άρχισε να εισχωρεί ο υδράργυρος περιβάλλοντας το υπό-κενό πορώδες δείγμα, εφαρμόζοντας μια αρχική πίεση αερίου 0.1 atm. Αυτή η εξωτερική πίεση άρχισε να αυξάνεται σταδιακά πιέζοντας αέριο άζωτο στην ελεύθερη επιφάνεια του υδραργύρου που έχει απομείνει στον τριχοειδή σωλήνα του μετρητή διείσδυσης. Ο όγκος του υδραργύρου που εγχύθηκε στο πορώδες δείγμα σε κάθε τιμή πίεσης μετρήθηκε ανιχνεύοντας μεταβολές της χωρητικότητας του πυκνωτή που δημιουργήθηκε μεταξύ της στήλης υδραργύρου και ενός μεταλλικού μέσου στήριξης που περιβάλλει το μέτρο διείσδυσης. Οι μετρήσεις χαμηλής πίεσης (καμπύλη διείσδυσης χαμηλής πίεσης) σταμάτησαν σε μέγιστη πίεση 2.4 atm και κατόπιν το σύστημα επανερχόταν σε ατμοσφαιρική πίεση. Στη συνέχεια, το μέτρο διείσδυσης απομακρύνθηκε από το θάλαμο χαμηλής πίεσης, ζυγίστηκε και μεταφέρθηκε στο θάλαμο υψηλής πίεσης, όπου η εξωτερική πίεση αυξήθηκε σταδιακά από 1 atm σε 3500 atm (καμπύλη διείσδυσης υψηλής πίεσης Hg) και στη συνέχεια μειώθηκε και πάλι σε ατμοσφαιρική πίεση (καμπύλη εξώθησης υψηλής πίεσης Hg). Δεδομένου ότι η καμπύλη διείσδυσης Hg χαμηλής πίεσης μπορεί να επηρεαστεί δραστικά από μη τυχαίες επιφανειακές ανωμαλίες και για λόγους συγκριτικής

ανάλυσης του εσωτερικού πορώδους των δειγμάτων, ελήφθησαν υπόψη μόνο οι καμπύλες διείσδυσης Hg υψηλής πίεσης για τον υπολογισμό του πορώδους και κατανομής διαμέτρου πόρων. Η διείσδυση υδραργύρου σε ένα πόρο διέπεται από την εξίσωση Washburn που δίνεται από την Εξίσωση 3.24 [68]:

$$D = - \frac{4\gamma\cos\theta}{P} \quad (\text{Εξ. 3.24})$$

όπου

$D$  = η μετρηθείσα διάμετρος πόρων σε m,

$\gamma = 0.48$  (η επιφανειακή τάση του υδραργύρου), σε N/m,

$\theta = 40$  (γωνία επαφής υδραργύρου/κενού σε μοίρες)

$P$  = εξωτερική (τριχοειδής) πίεση σε N/m<sup>2</sup>.

Με αυτόν τον τρόπο, μπορούν να ανιχνευθούν οι διάμετροι πόρων πάνω από το εύρος μεγέθους 0.0036-13  $\mu\text{m}$ . Με βάση την προηγούμενη σχέση, η τριχοειδής πίεση μπορεί να μετατραπεί σε ισοδύναμη κυλινδρική διάμετρο πόρων. Υποθέτοντας ότι ο χώρος των πόρων αποτελείται από μια δέσμη παράλληλων κυλινδρικών πόρων ίσου μήκους, το σωρευτικό κλάσμα πορώδους κορεσμένο με Hg σε δεδομένη διάμετρο πόρων ολοκληρώθηκε ώστε να ληφθεί η κατανομή διάμετρο πόρων (βάσει όγκου) PDD για κάθε δείγμα. Τα στατιστικά στοιχεία κάθε PDD ποσοτικοποιήθηκαν με τη μέση τιμή τους,  $\mu$  και τυπική απόκλιση,  $\sigma$ . Επιπροσθέτως, καθορίστηκε ο συνολικός όγκος πόρων ( $V_p$ ) και υπολογίστηκε η ειδική επιφάνεια ( $S_p$ ) του δείγματος (η περιοχή των πόρων που συμπληρώθηκε μέχρι την ελαχίστη διάμετρο πόρων που μετρήθηκε ανά μονάδα μάζας) με την ολοκλήρωση της αθροιστικής καμπύλης διείσδυσης υψηλής πίεσης Hg.

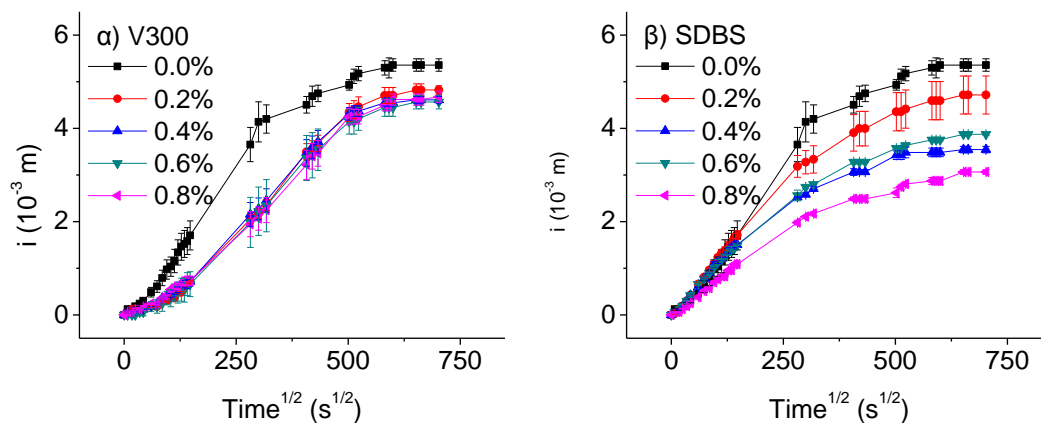
### 3.4 Αποτελέσματα

Στις παραγράφους που ακολουθούν θα γίνει αρχικά μία παρουσίαση των αποτελεσμάτων μεταφοράς (απορρόφηση υγρασίας, διαπερατότητα υδρατμών και διείσδυση χλωριόντων), θα προσδιοριστεί η επίδραση της νανο-ενίσχυσης στη μικροδομή και στη συνέχεια θα πραγματοποιηθεί μία συνολική ανάλυση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν, προσπαθώντας να εξαχθούν οι κατάλληλες συσχετίσεις μεταξύ των ιδιοτήτων μεταφοράς και παραμέτρων των υπο-εξέταση συστημάτων.



### 3.4.1 Απορρόφηση υγρασίας μέσω τριχοειδούς προσρόφησης

Η επίδραση του ποσοστού ενίσχυσης ΝΣΑ και του μέσου διασποράς στη συμπεριφορά απορρόφησης υγρασίας λόγω της τριχοειδούς προσρόφησης απεικονίζεται στο Σχήμα 3.1 για πρώιμα στάδια σκλήρυνσης (7 ημέρες) και στο Σχήμα 3.2 μετά από 28 ημέρες σκλήρυνσης.

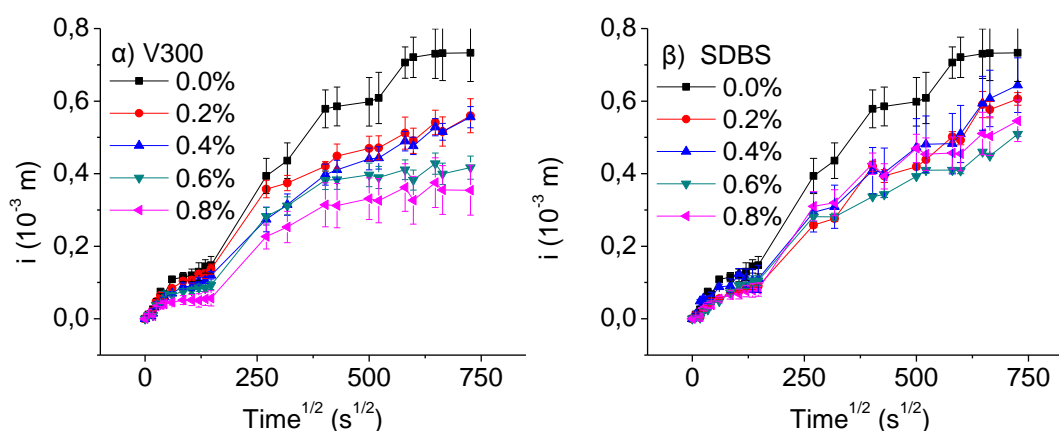


Σχήμα 3. 1 Αθροιστική απορρόφηση υγρασίας  $i$  ( $t^{1/2}$ ) μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS μετά από 7 ημέρες ενυδάτωσης [1]

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1, η προσθήκη ΝΣΑ έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της απορρόφησης υγρασίας,  $i$ , λόγω της τριχοειδούς προσρόφησης κατά τα αρχικά στάδια της σκλήρυνσης. Με την πάροδο του χρόνου, η συσσωρευμένη απορρόφηση μειώνεται σημαντικά ως συνάρτηση του ποσοστού ΝΣΑ στην περίπτωση των δοκιμίων που παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας SDBS σαν μέσο διασποράς (Σχ. 3.1β), ενώ τα δοκίμια με V300 (Σχ. 3.1α) παρουσιάζουν σχεδόν την ίδια απόκριση ανεξάρτητα από το περιεχόμενο ΝΣΑ. Σε σύγκριση με τα μη τροποποιημένα κονιάματα, η μέγιστη μείωση του  $i$  μετά από 122 ώρες μερικής εμβάπτισης βρίσκεται στα δείγματα που περιέχουν 0.8% ΝΣΑ χρησιμοποιώντας το SDBS ως μέσο διασποράς (περίπου 43%), ενώ η αντίστοιχη μείωση για νανο-τροποποιημένα δείγματα με V300 είναι περίπου 15%.

Ο ευεργετικός ρόλος των ΝΣΑ στη μείωση της τριχοειδούς προσρόφησης είναι επίσης εμφανής στα αποτελέσματα απορρόφησης υγρασίας μετά από 28 ημέρες σκλήρυνσης, (Σχ. 3.2). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2α, τα δείγματα που περιέχουν V300, εμφανίζουν χαμηλότερη απορρόφηση,  $i$ , όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα σε ΝΣΑ. Από το Σχήμα 3.2β παρατηρείται ότι το  $i$  επίσης μειώνεται με τη νανο-τροποποίηση όταν το SDBS χρησιμοποιείται ως μέσο διασποράς, ωστόσο η μεταβολή του δεν είναι μονοτονική με το ποσοστό ΝΣΑ, αφού τα δείγματα με 0.2 και 0.4% ΝΣΑ συμπεριφέρονται παρόμοια και το ίδιο ισχύει για εκείνα με 0.6 και 0.8%. Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της σκλήρυνσης των 7 ημερών, τα κονιάματα που ενυδατώθηκαν για 28 ημέρες εμφανίζουν την μέγιστη μείωση του  $i$  (περίπου 62%) μετά

την προσθήκη 0.8% ΝΣΑ χρησιμοποιώντας το V300 ως μέσο διασποράς, ενώ το  $i$  μειώνεται περίπου κατά 32% σε δοκίμια που παρασκευάστηκαν με SDBS.



Σχήμα 3. 2 Αθροιστική απορρόφηση υγρασίας  $i$  ( $t^{1/2}$ ) μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS μετά από 28 ημέρες ενυδάτωσης [1]

Περαιτέρω αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.1 και 3.2 επιτρέπει τον υπολογισμό της απορροφητικότητας  $S$ , της σταθεράς  $B$  και του συντελεστή  $C$  (Πίνακας 3.5). Με βάση τα δεδομένα που ελήφθησαν, φαίνεται ότι η Εξ. 3.2 περιγράφει ορθά τη διαδικασία τριχοειδούς απορρόφησης, με συντελεστή προσδιορισμού  $R^2$  μεγαλύτερο από 98% (Πίνακας 3.5).

Πίνακας 3.5 Δεδομένα ρυθμού απορρόφησης υγρασίας ( $B$ ,  $S$  και  $C$ ) για μη τροποποιημένα και τροποποιημένα με ΝΣΑ κονιάματα που παρασκευάζονται με τη χρήση διαφορετικών μέσων διασποράς

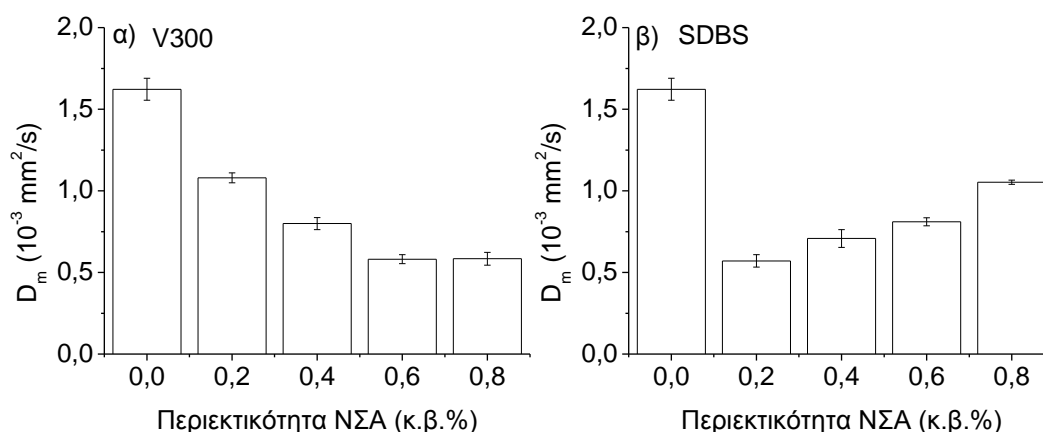
Όνομασία	7 ημέρες ενυδάτωσης				28 7 ημέρες ενυδάτωσης			
	$B \cdot 10^{-3}$ (m)	$S \cdot 10^{-6}$ (m/s <sup>1/2</sup> )	$C \cdot 10^{-9}$ (m/s)	$R^2$	$B \cdot 10^{-3}$ (m)	$S \cdot 10^{-6}$ (m/s <sup>1/2</sup> )	$C \cdot 10^{-9}$ (m/s)	$R^2$
0.0%	-0.3905	17.4	10	0.99	-0.0144	1.7	0.8	0.99
V0.2%	-0.4016	9.9	2	0.98	0.0021	1.3	0.7	0.99
V0.4%	-0.4194	10.7	4	0.98	-0.0036	1.1	0.5	1.00
V0.6%	-0.4344	10.1	3	0.98	-0.0061	1.1	0.7	0.98
V0.8%	-0.3044	9.3	2	0.99	-0.0148	1.0	0.6	0.98
S0.2%	-0.1306	14.2	10	1.00	-0.0189	1.1	0.3	0.99
S0.4%	-0.0048	11.4	9	1.00	0.0037	1.1	0.4	0.99
S0.6%	-0.0307	11.6	9	1.00	-0.0084	1.0	0.4	0.99
S0.8%	-0.0679	8.7	6	1.00	-0.0244	1.3	0.6	0.99

Ο ρυθμός απορρόφησης  $S$  είναι σημαντικά μειωμένος για νανο-τροποποιημένα δοκίμια με 0.8% ΝΣΑ 7ήμερης ενυδάτωσης (έως 50% για SDBS και V300). Ο συντελεστής  $C$  μειώνεται δραστικά στα νανο-τροποποιημένα κονιάματα που περιέχουν V300 (μέχρι 80%) ενώ η μέγιστη μείωση για αυτά που περιέχουν SDBS είναι της τάξης του 40%. Σε σύγκριση με τη διάρκεια σκλήρυνσης των 7 ημερών, η ενυδάτωση 28 ημερών φαίνεται να συνδέεται με μείωση της απορροφητικότητας κατά μία τάξη μεγέθους στα μη τροποποιημένα δείγματα.

Τα κονιάματα που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας SDBS παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές απορρόφησης με αυτές του συστήματος V300, ανεξάρτητα από το περιεχόμενο ΝΣΑ. Επιπλέον, η νανο-τροποποίηση έχει ως αποτέλεσμα σημαντική μείωση του S (περίπου 40%), η οποία όμως είναι ελαφρώς χαμηλότερη σε σύγκριση με την αντίστοιχη μείωση των δειγμάτων που ενυδατώθηκαν για 7 ημέρες (περίπου 50%). Ο συντελεστής C είναι επίσης μια τάξη μεγέθους μικρότερος μετά από 28 ημέρες σκλήρυνσης και μειώνεται με την προσθήκη ΝΣΑ.

### 3.4.2 Απορρόφηση υγρασίας μέσω διάχυσης

Η απόκριση των δοκιμών που υποβλήθηκαν σε ενυδάτωση 28 ημερών μετά από πλήρη εμφύσηση σε νερό παρουσιάζεται στα Σχήματα 3.3 και 3.4 όπου απεικονίζεται η επίδραση των ΝΣΑ στο συντελεστή διάχυσης ( $D_m$ ) και στη σχετική μεταβολή μάζας ( $\Delta W_e$ ) για τους δύο τύπους μέσου διασποράς που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη. Αν και αυτή η δοκιμή δεν ακολουθεί τυποποιημένη μεθοδολογία, έχει εφαρμοστεί στο παρελθόν ως εργαλείο για την εκτίμηση του συνολικού όγκου των ανοιχτών πόρων των τσιμεντοειδών υλικών [27, 69].

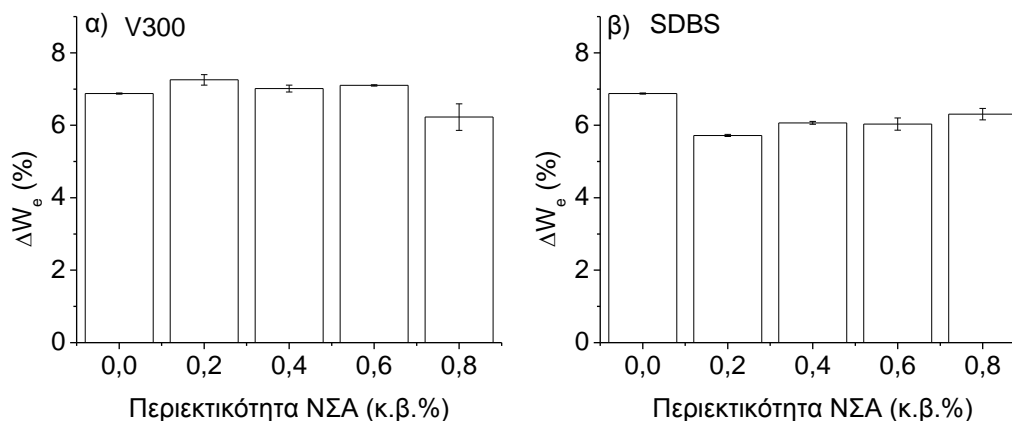


Σχήμα 3. 3 Συντελεστής διάχυσης ( $D_m$ ) μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS μετά από 28 ημέρες ενυδάτωσης[1]

Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι στα κονιάματα που περιέχουν V300, με την αύξηση του ποσοστού ΝΣΑ υπάρχει σταδιακή μείωση του συντελεστή διάχυσης  $D_m$  μέχρι το ποσοστό ενίσχυσης 0.6% όπου και μένει σχεδόν σταθερός για 0.8%. Αντίθετη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με SDBS, όπου η αύξηση της περιεκτικότητας ΝΣΑ, και συνεπώς της τασιενεργούς ουσίας, οδηγεί σε αύξηση του συντελεστή διάχυσης. Βέλτιστη τιμή του  $D_m$  για δοκίμια με V300 συναντάται σε ποσοστό ενίσχυσης 0.6%, όπου είναι μειωμένος κατά 64% σε σχέση με τον αντίστοιχο των μη

τροποποιημένων κονιαμάτων. Τα δοκίμια με SDBS, σε περιεκτικότητα ΝΣΑ 0.2% έδειξαν μείωση του  $Dm$  κατά 65%.

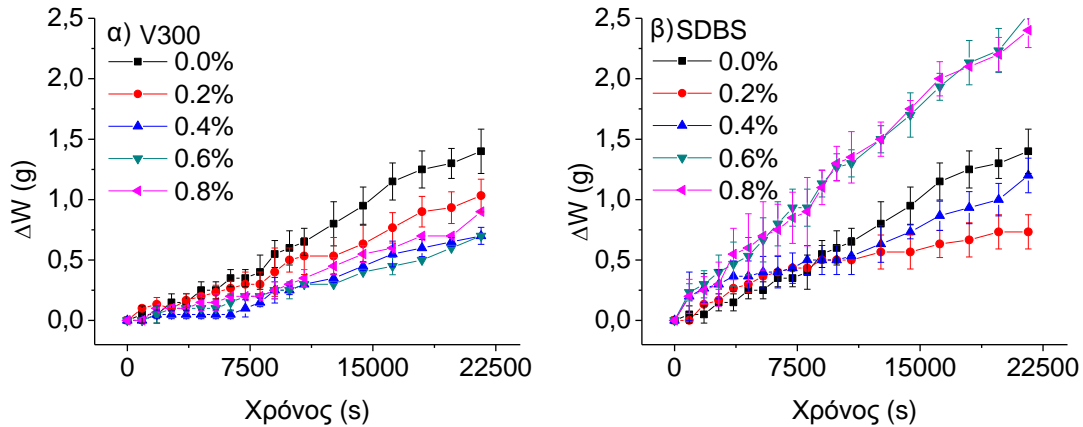
Από το Σχήμα 3.4 παρατηρείται ότι σε δείγματα που περιέχουν V300 η τιμή του  $\Delta W_e$  είναι ελαφρώς υψηλότερη μετά την προσθήκη ΝΣΑ έως και 0.6% κ.β. και μειώνεται για 0.8% κ.β. ΝΣΑ. Αντιθέτως, τα δοκίμια που περιέχουν SDBS δείχνουν μείωση του  $\Delta W_e$  για όλα τα περιεχόμενα ΝΣΑ. Η μείωση κυμαίνεται μεταξύ 8 και 17% ενώ η βέλτιστη απόδοση παρατηρείται σε περιεκτικότητα σε 0.2% κ.β.



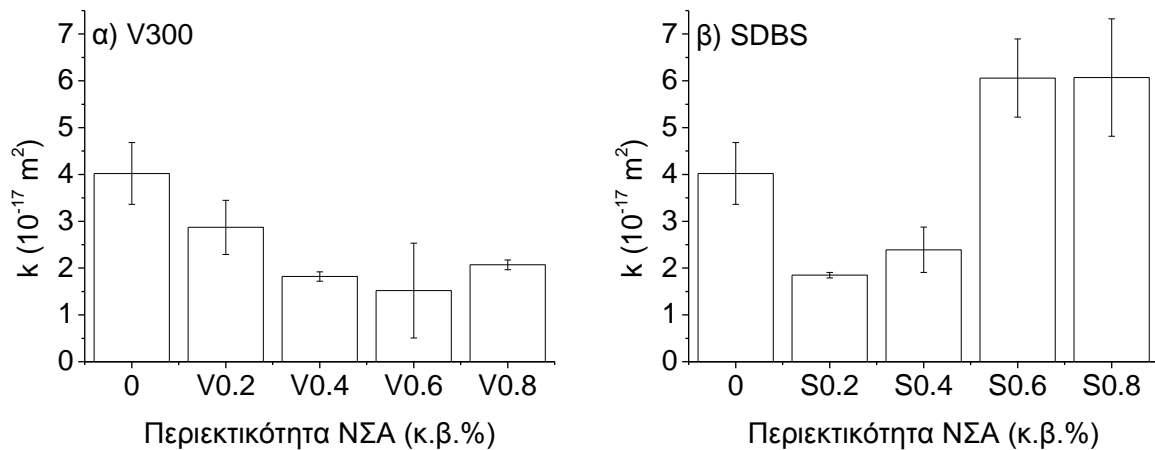
Σχήμα 3. 4 Σχετική μεταβολή της μάζας στην ισορροπία  $\Delta W_e$  μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS μετά από 28 ημέρες ενυδάτωσης[1]

### 3.4.3 Διαπερατότητα ατμών

Προκειμένου να αναλυθεί η επίδραση της νανο-τροποποίησης στη διαπερατότητα ατμών, στο Σχήμα 3.5 παρουσιάζει η σωρευτική απώλεια μάζας της μεθανόλης ως συνάρτηση του χρόνου. Με βάση την κλίση του γραμμικού τμήματος της καμπύλης είναι δυνατόν να υπολογιστεί ο ρυθμός απώλειας μάζας και τελικά ο συντελεστής διαπερατότητας αερίων,  $k$ , όπως περιγράφεται στην ενότητα 3.2.1 (Σχ. 3.6). Παρατηρείται ότι η απώλεια μάζας μεθανόλης μειώνεται σημαντικά με αυξανόμενη περιεκτικότητα σε ΝΣΑ μέχρι το 0.6% σε δείγματα που παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας V300 ως παράγοντα διασποράς (Σχ. 3.5α). Αντίθετα, τα δείγματα με SDBS παρουσιάζουν μείωση της απώλειας μάζας μόνο για τα ποσοστά ΝΣΑ έως 0.4%. Παρόμοιες παρατηρήσεις μπορούν να γίνουν σχετικά με τον συντελεστή διαπερατότητας αερίων  $k$ , ο οποίος δείχνει μείωση μέχρι 62% σε δείγματα που περιέχουν V300, ενώ η αντίστοιχη μείωση για τα περιέχοντα SDBS είναι περίπου 55% για συστάσεις μέχρι 0.4% κ.β. Η προσθήκη υψηλότερων ποσοτήτων ΝΣΑ έχει επιφέρει έως και 50% υψηλότερες τιμές  $k$  (Σχ. 3.6), σε σύγκριση με τα δοκίμια αναφοράς για συστήματα με επιφανειοδραστική ουσία ως μέσο διασποράς.



Σχήμα 3. 5 Σωρευτική απώλεια μάζας μεθανόλης  $\Delta W (t)$  μετά από 28 ημέρες ενυδάτωσης για μη τροποποιημένα και τροποποιημένα με ΝΣΑ κονιάματα με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS [1]

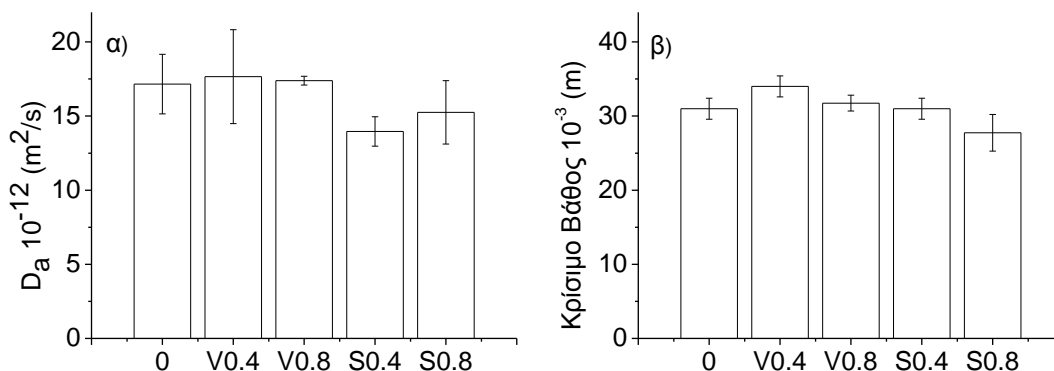


Σχήμα 3. 6 Συντελεστής διαπερατότητας αερίων ( $k$ ) για μη τροποποιημένα και τροποποιημένα με ΝΣΑ κονιάματα με διαφορετικά μέσα διασποράς α) V300 και β) SDBS μετά από 28 ημέρες ενυδάτωσης

#### 3.4.4 Διείσδυση χλωριόντων

Το Σχήμα 3.7α απεικονίζει την επίδραση της προσθήκης ΝΣΑ στον συντελεστή διάχυσης χλωριόντων  $D_a$ , ενώ το Σχήμα 3.7β το αντίστοιχο κρίσιμο βάθος διείσδυσης χλωριόντων.

Το τελευταίο είναι το βάθος διείσδυσης όπου τα χλωριόντα φθάνουν την κρίσιμη τιμή του  $0.05\% Cl^-$ , κάτω από την οποία δεν υπάρχει απειλή για την αντοχή του υλικού [70, 71]. Όπως παρατηρήθηκε, ο φαινομενικός συντελεστής διάχυσης χλωριόντων δεν επηρεάζεται σημαντικά από την προσθήκη ΝΣΑ όταν το V300 χρησιμοποιείται ως μέσο διασποράς, ενώ τα δείγματα με SDBS δείχνουν μέχρι και 20% περίπου μείωση του  $D_a$ , η οποία εμφανίζεται στη σύσταση 0.4% κ.β. % ΝΣΑ. Ταυτόχρονα, το κρίσιμο βάθος διείσδυσης χλωριόντων παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστο, με τις διακυμάνσεις να βρίσκονται μέσα στο τυπικό πειραματικό σφάλμα.



Σχήμα 3. 7 Επίδραση της προσθήκης ΝΣΑ : α) στον φαινόμενο συντελεστή διάχυσης χλωριόντων,  $D_a$  και β) στο κρίσιμο βάθος διείσδυσης χλωριόντων, σε κονιάματα μετά από 28 ημέρες ενυδάτωσης [1]

### 3.4.5 Επίδραση της νανο-τροποποίησης στη μικροδομή

Προκειμένου να αξιολογηθεί η μικροδομή των απλών και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων, οι τιμές κρίσιμων παραμέτρων ποροσιμετρίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.6 ενώ οι κατανομές μεγεθών πόρων των μελετηθέντων δειγμάτων απεικονίζεται στο Σχήμα 3.8.

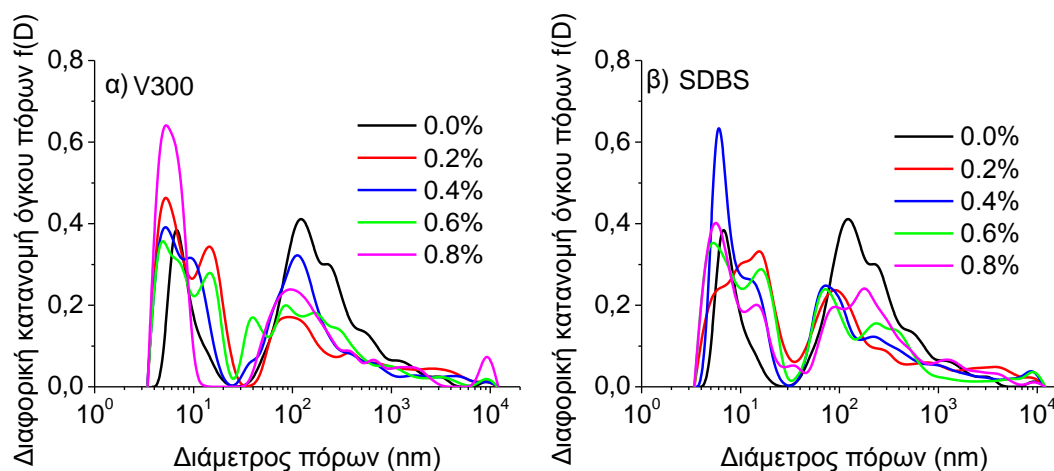
Πίνακας 3.6 Δεδομένα ποροσιμετρίας για μη τροποποιημένα και τροποποιημένα με ΝΣΑ κονιάματα με τη χρήση διαφορετικών μέσων διασποράς [1]

Όνομασία	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$S_p$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Porosity (%)	$\mu$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma$ ( $\mu\text{m}$ )
0.0%	0.060	9.31	14.59	0.091	5.28
V0.2%	0.053	17.93	10.56	0.033	7.03
V0.4%	0.048	13.94	11.67	0.042	6.26
V0.6%	0.053	15.14	10.91	0.040	6.05
V0.8%	0.052	19.41	13.83	0.036	7.90
S0.2%	0.052	12.17	11.08	0.049	6.62
S0.4%	0.056	16.39	13.39	0.040	6.77
S0.6%	0.055	15.79	10.49	0.040	6.25
S0.8%	0.046	12.53	8.06	0.051	7.00

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 3.6, τα μεγέθη  $V_p$ , το πορώδες και το  $\mu$  μειώνονται μετά την εισαγωγή των ΝΣΑ, ενώ το  $S_p$  αυξάνεται. Όταν το V300 χρησιμοποιείται ως μέσο διασποράς, το πορώδες δείχνει μείωση έως και 25% σε περιεκτικότητα 0.6% κ.β., ενώ το  $\mu$  παρουσιάζει μείωση μέχρι 63% σε 0.2% κ.β. ΝΣΑ. Η υψηλότερη μείωση του πορώδους (44%) σε δείγματα που περιέχουν SDBS βρίσκεται σε 0.8% κ.β. ΝΣΑ ενώ η αντίστοιχη μείωση του  $\mu$  (περίπου 56%), βρίσκεται σε 0.6% κ.β. ΝΣΑ.

Επιπλέον, όλα τα φάσματα κατανομών μεγεθών πόρων παρουσιάζουν διάφορες κορυφές σε δύο ξεχωριστές περιοχές. Η πρώτη είναι η περιοχή μεγέθους πόρων μικρότερη από 30 nm, ενώ η δεύτερη αντιστοιχεί σε μεγέθη μεταξύ 30 nm και 10  $\mu\text{m}$  (βλ. Σχ. 3.8). Τα τροποποιημένα με

ΝΣΑ δείγματα δείχνουν μεγαλύτερο πληθυσμό στην πρώτη περιοχή και μικρότερο πληθυσμό στη δεύτερη σε σύγκριση με τα μη τροποποιημένα.

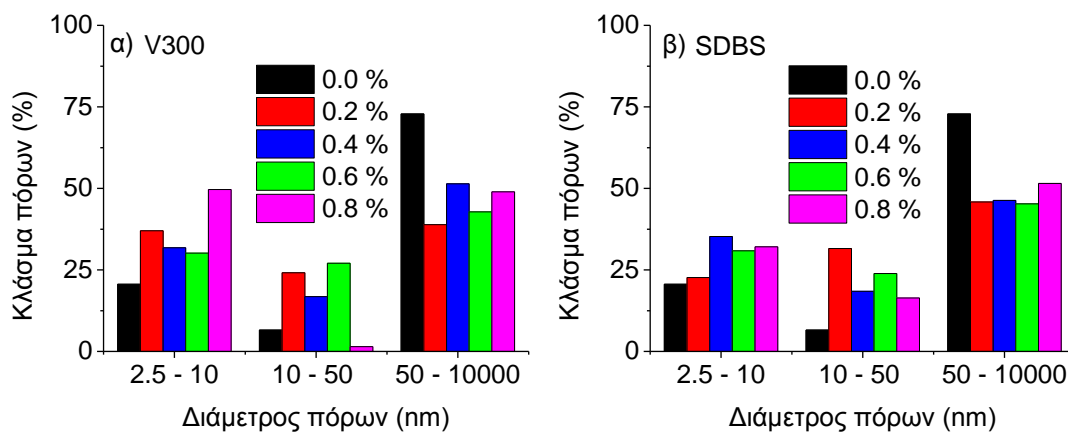


Σχήμα 3. 8 Σύγκριση των κατανομών μεγεθών πόρων μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS μετά από 28 ημέρες ενυδάτωσης [1]

Δεδομένου ότι το κλάσμα των μικρών έως μεγάλων πόρων ή το κλάσμα των τριχοειδών πόρων και η συνδεσιμότητά τους θεωρούνται πιο σημαντικές σε σχέση με τον συνολικό όγκο των πόρων για τις ιδιότητες μεταφοράς των τσιμεντοειδών υλικών [72-76], τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.8 αναλύονται περαιτέρω και το κλάσμα του πορώδους των τροποποιημένων με ΝΣΑ και μη δειγμάτων υπολογίζεται ως συνάρτηση της διαμέτρου πόρων. Τα μεγέθη των πόρων κατανέμονται σε τρεις διακριτές περιοχές - τους μικρούς (πόρους πηκτώματος) με διάμετρο πόρων μεταξύ 2.5 και 10 nm, τα μεσαία τριχοειδή με διάμετρο πόρων μεταξύ 10 και 50 nm και τους μεγάλους τριχοειδείς πόρους με διάμετρο μεταξύ 50 και 10000 nm [73]. Αυτή η διαίρεση έχει γίνει με βάση το ότι οι πόροι του πηκτώματος δεν επηρεάζουν τη διαπερατότητα, ενώ οι τριχοειδείς πόροι επηρεάζουν τόσο τη διαπερατότητα όσο και τις ιδιότητες μεταφοράς. Το κλάσμα του πορώδους σε αυτές τις τρεις διακριτές περιοχές ως συνάρτηση του περιεχομένου ποσοστού ΝΣΑ και του μέσου διασποράς απεικονίζεται στο Σχήμα 3.9.

Όπως παρατηρείται, το κλάσμα των πόρων πηκτώματος αυξάνεται με την προσθήκη υψηλότερων ποσοτήτων ΝΣΑ. Το μέγιστο ποσοστό των πόρων του πηκτώματος (περίπου 50%) βρίσκεται σε δείγματα με βάση το V300 με 0.8% κ.β. ΝΣΑ ενώ το αντίστοιχο κλάσμα για δείγματα με SDBS (περίπου 35%) βρίσκεται σε 0.4% κ.β. ΝΣΑ. Το κλάσμα των μεσαίων τριχοειδών πόρων παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση μετά την προσθήκη των ΝΣΑ, όντας συνολικά υψηλότερο από εκείνο των μη τροποποιημένων δειγμάτων. Τέλος, παρατηρείται

μεγάλη μείωση των τριχοειδών πόρων μεγάλου μεγέθους μετά την προσθήκη ΝΣΑ από το περίπου 73% (μη τροποποιημένο δείγμα) έως 38% για δείγματα με V300 και 45% για αυτά με SDBS. Το κλάσμα των μεγάλων πόρων ποικίλλει με το περιεχόμενο ΝΣΑ σε δείγματα που περιέχουν V300, ενώ παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστο σε αυτά με SDBS για μέχρι και 0.6% κ.β. ΝΣΑ.



Σχήμα 3. 9 Κλάσμα πορώδους στις τρεις διακριτές τριχοειδείς περιοχές μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS μετά από 28 ημέρες ενυδάτωσης [1]

Προκειμένου να εξεταστούν περαιτέρω τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας, γίνεται προσπάθεια να συζητηθεί η επίδραση της νανο-τροποποίησης, με τη βοήθεια μέσω διασποράς, πρώτα στη μικροδομή και μετά στις ιδιότητες μεταφοράς των νανο-σύνθετων υλικών. Περαιτέρω προσπάθεια διερευνά πιθανές συσχετίσεις μεταξύ ιδιοτήτων μεταφοράς και κρίσιμων παραμέτρων συστήματος (π.χ. σχεδιασμός μείγματος, ηλικία ωρίμανσης, παραμέτρους κατανομών μεγεθών πόρων). Είναι σημαντικό να έχουμε κατά νου ότι τα δεδομένα κατανομών μεγεθών πόρων που παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.8 και 3.9 και στον Πίνακα 3.6 δεν είναι απόλυτα λόγω των περιορισμών στη μεθοδολογία της ποροσιμετρίας διεύθυνσης υδραργύρου (MIP). Ο περιορισμοί αυτοί σχετίζονται κυρίως με την ικανότητα της μεθόδου να παρέχει πραγματικά δεδομένα κατανομής μεγέθους πόρων, ενώ ταυτόχρονα τα αποτελέσματα της επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από παράγοντες όπως η γωνία επαφής, η επιφανειακή τάση, η μέθοδος ξήρανσης δείγματος, η προετοιμασία του δείγματος κ.λπ. [77-79]. Έτσι, αντί να προσπαθήσουμε να δημιουργήσουμε καθολικές σχέσεις ιδιοτήτων-μικροδομής, η συζήτηση εδώ θα περιοριστεί στην πραγματοποίηση συγκριτικών εκτιμήσεων των βελτιώσεων των πόρων των εξεταζόμενων συστημάτων [77].

Τα δεδομένα που παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.8 και 3.9 υποδηλώνουν μια μετατόπιση σε λεπτότερα μεγέθη πόρων και μια πιο συμπαγή μικροδομή των νανο-τροποποιημένων



κονιαμάτων σε σύγκριση με τα δοκίμια αναφοράς, όπως φαίνεται από τη μείωση των  $\mu$ ,  $V_p$  και του ποσοστού του πορώδους αλλά και από την αντίστοιχη αύξηση του  $S_p$  και του κλάσματος των μεσο-πόρων (μεγέθη μικρότερα των 50 nm [80]). Αυτό το εύρημα συμφωνεί με προηγούμενες παρατηρήσεις και μπορεί να συνδεθεί με την ικανότητα των ΝΣΑ στην πλήρωση των πόρων μεταξύ των προϊόντων ενυδάτωσης [80-87]. Οι ΝΣΑ θα μπορούσαν επίσης να συμβάλουν στο αυξημένο κλάσμα πόρων μικρότερου μεγέθους λόγω του πορώδους τους. Εξαιτίας του σχήματος τους, οι ΝΣΑ πολλαπλού τοιχώματος παρουσιάζουν εσωτερικές κοιλότητες (κυρίως 3-4 nm) και συσσωρευμένους πόρους (10-40 nm), που σχηματίζονται από την αλληλεπίδραση μεμονωμένων ΝΣΑ [88] που θα μπορούσαν να εξηγήσουν το αυξημένο κλάσμα των μεσο-πόρων στα νανο-τροποποιημένα κονιάματα.

Κατά τη σύγκριση της μικροδομής των νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας τα διαφορετικά μέσα παρατηρείται ότι η διασπορά των ΝΣΑ με τη βοήθεια του V300 οδηγεί σε μεγαλύτερη μετατόπιση από μεγάλους τριχοειδείς πόρους σε πόρους πηκτώματος σε σύγκριση με δείγματα που περιείχαν SDBS, όπου οι τριχοειδείς πόροι κινούνται από μεγάλο σε μεσαίο μέγεθος και λιγότερο σε πόρους πηκτώματος (Σχ. 3.8). Το SDBS είναι ένα αμφίφιλο μόριο που αποτελείται από μια υδρόφιλη σουλφονική ομάδα κεφαλής και μια ομάδα υδρόφοβου αλκυλο-βενζολίου η οποία είναι υπεύθυνη για την υψηλή ικανότητα διασποράς του [89, 90]. Έτσι, δίπλα στο φαινόμενο πλήρωσης, υψηλή ποσότητα απομονωμένων ΝΣΑ στα νανο-τροποποιημένα κονιάματα με SDBS θα μπορούσε να εξηγήσει τη μετατόπιση από μεγάλους σε μεσαίου μεγέθους πόρους. Από την άλλη πλευρά, το V300 ανήκει στην οικογένεια υπερ-πλαστικοποιητών με πολύ-καρβοξυλική βάση, οι οποίοι είναι μακρο-μοριακές επιφανειοδραστικές ουσίες που αποτελούνται από έναν ανιονικό σκελετό και μη ιονικές πλευρικές αλυσίδες [90, 91]. Ενώ ο ανιονικός σκελετός θεωρείται πιο αποτελεσματικός στη διασπορά των νανο-εγκλεισμάτων με βάση τον άνθρακα σε υδατικά διαλύματα, οι μη ιονικές πλευρικές αλυσίδες συμβάλλουν επίσης, κυρίως σε αυξημένη συγκέντρωση υπερ-πλαστικοποιητή [91]. Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2, για τις συγκεκριμένες συνθήκες διασποράς που χρησιμοποιούνται εδώ, προηγούμενες μελέτες απέδειξαν ότι το SDBS είναι περίπου 5 φορές πιο αποτελεσματικό από το V300 σε υδατική διασπορά ΝΣΑ [66]. Αυτή η τεράστια διαφορά, ωστόσο, δεν αντικατοπτρίζεται στη μικροδομή των νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων.

Εκτός από την αποτελεσματικότητα των τασιενεργών ουσιών στην διασπορά των ΝΣΑ, μια άλλη βασική πτυχή που πρέπει να εξετασθεί αφορά τις προσμίξεις που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή των δύο κατηγοριών νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων, τη δυναμική τους αλληλεπίδραση με την τσιμεντοειδή μήτρα και τελικά την επίδρασή τους στη μικροδομή. Το

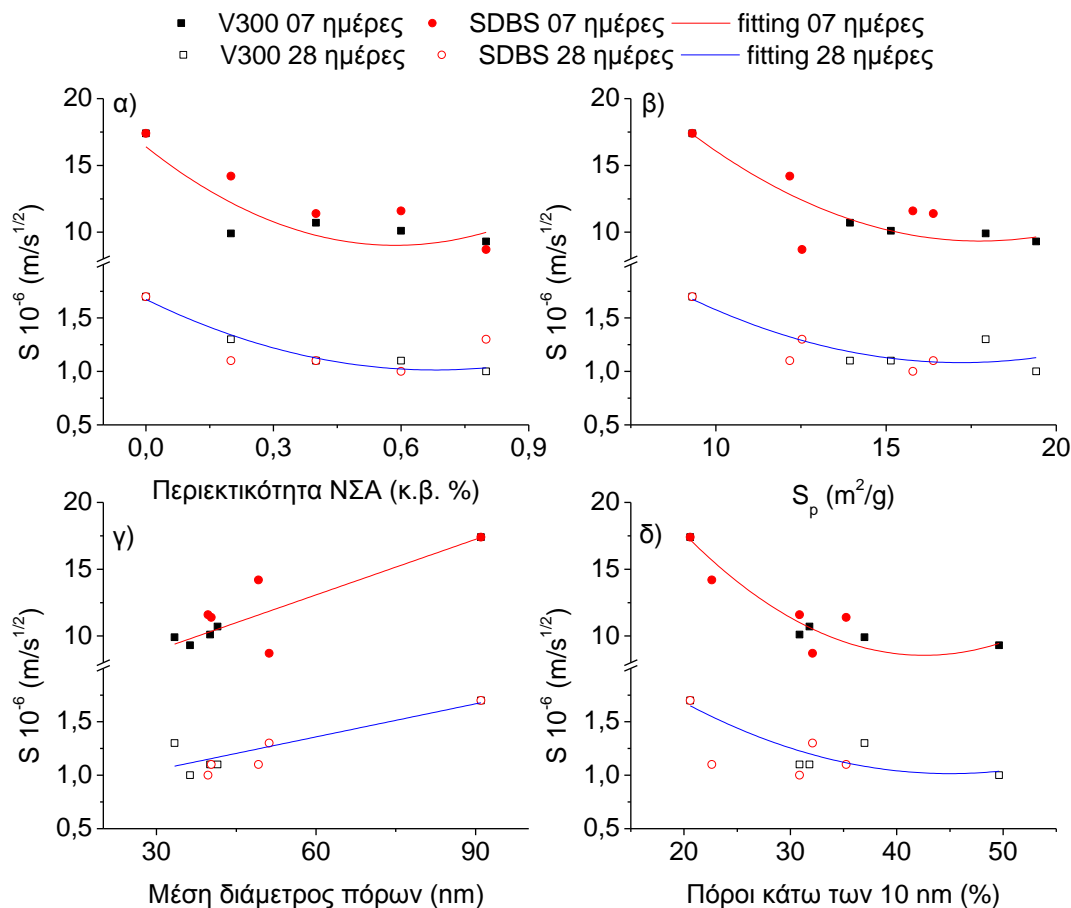
SDBS συνδέεται με την εισαγωγή αέρα σε τσιμεντοειδή υλικά, που ανιχνεύεται ως κενά με μεγέθη άνω των 10 μm [92]. Παρόλο που δεν παρατηρήθηκαν κενά αυτού του μεγέθους στα δεδομένα ποροσιμετρίας (εκτός της περιοχής μέτρησης), τα αποτελέσματα του περιεχόμενου αέρα, που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4, υποδηλώνουν ότι η προσθήκη του αντι-αφριστικού μέσου καθώς και η διαδικασία απαέρωσης των αιωρημάτων «ρυθμίζουν» τον περιεχόμενο αέρα οδηγώντας σε παρόμοιες τιμές με τα μη τροποποιημένα κονιάματα. Από την άλλη πλευρά, μια πιο προσεκτική ματιά στη σύνθεση των δειγμάτων με V300 παρατηρείται ότι η συνολική ποσότητα των υπερ-πλαστικοποιητών που βασίζονται σε πολυ-καρβοξυλικά (είτε με τη μορφή μέσου διασποράς, δηλ. V300 ή ως τροποποιητή εργασιμότητας, δηλ. V600) είναι 2-3 φορές υψηλότερη από εκείνη που χρησιμοποιείται σε δείγματα SDBS (εφαρμόζεται μόνο με τη μορφή τροποποιητή εργασιμότητας, δηλ. V600) (βλ. Πίνακα 3.4). Οι υπερ-πλαστικοποιητές είναι γνωστό ότι επηρεάζουν τη δομή πόρων των τσιμεντοειδών υλικών αλλάζοντας την μικροδομή του τσιμέντου, μεταβάλλοντας τη διαδικασία ενυδάτωσης και γεμίζοντας πόρους και ρωγμές στις ζώνες μετάβαση [93, 94]. Έχει τεκμηριωθεί ότι η χρήση υπερ-πλαστικοποιητών με πολύ-καρβοξυλική βάση οδηγεί σε βελτιωμένη ενυδάτωση και υψηλότερη ποσότητα πόρων πηκτώματος μετά από 7 ημέρες σκλήρυνσης και μείωση του συνολικού πορώδους και αντίστοιχη αύξηση των μεσο-πόρων κονιαμάτων τσιμέντου μετά από 28 ημέρες σκλήρυνσης [93, 95]. Αυτό εξηγεί γιατί τα δείγματα με V300 παρουσιάζουν σημαντική μείωση των πόρων μεγάλου μεγέθους υπέρ των πόρων πηκτώματος. Έτσι, η βελτίωση των πόρων στα νανο-σύνθετα δεν μπορεί να αποδοθεί αποκλειστικά στην παρουσία μεμονωμένων ΝΣΑ και την πιθανή πλήρωση των πόρων καθώς σε μία κατηγορία δοκιμών συνδέεται άμεσα με την παρουσία υψηλής ποσότητας υπερ-πλαστικοποιητή, με αποτέλεσμα την παραγωγή ενός πιο συμπαγούς υλικού.

Όσον αφορά την επίδραση του περιεχομένου ποσοστού ΝΣΑ στη μικροδομή των νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων, συνάγεται το συμπέρασμα ότι η προσθήκη 0.2% κ.β. επαρκεί για να μειώσει το κλάσμα των μεγάλων τριχοειδών πόρων κατά 25-30% στα δείγματα με SDBS και V300, ενώ υψηλότερες ποσότητες ΝΣΑ έχουν ως αποτέλεσμα μη μονοτονική μεταβολή των μεγάλων τριχοειδών πόρων, ειδικά σε δείγματα με V300, επιβεβαιώνοντας την ύπαρξη συζευγμένης επίδρασης μεταξύ της διασποράς των ΝΣΑ και της διασποράς / αποσυσσωμάτωσης κόκκων του τσιμέντου από τα μέσα διασποράς.

#### 3.4.6 Συσχέτιση ιδιοτήτων μεταφοράς και παραμέτρων των συστημάτων

Τα δεδομένα που παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.1 και 3.2 καθώς και στον Πίνακα 3.5 υποδηλώνουν μεγάλη μείωση των  $i$ ,  $S$ ,  $C$  μετά από τη νανο-τροποποίηση στα δοκίμια που ενυδατώθηκαν για 7 αλλά και για 28 ημέρες, αλλά η εξέλιξη των υπό μελέτη ιδιοτήτων με το

περιεχόμενο ΝΣΑ, την ηλικία σκλήρυνσης και τον τύπο του μέσου διασποράς δεν είναι μονοτονική. Οι προσπάθειες συσχέτισης της απορροφητικότητας με το κλάσμα των πόρων, το  $V_p$  και το % πορώδες με τα μεγέθη του πειράματος τριχοειδούς προσρόφησης ( $i$ ,  $C$ ) δείχνουν χαμηλή ή και καθόλου συσχέτιση. Η απορρόφηση του νερού και ο ρυθμός της παρέχουν ενδιαφέρουσες πληροφορίες σχετικά με τον όγκο, το μέγεθος και την κατανομή μεγέθους των πόρων του υπό μελέτη υλικού, καθώς εξαρτώνται τόσο από την τριχοειδή πίεση όσο και από το αποτελεσματικό πορώδες [2, 31].



Σχήμα 3. 10 Συσχέτιση μεταξύ της απορρόφησης και: α) του περιεχομένου ΝΣΑ, β) της ειδικής επιφάνειας των πόρων,  $S_p$ , γ) του  $\mu$  και δ) του κλάσματος πόρων κάτω των 10 nm (πόροι πηκτώματος) μη τροποποιημένων και τροποποιημένων κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς και ποσοστά ΝΣΑ μετά από 28ημέρες ενυδάτωσης [1]

Ωστόσο, δεν είναι εύκολο να βρεθεί το κατάλληλο μέτρο που αντιπροσωπεύει το μέγεθος των πόρων στην περίπτωση ενός πραγματικού συστήματος, αφού όπως παρατηρήθηκε στο Σχήμα 3.8 και επαληθεύεται στον Πίνακα 3.6 από τις υψηλές τιμές του  $\sigma$ , όλα τα μετρηθέντα φάσματα είναι πολυμορφικά σε μια ευρεία περιοχή μεγέθους πόρων. Επομένως, το  $\mu$  μπορεί να θεωρηθεί

ως μέτρο της θέσης κάθε κατανομής μεγεθών πόρων, αντί να αντιπροσωπεύει το πιο συχνό μέγεθος πόρων που ανιχνεύθηκε.

Αντί να επιλεγθεί ένα αυθαίρετο μέγεθος πόρων, γίνεται προσπάθεια να συσχετιστεί ο ρυθμός απορρόφησης  $S$  μετά από 7 και 28 ημέρες σκλήρυνσης με το περιεχόμενο ΝΣΑ και τις κρίσιμες παραμέτρους ποροσιμετρίας που περιλαμβάνουν τα  $S_p$ ,  $\mu$  και το % κλάσμα των πόρων πηκτώματος.

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.10, και στις 7 και στις 28 ημέρες ενυδάτωσης των κονιαμάτων, υπάρχει αρκετή διασπορά στην συσχέτιση του  $S$  με τις προαναφερθείσες παραμέτρους. Η γενική τάση είναι ότι το  $S$  παρουσιάζει μια αρχική πτώση μέχρι μια ορισμένη τιμή του περιεχομένου ΝΣΑ (3.10α), του  $S_p$  (3.10β) και του κλάσματος των πόρων πηκτώματος (3.10δ) και στη συνέχεια σταθεροποιείται. Το σημείο αποκοπής αυτής της πτώσης βρίσκεται στο 0.2-0.4% κ.β. ΝΣΑ,  $S_p \sim 12 \text{ m}^2/\text{g}$ , και κλάσμα πόρων πηκτώματος  $\sim 30\%$ . Αντίθετα, το Σχήμα 3.10γ παρουσιάζει μία αυξανόμενη τάση μεταξύ  $S$  και  $\mu$  σε δείγματα που περιέχουν V300 και SDBS, η οποία αναμενόταν δεδομένου ότι το  $\mu$  αντιπροσωπεύει τη μετατόπιση από τους μεγαλύτερους προς τους μικρότερους πόρους στα νανο-τροποποιημένα κονιάματα. Συνολικά μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι, μια μικρή ποσότητα ΝΣΑ, τόσο χαμηλή όσο το 0.2%, έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική βελτίωση της δομής των πόρων, και είναι αρκετή για να εμποδίσει την εκτεταμένη μεταφορά λόγω της απορρόφησης.

Οι προσπάθειες συσχέτισης της μεταβολής της μάζας σε ισορροπία,  $\Delta W_e$ , με πειραματικά εκτιμημένες ιδιότητες από τη δοκιμή απορροφητικότητας καθώς και από μικροδομικές παραμέτρους δεν δείχνουν σαφή συσχέτιση. Μετά από πλήρη εμβάπτιση παρατηρείται στο Σχήμα 3.4 ότι το  $\Delta W_e$  είναι ελαφρώς υψηλότερο σε νανο-τροποποιημένα δείγματα με V300 (εκτός από εκείνα με 0.8% κατά βάρος ΝΣΑ) ενώ τα δείγματα που περιέχουν SDBS παρουσιάζουν μικρή ελάττωση του  $\Delta W_e$  η οποία όμως μειώνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε ΝΣΑ.

Αν και η αρχική ιδέα ήταν να χρησιμοποιηθεί αυτή η δοκιμή ως εργαλείο για την αξιολόγηση του συνολικού όγκου των ανοιχτών πόρων [27, 69], λόγω της μεγάλης ποσότητας προσμίξεων (Πίνακας 3.4), φαίνεται ότι η μεταφορά υγρασίας λαμβάνει χώρα επίσης μέσω αλληλεπιδράσεων του νερού με αντιδραστικές ομάδες των προσμίξεων (για παράδειγμα πολικές ομάδες) και όχι μόνο μέσω τριχοειδούς προσρόφησης. Όπως αναφέρεται στο κεφάλαιο 2, το SDBS περιέχει μια υδρόφιλη σουλφονική ομάδα η οποία μπορεί να αλληλεπιδρά με το νερό μέσω δεσμών υδρογόνου [92]. Οι υπερ-πλαστικοποιητές που βασίζονται σε πολυκαρβοξυλικές ενώσεις έχουν επίσης υδροξυλ-ομάδες και καρβοξυλ-ομάδες με υψηλές

πολικότητες που εμφανίζουν συσχέτιση με το νερό [91]. Συνεπώς, εδώ η νανο-τροποποίηση, με τη βοήθεια μέσων διασποράς, οδηγεί σε δύο ανταγωνιστικούς μηχανισμούς. Πρώτον, στη μείωση της απορρόφησης υγρασίας λόγω τριχοειδούς προσρόφησης, που σχετίζεται με την βελτίωση του πορώδους του συστήματος και δεύτερον, την αύξηση του περιεχομένου νερού μέσω της αλληλεπίδρασης που συνδέεται με την υψηλή ποσότητα μέσων διασποράς και την αλληλεπίδρασή τους με το νερό.

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι οι αλληλεπιδράσεις νερού/μέσου διασποράς μπορεί επίσης να λάβουν χώρα κατά τη διάρκεια της δοκιμής απορρόφησης υγρασίας μέσω τριχοειδούς προσρόφησης, που θα μπορούσε να εξηγήσει μερικές από τις αποκλίσεις που βρέθηκαν στα  $i$  και  $C$  ως συνάρτηση του μέσου διασποράς και του περιεχομένου ΝΣΑ. Ωστόσο, λόγω της μερικής εμβάπτισης των δειγμάτων, η κινητήρια δύναμη της μεταφοράς είναι τριχοειδής. Παρόμοιες παρατηρήσεις μπορούν να γίνουν και με τα αποτελέσματα της διαπερατότητας ατμών και την προσπάθεια συσχέτισής του ειδικού συντελεστή διαπερατότητας ατμών,  $k$ , με τις παραμέτρους μικροδομής. Η μείωση της διαπερατότητας σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα ΝΣΑ (μέχρι 0.6%) που παρουσιάζεται στα Σχήματα 3.5 και 3.6 μπορεί να συσχετιστεί με τη βελτίωση των πόρων στα δείγματα με V300 σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες είτε πειραματικές ή/και μοντελοποίησης [96, 97].

Από την άλλη πλευρά, τα δείγματα με SDBS είναι λιγότερο διαπερατά μέχρι και 0.4% ΝΣΑ ενώ σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα ΝΣΑ η διαπερατότητα αυξάνεται δραστικά. Δεδομένου ότι όλα τα νανο-τροποποιημένα με SDBS κονιάματα παρουσιάζουν σημαντική βελτίωση των πόρων, αυτό το αποτέλεσμα δεν μπορεί να συσχετιστεί με τη δομή πόρων του συστήματος και θα πρέπει να συνδεθεί με το σχεδιασμό του μείγματος. Το SDBS είναι ένα σχετικά μικρό μόριο και το ίδιο ισχύει και για τη μεθανόλη. Συνεπώς, θεωρείται ότι η αύξηση της ποσότητας του SDBS με την αύξηση του περιεχομένου ΝΣΑ επιτρέπει τη διέλευση της μεθανόλης από τις περιοχές του δοκιμίου όπου συγκρατείται το SDBS.

Τέλος, όσον αφορά την εισχώρηση χλωριόντων, τα αποτελέσματα που προέκυψαν δεν είναι καθοριστικά και απαιτείται συστηματικότερη μελέτη προκειμένου να βρεθούν συσχετισμοί μεταξύ της μικροδομής, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και του συντελεστή διάχυσης χλωριόντων.

### **3.5 Συμπεράσματα**

Στο παρόν κεφάλαιο διερευνήθηκαν δύο κρίσιμα προβλήματα σχετικά με την ανθεκτικότητα των τσιμεντοκονιαμάτων που έχουν τροποποιηθεί με ΝΣΑ. Το πρώτο είναι η εξάρτηση των ιδιοτήτων μεταφοράς από το περιεχόμενο ΝΣΑ και από το μέσο διασποράς και το δεύτερο

είναι η συσχέτιση των ιδιοτήτων μεταφοράς με τη μικροδομή των τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων. Δύο τύποι μέσων διασποράς, μια ανιοντική τασιενεργή ουσία (SDBS) και ένας υπερ-πλαστικοποιητής (V300) συνέβαλαν στη διασπορά των ΝΣΑ σε συγκεντρώσεις 0.2-0.8% κ.β. του τσιμέντου. Οι ιδιότητες μεταφοράς καθορίστηκαν μετρώντας τους συντελεστές απορρόφησης υγρασίας, την απορρόφηση υγρασίας λόγω διάχυσης, τους συντελεστές διαπερατότητας ατμών και διείδυσης χλωριούχων. Επίσης έγινε συσχέτιση αυτών των παραμέτρων με τα αποτελέσματα ποροσιμετρίας υδραργύρου. Βάσει των αποτελεσμάτων που προέκυψαν, μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η βελτίωση των πόρων στα νανο-τροποποιημένα κονιάματα οφείλεται σε συζευγμένη επίδραση μεταξύ της διασποράς των ΝΣΑ και της απο-συσσωμάτωσης του τσιμέντου από τα μέσα διασποράς.
- Η νανο-τροποποίηση, με τη βοήθεια μέσων διασποράς, οδηγεί σε δύο ανταγωνιστικούς μηχανισμούς όσον αφορά τις ιδιότητες μεταφοράς, α) Μείωση της απορρόφησης λόγω της τριχοειδούς αναρρόφησης που σχετίζεται με την βελτίωση του πορώδους του συστήματος και/ή β) την αλληλεπίδραση μεταξύ του μέσου μεταφοράς και των προσμίξεων.

Συνολικά μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι οι ιδιότητες μεταφοράς των νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων εξαρτώνται από το σύστημα και δεν μπορούν να σχετιστούν αποκλειστικά με τις παραμέτρους μικροδομής και/ή με το περιεχόμενο ΝΣΑ. Η ποσότητα των μέσων διασποράς (και άλλων πρόσθετων) που χρησιμοποιούνται για τη διευκόλυνση της νανο-τροποποίησης και η συνάφειά τους με τα μέσα μεταφοράς πρέπει επίσης να ληφθεί υπόψη κατά την εξέταση των φαινομένων μεταφοράς. Στα συγκεκριμένα συστήματα που μελετώνται εδώ μια μικρή ποσότητα ΝΣΑ, τόσο χαμηλή όσο 0.2-0.4 % κ.β., που η διασπορά τους έχει πραγματοποιηθεί με τη βοήθεια των V300 ή SDBS, είναι ευεργετική για τις ιδιότητες μεταφοράς, καθώς έχει σαν αποτέλεσμα μειωμένη απορροφητικότητα και διαπερατότητα ατμών.

### 3.6 Βιβλιογραφία κεφαλαίου

1. Alafogianni, P., et al., *Effect of CNT addition and dispersive agents on the transport properties and microstructure of cement mortars*. Construction and Building Materials, 2019. **197**: p. 251-261.
2. Castro, J., D. Bentz, and J. Weiss, *Effect of sample conditioning on the water absorption of concrete*. Cement and Concrete Composites, 2011. **33**(8): p. 805-813.
3. Garboczi, E.J., *Permeability, diffusivity, and microstructural parameters: a critical review*. Cement and concrete research, 1990. **20**(4): p. 591-601.
4. Zhang, Y. and M. Zhang, *Transport properties in unsaturated cement-based materials—A review*. Construction and Building Materials, 2014. **72**: p. 367-379.

5. Henkensiefken, R., et al., *Water absorption in internally cured mortar made with water-filled lightweight aggregate*. Cement and Concrete Research, 2009. **39**(10): p. 883-892.
6. Saeidpour, M., *Experimental studies of sorption and transport of moisture in cement based materials with supplementary cementitious materials*. 2015.
7. Han, B., et al., *Transport properties of carbon-nanotube/cement composites*. Journal of materials engineering and performance, 2013. **22**(1): p. 184-189.
8. Wang, B.-M., et al., *Preparation and durability of cement-based composites doped with multi-walled carbon nanotubes*. Nanoscience and Nanotechnology Letters, 2015. **7**(5): p. 411-416.
9. Lu, L., D. Ouyang, and W. Xu, *Mechanical properties and durability of ultra high strength concrete incorporating multi-walled carbon nanotubes*. Materials, 2016. **9**(6): p. 419.
10. del Carmen Camacho, M., et al., *Mechanical properties and durability of CNT cement composites*. Materials, 2014. **7**(3): p. 1640-1651.
11. Al-Dahawi, A., et al., *Electrical percolation threshold of cementitious composites possessing self-sensing functionality incorporating different carbon-based materials*. Smart Materials and Structures, 2016. **25**(10): p. 105005.
12. Dalla, P.T., et al., *Carbon nanotubes and nanofibers as strain and damage sensors for smart cement*. Materials Today Communications, 2016. **8**: p. 196-204.
13. Mohammadi, B., *Development of concrete water absorption testing for quality control*. 2013, Concordia University.
14. Nolan, E.A., *Influence of near surface moisture gradients in concrete on 'Autoclam' permeation measurements*. 1996, Queen's University of Belfast.
15. Pitroda, J., et al., *Evaluation of sorptivity and water absorption of concrete with partial replacement of cement by thermal industry waste (Fly Ash)*. International Journal of Engineering and Innovative Technology (IJEIT), 2013. **2**(7).
16. Hall, C., *Water sorptivity of mortars and concretes: a review*. Magazine of concrete research, 1989. **41**(147): p. 51-61.
17. Zhao, Z., *Transport properties of pseudo ductile cementitious composites*. 2012.
18. Glanville, W., *The permeability of Portland cement concrete*, Building Research Tech. 1931, Paper.
19. Levitt, M., *The ISAT—A non-destructive test for the durability of concrete*. British Journal of NDT, 1971. **13**(4).
20. Bungey, J., S. Millard, and M. Grantham, *Ultrasonic pulse velocity methods*. Testing of Concrete in Structures, Taylor & Francis, New York, 2006.
21. Torrent, R. and L.F. Luco, *Report 40: Non-Destructive Evaluation of the Penetrability and Thickness of the Concrete Cover-State-of-the-Art Report of RILEM Technical Committee 189-NEC*. Vol. 40. 2007: RILEM publications.
22. Montgomery, F. *Early experience with a new concrete permeability apparatus*. in *Proc. 2nd. Int. Conf. on Structural Faults and Repair*, 1985. 1985.
23. Basheer, M., R. Montgomery, and A. Long, *The 'Autoclam' for Measuring the Surface Absorption and Permeability of Concrete on Site*. 1991: Queen's University of Belfast, Department of Civil Engineering.
24. Tam, C.M., V.W. Tam, and K.M. Ng, *Assessing drying shrinkage and water permeability of reactive powder concrete produced in Hong Kong*. Construction and Building Materials, 2012. **26**(1): p. 79-89.
25. ASTM, C., *1585-04. Standard Test Method for Measurement of Rate of Absorption of Water by Hydraulic-Cement Concretes*. ASTM International, 2004.
26. ASTM, C., *642, Standard test method for density, absorption, and voids in hardened concrete*. Annual book of ASTM standards, 2006. **4**: p. 02.

27. De Schutter, G. and K. Audenaert, *Evaluation of water absorption of concrete as a measure for resistance against carbonation and chloride migration*. Materials and structures, 2004. **37**(9): p. 591.
28. Van Belleghem, B., et al., *Capillary water absorption in cracked and uncracked mortar—A comparison between experimental study and finite element analysis*. Construction and Building Materials, 2016. **110**: p. 154-162.
29. Wilson, M., M. Carter, and W. Hoff, *British Standard and RILEM water absorption tests: A critical evaluation*. Materials and Structures, 1999. **32**(8): p. 571-578.
30. Hall, C. and T.K.-M. Tse, *Water movement in porous building materials—VII. The sorptivity of mortars*. Building and Environment, 1986. **21**(2): p. 113-118.
31. Zhang, S. and L. Zong, *Evaluation of relationship between water absorption and durability of concrete materials*. Advances in Materials Science and Engineering, 2014. **2014**.
32. Fick, A., *Ueber diffusion*. Annalen der Physik, 1855. **170**(1): p. 59-86.
33. Luikov, A., *Heat and mass transfer in capillary-porous bodies*, in *Advances in heat transfer*. 1964, Elsevier. p. 123-184.
34. Wang, B. and Z. Fang, *Heat and mass transfer in wet porous media and a method proposed for determination of the moisture transport properties*. Heat Technol, 1984. **2**(1): p. 29-42.
35. Bu-Xuan, W. and F. Zhao-Hong, *Water absorption and measurement of the mass diffusivity in porous media*. International journal of heat and mass transfer, 1988. **31**(2): p. 251-257.
36. Garbalińska, H., *Measurement of the mass diffusivity in cement mortar: use of initial rates of water absorption*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2002. **45**(6): p. 1353-1357.
37. Crank, J., *The mathematics of diffusion*. 1979: Oxford university press.
38. Abramowitz, M. and I.A. Stegun, *Handbook of mathematical functions: with formulas, graphs, and mathematical tables*. Vol. 55. 1964: Courier Corporation.
39. Beushausen, H. and L. Fernandez-Luco, *Performance-based specifications and control of concrete durability*. State-of-the-Art Report RILEM TC 230-PSC, 2015.
40. Jacobs, F., et al., *Recommendations for the quality control of concrete with air permeability measurements*. VSS report, 2009. **641**.
41. Alshamsi, A.M. and H.D. Imran, *Development of a permeability apparatus for concrete and mortar*. Cement and concrete research, 2002. **32**(6): p. 923-929.
42. Dinku, A. and H. Reinhardt, *Gas permeability coefficient of cover concrete as a performance control*. Materials and Structures, 1997. **30**(7): p. 387-393.
43. Loosveldt, H., Z. Lafhaj, and F. Skoczylas, *Experimental study of gas and liquid permeability of a mortar*. Cement and Concrete Research, 2002. **32**(9): p. 1357-1363.
44. Torrent, R.J., *A two-chamber vacuum cell for measuring the coefficient of permeability to air of the concrete cover on site*. Materials and Structures, 1992. **25**(6): p. 358-365.
45. Reinhardt, H. and J. Mijnsbergen, *In-situ measurement of permeability of concrete cover by overpressure*, in *The Life of Structures*. 1989, Elsevier. p. 243-254.
46. Morimoto, T., et al. *Self-healing properties of ultra high performance strain hardening cementitious composites (UHP-SHCC)*. in *4th International Conference on Construction Materials, Nagoya, Japan*. 2009.
47. Dhir, R., P. Hewlett, and Y. Chan, *Near surface characteristics of concrete: intrinsic permeability*. Magazine of concrete research, 1989. **41**(147): p. 87-97.
48. Felder, R.M. and R.W. Rousseau, *Elementary principles of chemical processes*. 1986: Wiley NY etc.
49. Reid, R.C., J.M. Prausnitz, and B.E. Poling, *The properties of gases and liquids*. 1987.



50. Yuan, Q., *Fundamental studies on test methods for the transport of chloride ions in cementitious materials*. Belgium: Ghent University, 2009.
51. Nordtest, N., *Concrete, Hardened: Accelerated Chloride Penetration*. 1995, Nordtest Espoo, Finland.
52. ASTM, C., 1556, "Standard Test Method for Determining the Apparent Chloride Diffusion Coefficient of Cementitious Mixtures by Bulk Diffusion," *ASTM*. Annual book ASTM standards, 2003.
53. Build, N., 355. *Concrete, mortar and cement-based repair materials: Chloride diffusion coefficient from migration cell experiments'*, Ed, 1997. **2**.
54. Truc, O., J. Ollivier, and M. Carcassès, *A new way for determining the chloride diffusion coefficient in concrete from steady state migration test*. *Cement and Concrete Research*, 2000. **30**(2): p. 217-226.
55. Build, N., 492. *Concrete, mortar and cement-based repair materials: chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments*, 1999. **3**.
56. Luping, T. and L.-O. Nilsson, *Rapid determination of the chloride diffusivity in concrete by applying an electric field*. *Materials Journal*, 1993. **89**(1): p. 49-53.
57. Lu, X., *Application of the Nernst-Einstein equation to concrete*. *Cement and Concrete Research*, 1997. **27**(2): p. 293-302.
58. ASTM, C., 1202. *Rapid Chloride Permeability*, 1997.
59. AASHTO, T., 277, *Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration*. American Association of State Highway and Transportation Officials, 2007.
60. Park, B., et al., *A novel short-term immersion test to determine the chloride ion diffusion coefficient of cementitious materials*. *Construction and Building Materials*, 2014. **57**: p. 169-178.
61. Grindler, P., *Germann Instruments A. S*, Copenhagen, Denmark, 1996.
62. Mohammed, A., et al., *Incorporating graphene oxide in cement composites: A study of transport properties*. *Construction and Building Materials*, 2015. **84**: p. 341-347.
63. Du, H. and S. Dai Pang, *Enhancement of barrier properties of cement mortar with graphene nanoplatelet*. *Cement and Concrete Research*, 2015. **76**: p. 10-19.
64. Giannakopoulou, F., et al., *Characterization of multi-walled carbon nanotubes and application for Ni<sup>2+</sup> adsorption from aqueous solutions*. *Desalination and Water Treatment*, 2016. **57**(25): p. 11623-11630.
65. Dassios, K.G., et al., *Optimization of sonication parameters for homogeneous surfactant-assisted dispersion of multiwalled carbon nanotubes in aqueous solutions*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015. **119**(13): p. 7506-7516.
66. Alafogianni, P., et al., *On the efficiency of UV-vis spectroscopy in assessing the dispersion quality in sonicated aqueous suspensions of carbon nanotubes*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016. **495**: p. 118-124.
67. Bágel, L. and V. Živica, *Relationship between pore structure and permeability of hardened cement mortars: On the choice of effective pore structure parameter*. *Cement and Concrete Research*, 1997. **27**(8): p. 1225-1235.
68. Washburn, E.W.J.P.r., *The dynamics of capillary flow*. 1921. **17**(3): p. 273.
69. Khatib, J.M. and R.M. Clay, *Absorption characteristics of metakaolin concrete*. *Cement and concrete Research*, 2004. **34**(1): p. 19-29.
70. Angst, U., et al., *Critical chloride content in reinforced concrete—a review*. *Cement and concrete research*, 2009. **39**(12): p. 1122-1138.
71. Lin, Y.-W., et al., *Durability Properties of Sprayed Engineered Cementitious Composite*. *ACI Materials Journal*, 2013. **110**(5).
72. Živica, V., *Relationship between pore structure and permeability of hardened cement mortars: on the choice of effective pore structure parameter*. *Cement and Concrete Research*, 1997. **27**(8): p. 1225-1235.

73. Pipilikaki, P. and M. Beazi-Katsioti, *The assessment of porosity and pore size distribution of limestone Portland cement pastes*. Construction and Building Materials, 2009. **23**(5): p. 1966-1970.
74. Zhao, H., et al., *Influence of pore structure on compressive strength of cement mortar*. The Scientific World Journal, 2014. **2014**.
75. Yang, C., S. Cho, and L. Wang, *The relationship between pore structure and chloride diffusivity from ponding test in cement-based materials*. Materials chemistry and physics, 2006. **100**(2-3): p. 203-210.
76. Khatib, J. and P. Mangat, *Absorption characteristics of concrete as a function of location relative to casting position*. Cement and concrete research, 1995. **25**(5): p. 999-1010.
77. Ma, H., *Mercury intrusion porosimetry in concrete technology: tips in measurement, pore structure parameter acquisition and application*. Journal of porous materials, 2014. **21**(2): p. 207-215.
78. Gallé, C., *Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry: a comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying*. Cement and Concrete Research, 2001. **31**(10): p. 1467-1477.
79. Cook, R.A. and K.C. Hover, *Mercury porosimetry of hardened cement pastes*. Cement and Concrete research, 1999. **29**(6): p. 933-943.
80. Parveen, S., S. Rana, and R. Fangueiro, *A review on nanomaterial dispersion, microstructure, and mechanical properties of carbon nanotube and nanofiber reinforced cementitious composites*. Journal of Nanomaterials, 2013. **2013**: p. 80.
81. Han, B., et al., *Review of nanocarbon-engineered multifunctional cementitious composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015. **70**: p. 69-81.
82. Manzur, T., N. Yazdani, and M.A.B. Emon, *Potential of carbon nanotube reinforced cement composites as concrete repair material*. Journal of Nanomaterials, 2016. **2016**: p. 2.
83. Nochaiya, T. and A. Chaipanich, *Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials*. Applied Surface Science, 2011. **257**(6): p. 1941-1945.
84. Zou, B., et al., *Effect of ultrasonication energy on engineering properties of carbon nanotube reinforced cement pastes*. Carbon, 2015. **85**: p. 212-220.
85. Yakovlev, G., et al., *Modification of cement matrix using carbon nanotube dispersions and nanosilica*. Procedia Engineering, 2017. **172**: p. 1261-1269.
86. Li, G.Y., P.M. Wang, and X. Zhao, *Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes*. Carbon, 2005. **43**(6): p. 1239-1245.
87. Xu, S., J. Liu, and Q. Li, *Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement paste*. Construction and Building Materials, 2015. **76**: p. 16-23.
88. Yang, Q.-H., et al., *Adsorption and capillarity of nitrogen in aggregated multi-walled carbon nanotubes*. Chemical Physics Letters, 2001. **345**(1-2): p. 18-24.
89. Suttipong, M., et al., *Role of surfactant molecular structure on self-assembly: aqueous SDBS on carbon nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(35): p. 17286-17296.
90. Flatt, R.J., et al., *Conformation of adsorbed comb copolymer dispersants*. Langmuir, 2008. **25**(2): p. 845-855.
91. Metaxa, Z., *Polycarboxylate based superplasticizers as dispersant agents for exfoliated graphene nanoplatelets reinforcing cement based materials*. J. Eng. Sci. and Techno. Rev, 2015. **8**(5): p. 1-5.

92. Negim, E.-S., et al., *Effects of surfactants on the properties of mortar containing Styrene/Methacrylate superplasticizer*. The Scientific World Journal, 2014. **2014**.
93. Zhang, Y. and X. Kong, *Influences of superplasticizer, polymer latexes and asphalt emulsions on the pore structure and impermeability of hardened cementitious materials*. Construction and Building Materials, 2014. **53**: p. 392-402.
94. Khatib, J. and P. Mangat, *Influence of superplasticizer and curing on porosity and pore structure of cement paste*. Cement and Concrete Composites, 1999. **21**(5-6): p. 431-437.
95. Huang, H., et al., *Improvement on microstructure of concrete by polycarboxylate superplasticizer (PCE) and its influence on durability of concrete*. Construction and Building Materials, 2016. **110**: p. 293-299.
96. Lafhaj, Z., et al., *Correlation between porosity, permeability and ultrasonic parameters of mortar with variable water/cement ratio and water content*. Cement and Concrete Research, 2006. **36**(4): p. 625-633.
97. Gallé, C. and J.-F. Daian, *Gas permeability of unsaturated cement-based materials: application of a multi-scale network model*. Magazine of Concrete Research, 2000. **52**(4): p. 251-263.



## *Κεφάλαιο 4*

*Επίδραση της περιβαλλοντικής καταπόνησης στη μικροδομή, τις  
ιδιότητες μεταφοράς και τη διείδυση χλωριόντων νανο-  
ενισχυμένων κονιαμάτων*

---

## **Κεφάλαιο 4: Επίδραση της περιβαλλοντικής καταπόνησης στη μικροδομή, τις ιδιότητες μεταφοράς και τη διείσδυση χλωριόντων νανο-ενισχυμένων κονιαμάτων**

### **4.1 Εισαγωγή και σκοπός κεφαλαίου**

Η δομή ενός κατασκευαστικού στοιχείου δεν παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια λειτουργίας του λόγω περιβαλλοντικής καταπόνησης. Οι καιρικές συνθήκες και το περιβάλλον λειτουργίας αποτελούν παράγοντες καίριας σημασίας στην απόδοση του υλικού σε βάθος χρόνου. Βασικές περιβαλλοντικές συνθήκες που επιδρούν στην δομή είναι οι συνθήκες ψύξης-απόψυξης που συναντώνται σε ψυχρά περιβάλλοντα, καθώς και η έκθεση σε περιβάλλον ιόντων (υπόγεια ρεύματα, παράκτιο περιβάλλον κλπ.). Οι ρηγματώσεις, η διόγκωση και η αποφλοιώση της επιφάνειας του υλικού προξενούν δομικές αλλαγές στο υλικό. Οι αλλαγές αυτές μπορεί να προκαλέσουν μεταβολή του ρυθμού με τον οποίο οι βλαβερές ουσίες διεισδύουν σε αυτό, διαφοροποιώντας τη μετέπειτα συμπεριφορά και λειτουργία του. Από τα προηγούμενα δύο κεφάλαια αλλά και από την υπάρχουσα βιβλιογραφία έχει επιβεβαιωθεί ότι η προσθήκη ΝΣΑ σε τσιμεντοειδή μήτρα προκαλεί μεταβολή του πορώδους. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το πορώδες των τσιμεντοειδών υλικών διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην απόκρισή τους σε περιβαλλοντικές προκλήσεις.

Κρίνεται λοιπόν σημαντικό να μελετηθεί πως επιδρά η περιβαλλοντική καταπόνηση της ψύξης-απόψυξης και της θεϊκής προσβολής στις ιδιότητες μεταφοράς, την διείσδυση χλωριόντων και τη μικροδομή κονιαμάτων που έχουν τροποποιηθεί με ΝΣΑ. Οι ιδιότητες μεταφοράς των μη τροποποιημένων και νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων μελετώνται σε δοκίμια μετά από περιβαλλοντική έκθεση σε ψύξη-απόψυξη και σε θεϊκά άλατα ενώ η διείσδυση χλωριόντων μελετήθηκε μετά από ψύξη-απόψυξη. Πραγματοποιείται σύγκριση με τις αντίστοιχες ιδιότητες μη καταπονημένων δοκιμίων, όπως αυτές παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Η έρευνα αυτή διεξάγεται σε κονιάματα που έχουν τροποποιηθεί με ΝΣΑ σε περιεκτικότητες 0, 0.2, 0.4, 0.6 και 0.8% κ.β. συγκρίνοντας δύο μέσα διασποράς, έναν υπερ-πλαστικοποιητή και μια ανιοντική επιφανειοδραστική ουσία. Σκοπός της έρευνας αυτής είναι να προσδιοριστεί πως η τροποποίηση με ΝΣΑ, καθώς και τα μέσα διασποράς τους επιδρούν στην απορρόφηση υγρασίας, τη διαπερατότητα ατμών και τη διάχυση χλωριόντων μετά από τις έντονες περιβαλλοντικές καταπονήσεις. Παράλληλα μέσω της ποροσιμετρίας υδραργύρου στα υπό μελέτη υλικά, επιδιώκεται η ανάλυση της μικροδομής καθώς και η συσχέτιση και περεταίρω ανάλυση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν.

## 4.2 Θεωρητικό υπόβαθρο

### 4.2.1 Περιβαλλοντική καταπόνηση τσιμεντοειδών υλικών

Η ανθεκτικότητα των δομών με βάση το τσιμέντο μπορεί να οριστεί ως η ικανότητα τους να διατηρούν την απόδοσή τους κατά τη διάρκεια της ζωής τους. Μείωση της ανθεκτικότητας γίνεται αντιληπτή ως υποβάθμιση των ιδιοτήτων/λειτουργικών χαρακτηριστικών του υλικού και προκύπτει με την έκθεση του υλικού σε συνθήκες λειτουργίας. Πέραν των μηχανικών καταπονήσεων, σημαντικό ρόλο στην ανθεκτικότητα τσιμεντοειδών υλικών παίζει και η αντίστασή τους σε περιβαλλοντικές. Οι μηχανισμοί υποβάθμισης των δομικών υλικών μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις κατηγορίες, οι οποίες φαίνονται στον Πίνακα 4.1, με τις διαδικασίες που ενεργοποιούν τον κάθε μηχανισμό [1].

Πίνακας 4.1 Πρωτογενείς μηχανισμοί υποβάθμισης υλικών με βάση το τσιμέντο

Μηχανισμός	Διαδικασίες καταπόνησης
Μηχανική καταπόνηση της επιφάνειας	Τριβή Αποσάθρωση Σηλαίωση
Καταπόνηση οπλισμού Καταπόνηση αδρανών	Διάβρωση χάλυβα Ψύξη-απόψυξη Αλκαλο-πυριτικές αντιδράσεις
Καταπόνηση τσιμεντοειδούς μήτρας	Ψύξη-απόψυξη Θεϊκή προσβολή Προσβολή από θαλασσινό νερό Προσβολή από οξέα Ενανθράκωση Κρυστάλλωση αλάτων

#### Κύκλοι Ψύξης-Απόψυξης

Η υποβάθμιση του σκυροδέματος υπό τη δράση ψύξης-απόψυξης είναι ένα περίπλοκο φαινόμενο και έχουν παρουσιαστεί αρκετές θεωρίες για να εξηγήσουν τις επιβλαβείς επιπτώσεις. Μεταξύ των σημαντικότερων φαινομένων, τα οποία ενδέχεται να οδηγήσουν σε αποσάθρωση του τσιμεντοειδούς υλικού, πρέπει να εξεταστούν οι ακόλουθοι μηχανισμοί [2]:

1. Δημιουργία υδραυλικής πίεσης λόγω ψύξης στο τριχοειδές πορώδες.
2. Διάχυση υγρασίας στο τριχοειδές πορώδες που ακολουθείται από ψύξη.
3. Διαφορικές παραμορφώσεις λόγω τοπικής συρρίκνωσης και διογκώσεως καθώς και θερμικές παραμορφώσεις.

4. Ωσμωτικές πιέσεις που προκύπτουν από τη μερική ψύξη διαλυμάτων με τοπική συγκέντρωση αλάτων στο τριχοειδές πορώδες.

Για τη δημιουργία φθοράς από τον παγετό είναι απαραίτητο, ωστόσο, να επικρατεί υψηλός βαθμός κορεσμού των τριχοειδών με νερό.

Η ευκολία με την οποία μπορεί να μετακινηθεί το νερό εντός και εντός του σκυροδέματος εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά δομής πόρων του υλικού. Σύμφωνα με τον Powers [3], η καταστροφική τάση παράγεται από την περιορισμένη ροή εκτοπισμένου νερού μακριά από την περιοχή ψύξης, με την πίεση να οφείλεται στην ιξώδη αντίσταση στη ροή μέσω της διαπερατής δομής του σκυροδέματος. Αν και η κατανομή μεγέθους των πόρων στο τσιμεντοειδές υλικό καθορίζει κυρίως την έκταση της βλάβης κατά τη διάρκεια κύκλων ψύξης-απόψυξης, σημαντική είναι επίσης και η ποσότητα του παγωμένου νερού που υπάρχει στους τριχοειδείς πόρους. Η ποσότητα του παγωμένου νερού εξαρτάται από τον βαθμό κορεσμού, την ελάχιστη θερμοκρασία που επιτυγχάνεται από το νερό και τη σύνθεση του διαλύματος στο πορώδες [4].

Δεδομένου ότι η αντίσταση στη ροή με δεδομένη ταχύτητα είναι ανάλογη προς το μήκος της διαδρομής ροής, προκύπτει ότι υπάρχει ένα κρίσιμο μήκος διαδρομής ροής, πέρα από το οποίο η υδραυλική πίεση υπερβαίνει την εφελκυστική αντοχή του υλικού. Η εσωτερική εφελκυστική τάση που αναπτύσσεται λόγω της ψύξης αναφέρεται ότι κυμαίνεται μεταξύ 1-4 N/mm<sup>2</sup> [5]. Ως εκ τούτου, οι εσωτερικές μικρο-ρωγμές μπορεί να αναπτυχθούν σε αρχικό στάδιο και οι επαναλαμβανόμενοι κύκλοι ψύξης-απόψυξης να προκαλέσουν μόνιμη βλάβη στο υλικό. Σύμφωνα με τον Fagerlund [4], υπάρχει ένα κρίσιμο περιεχόμενο υγρασίας για κάθε υλικό με βάση το τσιμέντο, στο οποίο η δομή θα αρχίσει να υποβαθμίζεται λόγω ψύξης-απόψυξης. Το ενδεχόμενο να επιτευχθεί αυτή η περιεκτικότητα σε υγρασία εξαρτάται από τις συνθήκες έκθεσης του υλικού και από τις ιδιότητες μεταφοράς του δηλαδή τη συμπεριφορά απορρόφησης υγρασίας αυτού.

#### *Προσβολή από θειικά άλατα*

Η προσβολή μέσω θεικών ιόντων θεωρείται ως ένας από τους πιο συνηθισμένους και καταστροφικούς παράγοντες φθοράς, των υλικών με βάση το τσιμέντο. Η προσβολή αυτή οδηγεί σε χημική αλλοίωση της μήτρας τσιμέντου (σχηματισμός γύψου και ετρινγκίτη), διόγκωση, θρυμματισμό και ρηγμάτωση που τελικά οδηγεί σε απώλεια της συνοχής του υλικού και μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων [6-8].

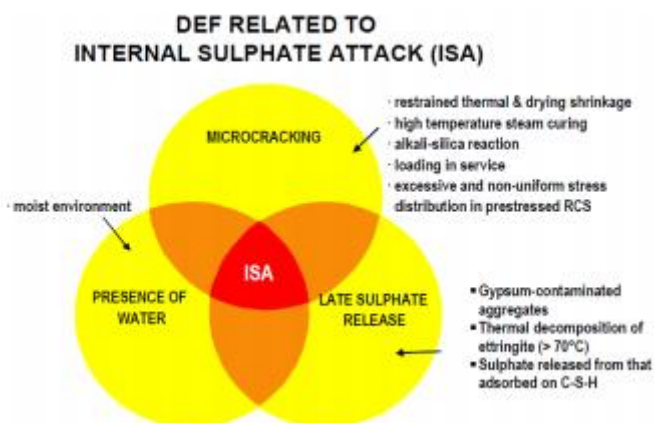
Η ανθεκτικότητα των υλικών με βάση το τσιμέντο σε θεικό περιβάλλον εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η διαπερατότητα του υλικού, ο τύπος της δομής, η συγκέντρωση και ο τύπος του θεικού άλατος, ο υδροφόρος ορίζοντας και η κινητικότητα των υπόγειων



υδάτων. Παράλληλα, η θεική προσβολή των τσιμεντοειδών είναι ένα πολύπλοκο φαινόμενο, όπου πρέπει να λαμβάνονται υπόψη χημικές και φυσικές πτυχές [9]. Οι θεικές ενώσεις που ευθύνονται για τη θεική προσβολή είναι υδατο-διαλυτά άλατα μετάλλων αλκαλικών γαιών (ασβέστιο και μαγνήσιο) και μέταλλα αλκαλίων (νάτριο και κάλιο). Εκτός από τη χημική προσβολή, τα θεικά άλατα μπορούν να επιτεθούν στο σκυρόδεμα με ένα φυσικό μηχανισμό, όπως η κυκλική κρυστάλλωση. Σύμφωνα με τον Calleja [10], ο μηχανισμός επίθεσης του θεικού νατρίου μπορεί να διαιρεθεί σε σχηματισμό ετρινγκίτη, σχηματισμό γύψου και κρυστάλλωση του άλατος. Όλα τα προϊόντα καταλαμβάνουν μεγαλύτερο όγκο από τις αρχικές ενώσεις που προκαλούν επέκταση, διαταραχή και ρωγμές. Για τον σχηματισμό γύψου και ετρινγκίτη, ο όγκος αυξάνεται περίπου 1.2 και 2.5 φορές, αντίστοιχα [11], ενώ η κρυστάλλωση του  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  προκαλεί διόγκωση περίπου 4 ή 5 φορές του αρχικού όγκου [12].

Η προσβολή από θεικά άλατα μπορεί να είναι εσωτερική ή εξωτερική. Η εσωτερική προσβολή (Internal Sulfate Attack-ISA) εμφανίζεται όταν υπάρχει ήδη θεικό άλας μέσα στο τσιμεντοειδές υλικό. Υπάρχουν τρεις σημαντικές περιπτώσεις που μπορεί να υπάρχουν θεικά που δεν αντέδρασαν μέσα στο υλικό μετά την αντίδραση ενυδάτωσης. Η ενυδάτωση είναι μια εξώθερμη αντίδραση η οποία μπορεί να αυξήσει τη θερμοκρασία εντός του σκυροδέματος πάνω από τους  $70^\circ\text{C}$ .

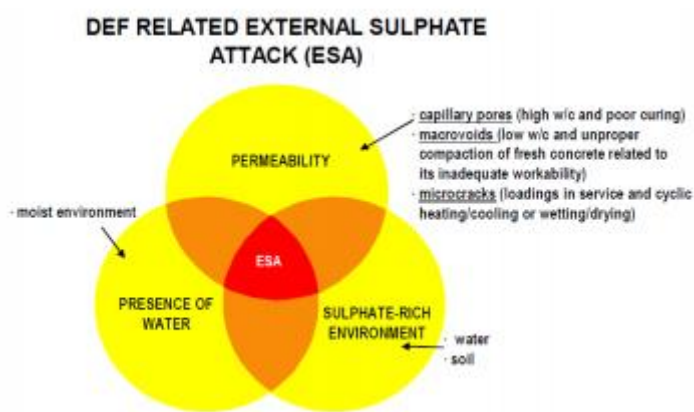
Σύμφωνα με την πρώτη εκδοχή [13], σε αυτή τη θερμοκρασία καταστρέφεται ο ετρινγκίτης που σχηματίζεται σε πρώιμη ηλικία απελευθερώνοντας ελεύθερα θεικά άλατα στο εσωτερικό του υλικού, τα οποία θα είναι διαθέσιμα σε μεταγενέστερη ηλικία. Δεύτερη εκδοχή αποτελούν τα αδρανή, που μπορεί να περιέχουν θεικό άλας το οποίο κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης δεν ήταν διαθέσιμο να αντιδράσει για να σχηματίσει ετρινγκίτη λόγω του χονδροειδούς μεγέθους του σωματιδίου αλλά μπορεί να αντιδράσει σε βάθος χρόνου.



Εικόνα 4.1 Παράμετροι για την εμφάνιση ISA[14]

Η τελευταία πιθανότητα σχετίζεται με το θείο που μπορεί να υπάρχει στο κλίνκερ αλλά δεν ήταν διαθέσιμο στη χημική μορφή του θεικού άλατος κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ενυδάτωσης. Ωστόσο, απαιτείται νερό για τις χημικές αντιδράσεις και δεδομένου ότι το πρωτεύον μείγμα νερού χρησιμοποιείται κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης, απαιτείται μια εξωτερική πηγή νερού και η ικανότητά του να ρέει μέσα στο τσιμεντοειδές υλικό ώστε να αντιδράσει με τα υπάρχοντα θεικά άλατα [5, 15]. Το σχήμα 4.1 παρουσιάζει τις τρεις παραμέτρους που απαιτούνται για την εμφάνιση της ISA.

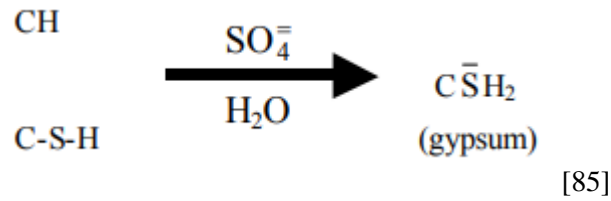
Η εξωτερική προσβολή (External Sulfate Attack-ESA), η οποία είναι και η πιο συνήθης, προκαλείται μέσω της διείσδυσης θεικών ιόντων από ένα διάλυμα, όπως θαλασσινό νερό, υπόγεια ύδατα, νερό αποβλήτων ή εδάφη πλούσια σε θειικά άλατα, εντός του υλικού. Για να πραγματοποιηθεί ESA πρέπει να ισχύουν και να πληρούνται ταυτόχρονα τρεις προϋποθέσεις (Εικ. 4.2): α) υψηλή διαπερατότητα του τσιμεντοειδούς υλικού, β) περιβάλλον πλούσιο σε θειικά και γ) παρουσία ύδατος [16-18].



Εικόνα 4.2 Παράμετροι για την εμφάνιση ESA[14]

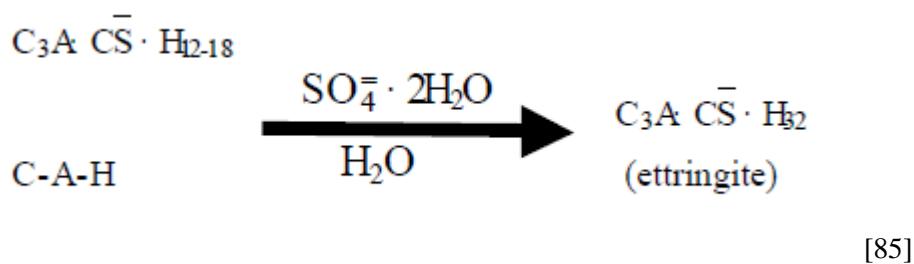
Μια κατασκευή πρέπει να έχει σχεδιαστεί ώστε να έχει χαμηλή διαπερατότητα και πορώδες για να αντισταθεί σε ESA. Η φθορά που σχετίζεται με την ESA εκδηλώνεται με διάφορες μορφές, συμπεριλαμβανομένων των ρωγμών, εκδορών και απώλειας αντοχής. Η εκάστοτε εκδήλωση της ζημίας που σχετίζεται με την ESA εξαρτάται από το ποια από τις ακόλουθες τρεις χημικές διεργασίες κυριαρχεί [19]:

α) Προσβολή θεικών ιόντων στο υδροξείδιο του ασβεστίου (C-H) και στο ένυδρο πυριτικό ασβέστιο (C-S-H) και για τον σχηματισμό γύψου:



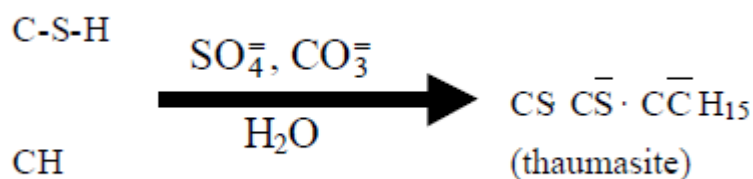
Αυτή η διαδικασία μπορεί να προκαλέσει διόγκωση και θρυμματισμό. Ωστόσο, το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό είναι η απώλεια αντοχής και συνοχής της πάστας τσιμέντου λόγω από-ασβεστίωσης της φάσης C-S-H η οποία είναι υπεύθυνη για την ικανότητα σύνδεσης της πάστας τσιμέντου [20]. Αυτή η διαδικασία μπορεί να συμβεί με όλα τα θειικά άλατα (που περιέχουν  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ) εκτός από το θειικό ασβέστιο.

β) Προσβολή θεικών ιόντων σε υδρίτες αργιλικού ασβεστίου (C-A-H) και στο ένυδρο μονο-σουλφο-αλουμινικό ασβέστιο ( $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{C}\bar{\text{S}} \cdot \text{H}_{12-18}$ ) για να σχηματίσει ετρινγκίτης:



Αυτή η διαδικασία είναι κυρίως υπεύθυνη για την ρηγμάτωση και το θρυμματισμό ως αποτέλεσμα της διαστολής που δημιουργείται από τον καθυστερημένο σχηματισμό του ετρινγκίτη. Ο μηχανισμός διόγκωσης έχει μελετηθεί διεξοδικά και η πολυπλοκότητά του έγκειται στις ταυτόχρονες αλληλεπιδράσεις χημικών και φυσικών παραγόντων. Έχει βρεθεί όμως ότι η έναρξη αυτού του μηχανισμού βλάβης συμπίπτει με τον διαφορετικό μηχανισμό τροποποίησης και σχηματισμού του ετρινγκίτη. Επιπλέον, έχει αποδειχθεί ότι: η θερμική επεξεργασία σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η ψύξη-απόψυξη, οι διεργασίες ενανθράκωσης, η υγρασία και οι θερμοκρασιακές μεταβολές (όπως συμβαίνει σε φυσικές συνθήκες) μπορούν να προκαλέσουν σχηματισμό ετρινγκίτη σε σκληρυμένο σκυρόδεμα και κονιάματα. [21, 22]. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να συμβεί με όλα τα θειικά άλατα, συμπεριλαμβάνοντας το θειικό ασβέστιο το οποίο δρα άμεσα επί του C-A-H και/ή του ένυδρου μονο-σουλφο-αλουμινικού ασβεστίου.

γ) Προσβολή θεικών ιόντων στις φάσεις C-S-H και C-H παρουσία ανθρακικών ιόντων για το σχηματισμό θαουμασίτη:



[85]

Ο σχηματισμός θαουμασίτη συνοδεύεται από σοβαρή απώλεια αντοχής και συνοχής και μπορεί να προκαλέσει μετασχηματισμό του σκληρυμένου υλικού σε μια πολτώδη μάζα, καθώς ένα σημαντικό μέρος του C-S-H μπορεί να καταστραφεί σύμφωνα με την αντίδραση που φαίνεται παραπάνω. Αυτή η διαδικασία μπορεί να συμβεί με κάθε τύπο θεικών αλάτων και ευνοείται από υγρές ατμόσφαιρες και χαμηλή θερμοκρασία (<10 °C) [23].

#### 4.2.2 Ιδιότητες μεταφοράς μετά από περιβαλλοντική καταπόνηση

Οι ιδιότητες μεταφοράς των τσιμεντοειδών υλικών μετριοούνται συχνά στο εργαστήριο με δείγματα που δεν έχουν υποστεί φθορά και συνεπώς παρουσιάζουν χαμηλές τιμές απορρόφησης υγρασίας, διαπερατότητας ατμών και διάχυσης χλωριόντων. Ωστόσο, κάτω από συνθήκες λειτουργίας, τα τσιμεντοειδή υλικά σχεδόν πάντα εμφανίζουν ρωγμές που οδηγούν σε γρήγορη αύξηση των ιδιοτήτων μεταφοράς. Οι ρωγμές αυτές μπορεί να κυμαίνονται από πολύ μικρές εσωτερικές μικρο-ρωγμές που εμφανίζονται με την εφαρμογή μέτριων ποσοστών καταπόνησεως σε αρκετά μεγάλες που προκαλούνται από ανεπιθύμητες αλληλεπιδράσεις με το περιβάλλον, κακή κατασκευαστική πρακτική ή σφάλματα στο σχεδιασμό. Σε ακραίες περιπτώσεις, η δομική ακεραιότητα του σκυροδέματος μπορεί να επηρεαστεί σοβαρά. Σε πολλές άλλες περιπτώσεις, όμως, οι ρωγμές δεν επηρεάζουν την άμεσα της αντοχή του υλικού, αλλά μπορούν να επηρεάσουν την ανθεκτικότητά του, παρέχοντας διαδρομές εύκολης πρόσβασης σε επιθετικούς παράγοντες που διαφορετικά δεν θα μπορούσαν να επηρεάσουν σοβαρά το υλικό.

Το επιτρεπόμενο πλάτος ρωγμών στα πρότυπα κυμαίνεται από 0.2-0.3mm [24]. Ωστόσο, σύμφωνα με τη μελέτη των Wang et al. [25], ένα ραγισμένο δείγμα με άνοιγμα ρωγμών 0.2 mm θα παρουσιάσει διαπερατότητα ύδατος 2-3 τάξεις μεγέθους πάνω από το μη ραγισμένο δείγμα. Για τη διάχυση των χλωριόντων, διαθέσιμη βιβλιογραφία έδειξε σημαντική αύξηση της διάχυσης όταν το πλάτος της ρωγμής υπερβαίνει την τιμή κατωφλίου των 55 έως 80 μm [26-28]. Οι Zhang et al. [29] μελέτησαν την απορρόφηση υγρασίας και τη διείδυση χλωριόντων σε συμβατικό σκυρόδεμα, σκυρόδεμα με αντοχή σε παγετό και σε σκυρόδεμα που περιέχει αερακτικό πρόσθετο, μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης. Παρατήρησαν ότι ο συντελεστής

τριχοειδούς απορρόφησης είχε μεγάλη αύξηση για το συμβατικό σκυρόδεμα, μικρή αύξηση για σκυρόδεμα με αντοχή σε παγετό ενώ στην περίπτωση του σκυροδέματος με αερακτικό πρόσθετο, η απορρόφηση υγρασίας έμεινε σχεδόν σταθερή μετά από έκθεση σε κύκλους ψύξης-απόψυξης. Επίσης, μελετώντας τη διείσδυση χλωριόντων παρατηρήθηκε ότι η περιεκτικότητα σε χλωριόντα και το βάθος διείσδυσης αυξήθηκαν με την αύξηση του χρόνου έκθεσης σε χλωριόντα. Επιπλέον, με την αύξηση των κύκλων ψύξης-απόψυξης, το συμβατικό σκυρόδεμα παρουσίασε μεγάλη αύξηση της περιεκτικότητας και του βάθους διείσδυσης χλωριόντων. Μικρότερη και για μεγαλύτερους χρόνους έκθεσης ήταν η αντίστοιχη αύξηση για το σκυρόδεμα με αντοχή σε παγετό και ακόμα καλύτερη απόδοση εμφάνισε το υλικό με αερακτικό πρόσθετο. Στην έρευνα των Salemi et al. [30] μετρήθηκε, μεταξύ άλλων, η απορρόφηση υγρασίας μετά από 300 κύκλους ψύξης-απόψυξης και παρατηρήθηκε ότι τα νανο-σωματίδια μειώνουν την απορρόφηση νερού των δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η χρήση νανο-σωματιδίων στο σκυρόδεμα ελέγχει τον ρυθμό αύξησης της απορρόφησης υγρασίας κατά τη διάρκεια των κύκλων ψύξης-απόψυξης. Η απορρόφηση υγρασίας απλού σκυροδέματος έχει αυξηθεί έως και 117% μετά από 300 κύκλους ενώ σε σκυρόδεμα που περιέχει νανο- $Al_2O_3$  έχει αυξηθεί κατά 32.11%. Οι Wieczorek et al.[31] μέτρησαν την απορρόφηση υγρασίας και τη διαπερατότητα ατμών σε διαφορετικούς τύπους κονιαμάτων μετά από δοκιμή ψύξης-απόψυξης. Παρατήρησαν ότι η διαπερατότητα αερίων αυξήθηκε εκθετικά με την πάροδο των κύκλων ψύξης, γεγονός που αποδίδεται στην αύξηση του πληθυσμού και του μεγέθους των μικρο-ρωγμών. Αντίθετα, οι μετρήσεις απορρόφησης υγρασίας έδειξαν μικρότερη ευαισθησία σε αυτές τις συνθήκες. Οι Gao et al. [32] και Yang et al. [33] ερεύνησαν την επίδραση επιβεβλημένης βλάβης (ψύξη-απόψυξη και βλάβη λόγω φορτίου) στην απορρόφηση υγρασίας σκυροδέματος. Οι Gao et al. [32] συμπέραναν ότι η επιβολή κύκλων ψύξης-απόψυξης και βλάβης λόγω φορτίου, προκάλεσαν αύξηση της απορρόφησης υγρασίας του υλικού με την αύξηση του όγκου ανακυκλωμένων αδρανών. Επίσης παρατηρήθηκε γραμμική συσχέτιση μεταξύ του συντελεστή απορρόφησης υγρασίας και της καταπόνησης λόγω ψύξης-απόψυξης. Παράλληλα, οι Yang et al.[33] υπολόγισαν αύξηση του ρυθμού και της συνολικής απορρόφησης υγρασίας λόγω καταπόνησης. Σε μια προσπάθεια προσομοίωσης πραγματικών συνθηκών έκθεσης οι Yin et al. [34] συμπέραναν ότι η συγκέντρωση των ελεύθερων χλωριόντων αυξήθηκε με την αύξηση της ψύξης-απόψυξης για σταθερό βάθος διάχυσης και βρέθηκε μια δι-γραμμική σχέση μεταξύ του συντελεστή διάχυσης χλωριόντων και του αριθμού κύκλων ψύξης-απόψυξης. Στην περίπτωση της προσβολής από θειικά, ο Langelier υπέδειξε ότι τα θειικά βελτιώνουν τις ιδιότητες μεταφοράς του σκυροδέματος σε πρώιμες ηλικίες αλλά τα υποβαθμίζουν με το πέρασμα του χρόνου.

Ενώ όπως φαίνεται από την παραπάνω ανάλυση, έχει πραγματοποιηθεί εκτενής μελέτη των ιδιοτήτων μεταφοράς μετά από περιβαλλοντική καταπόνηση σε μη τροποποιημένα τσιμεντοειδή υλικά, δεν υπάρχει μέχρι σήμερα αντίστοιχη μελέτη για νανο-τροποποιημένα υλικά και πιο συγκεκριμένα για τσιμεντοειδή με προσθήκη ΝΣΑ.

### **4.3 Πειραματική διαδικασία**

#### **4.3.1. Υλικά και διαδικασία παρασκευής δοκιμίων**

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν και η παρασκευή των δοκιμίων κονιάματος περιγράφονται στην παράγραφο 4.4.1.

#### **4.3.2. Πρωτόκολλα περιβαλλοντικής καταπόνησης κονιαμάτων**

Στην παρούσα διατριβή εφαρμόστηκαν δύο τύποι περιβαλλοντικής καταπόνησης σε τροποποιημένα και μη, με ΝΣΑ, δοκίμια. Οι τύποι αυτοί είναι: α) οι επαναλαμβανόμενοι κύκλοι ψύξης-απόψυξης και β) η προσβολή από θειικό άλας και πιο συγκεκριμένα το θειικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

Οι κύκλοι ψύξης-απόψυξης που πραγματοποιήθηκαν είχαν ως σκοπό την περιβαλλοντική καταπόνηση των δοκιμίων προσομοιάζοντας συνθήκες παγετού καθώς πρόκειται για έναν φυσικό τρόπο καταστροφής των υλικών με βάση το τσιμέντο. Η διαδικασία που εφαρμόστηκε βασίστηκε στο Πρότυπο ASTM C 666 [35] και πιο συγκεκριμένα στη Διαδικασία Β -Ταχεία κατάψυξη στον αέρα και απόψυξη στο νερό. Στην παρούσα έρευνα πραγματοποιήθηκαν 300 κύκλοι ψύξης-απόψυξης με τη χρήση περιβαλλοντικού θαλάμου (Vötsch VC 4018, Vötsch Industrietechnik GmbH). Ο κάθε κύκλος αποτελούνταν από δύο στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο, της ψύξης, τα δοκίμια παρέμεναν σε θερμοκρασία  $-18^\circ\text{C}$  για 4 ώρες και στο δεύτερο στάδιο, της απόψυξης, μετέβαιναν σε θερμοκρασία  $4^\circ\text{C}$  και 98% υγρασία για άλλες 4 ώρες. Για την επίδραση της συγκεκριμένης περιβαλλοντικής καταπόνησης στις ιδιότητες μεταφοράς, μελετήθηκαν απορρόφηση υγρασίας μέσω διάχυσης, η διαπερατότητα ατμών και η διείδυση χλωριόντων. Για περεταίρω ανάλυση και συσχέτιση των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε ποσοσιμετρία υδραργύρου σε δείγματα των κονιαμάτων.

Η προσβολή από θειικά άλατα πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το Πρότυπο ASTM C 1012. Βάσει του προτύπου αυτού, τα δοκίμια εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα 5% θειικού νατρίου και διατηρήθηκαν σε αυτό για χρονικό διάστημα 16 εβδομάδες. Σε τακτά χρονικά διαστήματα, τα δοκίμια ζυγίζονταν και μετρούνταν οι διαστάσεις τους. Με το πέρας των 16 εβδομάδων, μελετήθηκε η επίδραση αυτής της έκθεσης στην απορρόφηση υγρασίας μέσω διάχυσης και στη

διαπερατότητα ατμών. Παράλληλα πραγματοποιήθηκε έλεγχος του πορώδους μέσω ποροσιμετρίας υδραργύρου.

#### 4.3.3. Μεθοδολογίες προσδιορισμού ιδιοτήτων μεταφοράς

Οι μετρήσεις των ιδιοτήτων μεταφοράς και της διείσδυσης χλωριόντων του παρόντος κεφαλαίου πραγματοποιήθηκαν βάσει των μεθοδολογιών που περιγράφονται στην §3.3.2

#### 4.3.4. Μεθοδολογία μετρήσεων Ποροσιμετρίας υδραργύρου

Οι μετρήσεις ποροσιμετρίας υδραργύρου πραγματοποιήθηκαν βάσει της μεθοδολογίας που περιγράφεται στην §3.3.3.

### 4.4 Αποτελέσματα

#### 4.4.1. Μικροδομή και ιδιότητες μεταφοράς μετά από ψύξη-απόψυξη

Στην παρούσα παράγραφο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μελέτης της μικροδομής και των μετρήσεων ιδιοτήτων μεταφοράς (απορρόφηση υγρασίας, διαπερατότητα ατμών και διείσδυση χλωριόντων) των μη τροποποιημένων και νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων μετά από την έκθεση σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης-απόψυξης.

##### *Επίδραση της ψύξης-απόψυξης στη μικροδομή νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων*

Με σκοπό την διερεύνηση της επίδρασης της ψύξης-απόψυξης στη μικροδομή των νανο-τροποποιημένων και μη κονιαμάτων καθώς και τη συνέργεια του μέσου διασποράς, στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται κρίσιμοι δείκτες ποροσιμετρίας (όγκος πόρων  $V_p$ , ειδική επιφάνεια  $S_p$ , ποσοστό πορώδους και μέση διάμετρος πόρων  $\mu$ ) ενώ στο Σχήμα 4.1 οι αντίστοιχες κατανομές διαμέτρων των πόρων.

Γενικά παρατηρείται ότι μετά την έκθεση σε κύκλους ψύξης-απόψυξης η εισαγωγή ΝΣΑ επιφέρει μεταβολές στους δείκτες του πορώδους και για τα δύο μέσα διασποράς. Πιο συγκεκριμένα, όταν χρησιμοποιείται ο υπερ-πλαστικοποιητής V300 ως μέσο διασποράς των ΝΣΑ τα κρίσιμα μεγέθη ποροσιμετρίας του Πίνακα 4.2 παρουσιάζουν αύξηση σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μεγέθη των μη τροποποιημένων δοκιμίων. Πιο αναλυτικά, υψηλότερη αύξηση των μεγεθών  $V_p$  και ποσοστό πορώδους (16% και 13% αντίστοιχα) παρουσιάζονται στη σύσταση V0.6, ενώ η σύσταση V0.2 εμφανίζει αύξηση 63% στη μέση διάμετρο πόρων. Εξαιρετική σε αυτήν την αυξητική τάση με την προσθήκη ΝΣΑ αποτελεί η σύσταση V0.8 όπου τα μεγέθη  $V_p$  και ποσοστό πορώδους έχουν τιμές εφάμιλλες των μη τροποποιημένων δοκιμίων ενώ η μέση διάμετρος πόρων  $\mu$  παρουσιάζει μείωση 18% της αντίστοιχης των μη τροποποιημένων κονιαμάτων. Αντίθετα από τις νανο-τροποποιημένες συστάσεις με V300,

αυτές που περιείχαν SDBS, μετά τη δοκιμή ψύξης-απόψυξης, επιδεικνύουν μείωση των δεικτών Vp, Sp και ποσοστό πορώδους συγκριτικά με τα μη τροποποιημένα δοκίμια ενώ η μέση διάμετρος μ παρουσιάζει αύξηση. Χαρακτηριστικά, για ποσοστό νανο-τροποποίησης 0.4% η μείωση του όγκου και του ποσοστού πορώδους είναι της τάξεως του 11% ενώ η σύσταση S0.8 έχει μειωμένη ειδική επιφάνεια πόρων κατά 29% έναντι των μη τροποποιημένων δοκιμίων.

*Πίνακας 4.2 Δεδομένα ποροσιμετρίας υδραργύρου για μη τροποποιημένα και τροποποιημένα με ΝΣΑ κονιόματα με τη χρήση διαφορετικών μέσων διασποράς μετά από ψύξη-απόψυξη*

<b>Όνομασία</b>	<b>Vp (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Sp (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Porosity (%)</b>	<b>μ (μm)</b>	<b>σ (μm)</b>
0.0%	0.0567	12.380	13.32	0.0400	4.434
V0.2%	0.0654	12.504	14.97	0.0652	7.062
V0.4%	0.0588	13.79	13.81	0.0416	5.528
V0.6%	0.0660	13.80	15.10	0.0463	5.241
V0.8%	0.0582	15.21	13.59	0.0327	5.052
S0.2%	0.0552	9.842	12.64	0.0731	6.975
S0.4%	0.0504	11.035	11.90	0.0493	5.964
S0.6%	0.0546	11.058	12.81	0.0565	5.950
S0.8%	0.0575	8.821	13.26	0.0554	3.322

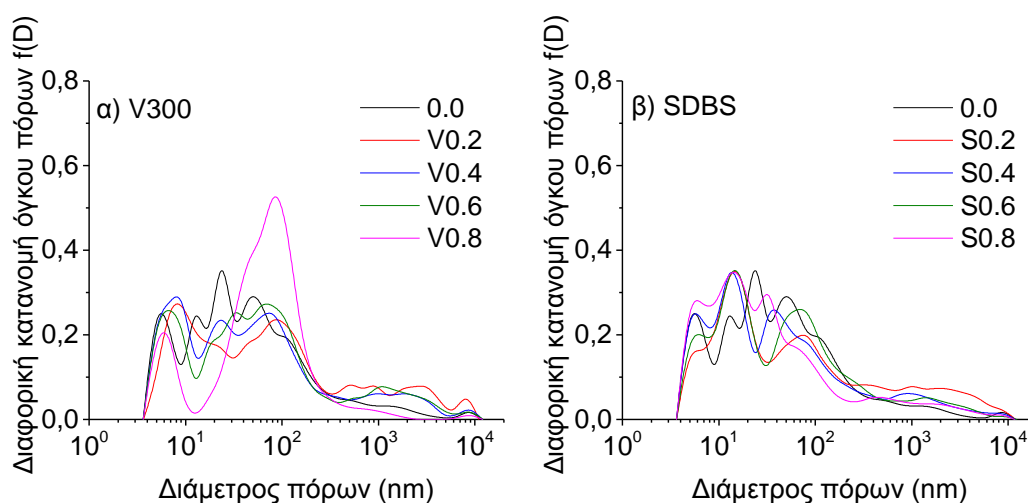
Εστιάζοντας σε μια σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές των δεικτών ποροσιμετρίας της μη εκτεθειμένης κατάστασης (Πίνακας 3.6) τα κονιόματα που περιείχαν το V300 ως μέσο διασποράς των ΝΣΑ μετά από τη δοκιμή ψύξης-απόψυξης επιδεικνύουν μικρές αυξήσεις των παραμέτρων Vp και ποσοστού πορώδους. Μεγαλύτερη διακύμανση εντοπίζεται για τη σύσταση V0.8 όπου παρατηρείται η μεγαλύτερη αύξηση του Vp (11%) με μια ταυτόχρονη μικρή μείωση του πορώδους. Στην περίπτωση των δοκιμίων που περιείχαν SDBS, η συμπεριφορά ως προς τους δείκτες Vp και ποσοστό πορώδους είναι παρεμφερής, με τα ποσοστά αύξησης τους να είναι υψηλότερα από αυτά των δοκιμίων που περιείχαν τον πλαστικοποιητή. Χαρακτηριστική είναι και εδώ η σύσταση με το μεγαλύτερο ποσοστό τροποποίησης με ΝΣΑ, S0.8, η οποία παρουσιάζει αύξηση 27% του Vp και 69% στο ποσοστό πορώδους. Η ειδική επιφάνεια, Sp, σε μη τροποποιημένα δοκίμια κονιόματος εμφανίζει σημαντική αύξηση μετά από τη δοκιμή ψύξης-απόψυξης ενώ στα νανο-τροποποιημένα δείγματα, μειώνεται.

Το Σχήμα 4.1 περιέχει τις κατανομές των διαμέτρων των πόρων κάθε σύστασης των δοκιμίων που περιέχουν α) V300 και β) SDBS μετά από ψύξη-απόψυξη. Οι δυο διακριτές περιοχές που εμφανίστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο (Σχ. 3.7), εδώ είναι πιο συγκεχυμένες καθώς η έκθεση σε ψύξη-απόψυξη επέφερε μετατοπίσεις των διαμέτρων των πόρων από τα μικρά και μεγάλα μεγέθη προς τα μεσαία και για τα δύο μέσα διασποράς. Παρουσιάζεται μια



συγκέντρωση κορυφών στα μεγέθη 3-200 nm και ένας δεύτερος όγκος που κυμαίνεται μεταξύ 200 και 10000 nm. Συγκριτικά με τα μη-τροποποιημένα δοκίμια, τα οποία παρουσιάζουν μια επιπλέον κορυφή μεταξύ 20 και 40 nm, αυτά που περιείχαν V300-NΣΑ σε ποσοστό νανο-τροποποίησης έως και 0.6% δείχνουν υψηλότερες κατανομές σε μικρά μεγέθη πόρων που μειώνονται σε υψηλότερα. Οι συστάσεις που παρασκευάστηκαν με τη χρήση του SDBS εμφανίζουν κορυφές υψηλότερα των μη τροποποιημένων δοκιμίων σε μεγέθη 10-20 nm, οι οποίες στη συνέχεια φθίνουν έως τα 500 nm.

Συγκριτικά με τη μη εκτεθειμένη κατάσταση (Σχ. 3.8), σε όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν μετά την εφαρμογή κύκλων ψύξης-απόψυξης υπήρξε μείωση των κορυφών των μικρών πόρων (πηκτώματος) και μετατόπισή τους σε διαμέτρους μεσαίων και μεγάλων πόρων. Η μεταβολή αυτή σε σύγκριση με την μη εκτεθειμένη κατάσταση (Σχ. 3.8α) οδηγεί στο συμπέρασμα ότι έχουν σχηματιστεί μικρο-ρωγμές στη νανο-κλίμακα δημιουργώντας πόρους μεσαίου μεγέθους από την ένωση πόρων πηκτώματος. Στην περίπτωση της σύστασης V0.8 εμφανίζονται και πάλι δυο περιοχές κατανομής, παρουσιάζοντας αναστροφή των δυο μεγάλων κορυφών της μη εκτεθειμένης κατάστασης στα 5.4 και 94 nm. Πιο συγκεκριμένα, η σημαντική μείωση της κορυφής στα 5.4 nm και η εξάλειψη των κατανομών μεταξύ 200-10000 nm συνετέλεσαν στην αύξηση των πόρων μεταξύ 10 και 200 nm.



Σχήμα 4. 1 Σύγκριση κατανομών μεγεθών πόρων μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS μετά από ψύξη-απόψυξη

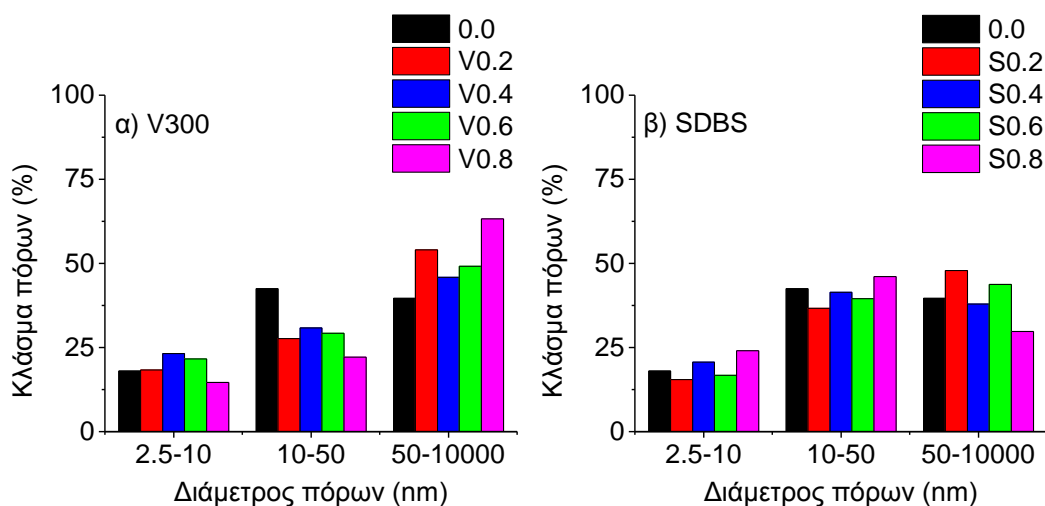
Για τα συστήματα SDBS μετά από ψύξη-απόψυξη επικρατεί ένα μοτίβο συνένωσης μικρών και μεγάλων πόρων προς μεσαίους. Η αύξηση του ποσοστού τροποποίησης με ΝΣΑ οδηγεί σε συγκέντρωση των κατανομών σε εύρος 3-200 nm αλλά και μείωση της κορυφής μεγάλων πόρων. Συγκρίνοντας τα δύο μέσα διασποράς παρατηρείται ότι στα δοκίμια μέχρι 0.6% κ.β.

ΝΣΑ εμφανίζουν παρόμοιες κατανομές μετά από ψύξη-απόψυξη. Τα κονιάματα που περιείχαν πλαστικοποιητή εμφάνισαν μεγαλύτερη αύξηση των μεγάλων τριχοειδών πόρων είτε λόγω παρουσίας συσσωματωμάτων ΝΣΑ που έδρασαν ως παράγοντες συγκέντρωσης τάσης στην μήτρα τσιμεντού κατά την ψύξη, είτε λόγω υψηλής συμπύκνωσης του υλικού λόγω μεγάλης ποσότητας πλαστικοποιητή. Όπως έχει ήδη αναφερθεί στη βιβλιογραφία [36-38], η αντίσταση των τσιμεντοειδών υλικών σε ψύξη-απόψυξη ευνοείται από την ύπαρξη πόρων άνω των 300 nm. Η επιβεβαίωση αυτού του φαινομένου είναι εμφανής στην περίπτωση του S0.8 όπου υπάρχει σαφής μείωση της μέσης διαμέτρου πόρων, κάτι που επαληθεύεται και από το Σχήμα 3.8b, όπου πριν την καταπόνηση η διάμετρος υπερβαίνει τα 500 nm.

Για περαιτέρω ανάλυση των κατανομών των διαμέτρων πόρων για τα νανο-τροποποιημένα και μη συστήματα, υπολογίστηκε το κλάσμα πορώδους για κάθε κλάση μεγέθους πόρων, όπως αυτές παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 3, δηλαδή σε μικρούς (πηκτωματικούς) πόρους του εύρους 2.5-10 nm, μεσαίους τριχοειδείς πόρους εύρους 10-50 nm και μεγάλους τριχοειδείς πόρους που κυμαίνονται από 50 έως 10000 nm. Το Σχήμα 4.2 παρουσιάζει το κλάσμα πορώδους σαν συνάρτηση του ποσοστού προσθήκης ΝΣΑ για δοκίμια με α) V300 και β) SDBS μετά τη δοκιμή ψύξης-απόψυξης.

Εστιάζοντας στην επίδραση της ψύξης-απόψυξης των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν με τον υπερ-πλαστικοποιητή V300 (Σχ. 4.2α) παρουσιάζεται μια μη μονότονη διακύμανση στα κλάσματα πόρων ως συνάρτηση του ποσοστού τροποποίησης με ΝΣΑ. Στην κατηγορία των μικρών, αβλαβών πόρων υπάρχει μια αύξηση με την προσθήκη ΝΣΑ μέχρι και τη σύσταση V0.6 και στη συνέχεια το κλάσμα μειώνεται σε τιμή χαμηλότερη αυτής των μη τροποποιημένων δοκιμίων. Το κλάσμα μεσαίων τριχοειδών πόρων παρουσιάζει μείωση για τα νανο-τροποποιημένα δοκίμια όλων των συστάσεων. Χαμηλότερο κλάσμα μεσαίων πόρων εντοπίζεται για τη σύσταση V0.8, που αντιστοιχεί σε 48% μείωση σε σχέση με το αντίστοιχο κλάσμα των μη τροποποιημένων δοκιμίων. Το κλάσμα των μεγάλων τριχοειδών πόρων δείχνει αύξηση με την αύξηση της περιεκτικότητας ΝΣΑ για νανο-τροποποιημένα δοκίμια. Οι συστάσεις που περιέχουν την τασιενεργή ουσία SDBS εμφανίζουν διακυμάνσεις ανάλογα με το ποσοστό προσθήκης ΝΣΑ στο κλάσμα πόρων μικρού μεγέθους. Το πλήθος των πόρων μεσαίου μεγέθους εμφανίζεται μειωμένο του αντίστοιχου των μη τροποποιημένων δοκιμίων μέχρι και τη σύσταση S0.6, επιδεικνύοντας μια αμελητέα αύξηση για περιεκτικότητα 0.8% ΝΣΑ. Η ίδια σύσταση οδηγεί στην υψηλότερη μείωση στο κλάσμα πόρων μεγάλου μεγέθους (25%) συγκριτικά με τα μη τροποποιημένα δείγματα ενώ οι συστάσεις με χαμηλότερες περιεκτικότητες ΝΣΑ παρουσιάζουν αυξητική τάση.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.2 με τα αντίστοιχα της μη εκτεθειμένης κατάστασης (Σχ. 3.9) παρουσιάζονται σημαντικές μεταβολές στη μικροδομή των υλικών. Στους μικρούς πηκτωματικούς πόρους, τα δοκίμια με βάση το V300 δείχνουν μείωση μετά την ψύξη-απόψυξη. Η μεγαλύτερη μείωση εμφανίζεται στη σύσταση V0.8 που αντιστοιχεί σε 71%. Σημαντική παρατήρηση είναι ότι αυτή η σύσταση είχε το υψηλότερο κλάσμα μικρών πόρων στη μη εκτεθειμένη κατάσταση και το χαμηλότερο για τη δοκιμή ψύξης-απόψυξης. Στην κατηγορία των μεσαίων κι μεγάλων τριχοειδών πόρων εμφανίζονται αυξήσεις στα αντίστοιχα κλάσματα πορώδους για όλες τις συστάσεις μετά την εφαρμογή κύκλων ψύξης-απόψυξης. Στους μεσαίους πόρους, τα ποσοστά νανο-τροποποίησης έως 0.6% κ.β. εμφανίζουν μικρές αυξήσεις ενώ η σύσταση V0.8 παρουσιάζει την δραματική αύξηση του 1400%. Οι αυξήσεις λόγω ψύξης-απόψυξης στο κλάσμα μεγάλων τριχοειδών πόρων είναι μικρότερης κλίμακας αλλά και πάλι υψηλές, όπως στη σύσταση V0.2 που η αύξηση είναι 39%. Οι μικρο-ρωγμές που σχηματίζονται στο εσωτερικό της μήτρας λόγω ψύξης οδηγούν σε διασύνδεση των πόρων πηκτώματος ενώ η υψηλή πίεση που αναπτύσσεται λόγω μεταβάσεων φάσης στον περιορισμένο χώρο των πόρων τείνει να διευρύνει το μέγεθός τους.



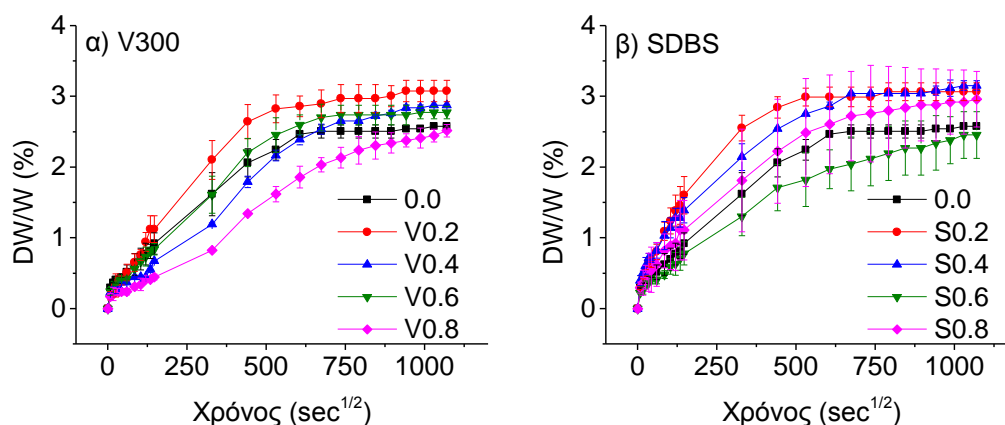
Σχήμα 4. 2 Κλάσμα πορώδους στις τρεις διακριτές τριχοειδείς περιοχές μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS μετά από ψύξη-απόψυξη

Τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με το SDBS ως μέσο διασποράς (Σχ. 3.9β και 4.4β) παρουσίασαν χαμηλότερες μειώσεις των πόρων πηκτώματος μετά από ψύξη-απόψυξη, συγκριτικά με αυτά που περιείχαν V300, κυρίως στα υψηλότερα ποσοστά νανο-τροποποίησης (0.4-0.8% κ.β.) δείχνοντας ότι η παρουσία καλύτερα διεσπαρμένων και μεμονωμένων ΝΣΑ ευνόησε τη μήτρα, γεφυρώνοντας ρωγμές που δημιουργήθηκαν στη μικρο-κλίμακα. Υψηλότερη μείωση των πόρων πηκτώματος εντοπίζεται για τη σύσταση S0.4 και είναι της τάξης του 41%. Αυξήσεις παρουσιάστηκαν και στους μεσαίους πόρους, με τη μεγαλύτερη

αύξηση να εντοπίζεται στη σύσταση S0.8 (182%). Αντίθετα, στο κλάσμα των μεγάλων πόρων παρουσιάζεται μείωση μετά την εφαρμογή κύκλων ψύξης-απόψυξης. Χαρακτηριστικά, τα κονιάματα με ποσοστό νανο-τροποποίησης 0.8% κ.β. εμφανίζεται η μείωση της τάξεως του 42%. Το ενδεχόμενο περαιτέρω ενυδάτωσης της μήτρας από την παρουσία υψηλής υγρασίας κατά την έκθεση μπορεί να συμβάλλει σε αυτό το φαινόμενο. Όπως είναι γνωστό, η ενυδάτωση του τσιμέντου έχει ως κύριο προϊόν τη φάση C-S-H, η οποία σαν βασικό χαρακτηριστικό μικροδομής έχει τους μικρούς πόρους πηκτώματος. Συνεπώς, μια συνέχιση της ενυδάτωσης, μπορεί να οδηγήσει σε δημιουργία επιπλέον μικρών πόρων και σε πλήρωση πόρων μεγάλου μεγέθους από κόκκους τσιμέντου που δεν είχαν ενυδατωθεί στο αρχικό στάδιο της παρασκευής των δοκιμίων.

#### Απορρόφηση υγρασίας μέσω διάχυσης μετά από ψύξη-απόψυξη

Η απορρόφηση υγρασίας μέσω διάχυσης μετά από επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης-απόψυξης μελετήθηκε με την πλήρη εμβάπτιση των δοκιμίων σε νερό όπως περιεγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Τα Σχήματα 4.3 και 4.4 δείχνουν την ποσοστιαία μεταβολή της μάζας ως συνάρτηση της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου και τη σχετική μεταβολή της μάζας (DW<sub>w</sub>) αντίστοιχα, για μη τροποποιημένα και τροποποιημένα δοκίμια με 0.2, 0.4, 0.6 και 0.8% .β. ΝΣΑ χρησιμοποιώντας ως μέσο διασποράς τον υπερ-πλαστικοποιητή V300 (α) ή την τασιενεργή ουσία SDBS (β). Οι μετρήσεις απορρόφησης υγρασίας πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (23 °C).

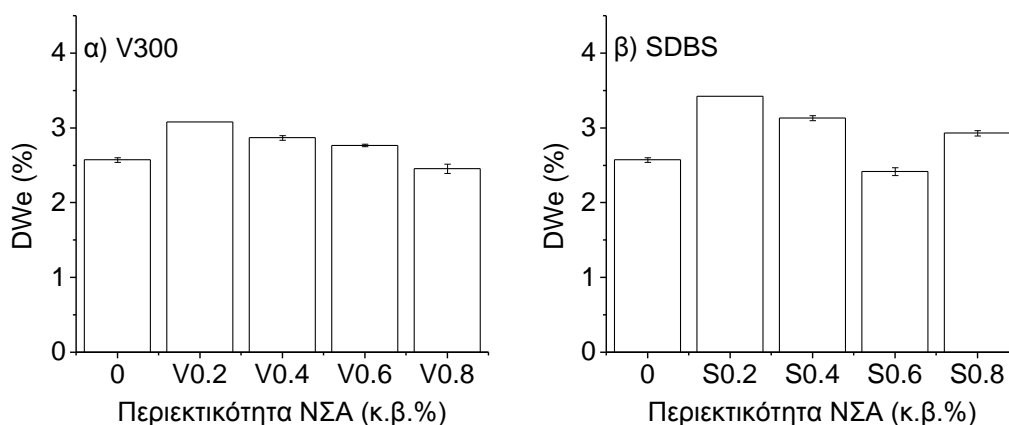


Σχήμα 4. 3 Ποσοστιαία αύξηση μάζας ως συνάρτηση του ποσοστού ΝΣΑ μετά από ψύξη-απόψυξη μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS

Τα προφίλ απορρόφησης υγρασίας των δοκιμίων μετά από επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης-απόψυξης (Σχ. 4.5) παρουσιάζουν μεταβολές με την αύξηση του ποσοστού τροποποίησης με ΝΣΑ. Οι διακυμάνσεις που εμφανίζονται αφορούν τόσο το ρυθμό

απορρόφησης (κλίση αρχικού τμήματος καμπύλης) όσο και τη συνολική απορρόφηση που επιτυγχάνεται από την κάθε σύσταση.

Και για τα δύο μέσα διασποράς, παρουσιάζεται βελτίωση σε υψηλότερα ποσοστά νανο-τροποποίησης ενώ σε χαμηλότερες περιεκτικότητες ΝΣΑ υπάρχει παρόμοια συμπεριφορά με τα μη τροποποιημένα δοκίμια ή και αύξηση του ρυθμού και της συνολικής απορρόφησης. Υψηλότερος ρυθμός απορρόφησης υγρασίας και σχετική μεταβολή μάζας στα δοκίμια με το V300 επιδεικνύει η σύσταση με το χαμηλότερο ποσοστό νανο-τροποποίησης (V0.2), με τη συνολική απορρόφηση να είναι κατά 20% αυξημένη συγκριτικά με τα μη τροποποιημένα δοκίμια. Ακολουθούν οι ενδιάμεσες συστάσεις, με τις αντίστοιχες καμπύλες απορρόφησης να είναι στο ίδιο επίπεδο με αυτή των μη τροποποιημένων δοκιμίων ενώ η πιο βελτιωμένη συμπεριφορά εντοπίζεται στη σύσταση V0.8. Στα δοκίμια με SDBS χαμηλότερο ρυθμό αλλά και συνολική απορρόφηση εμφανίζει η σύσταση S0.6, όπου θεωρείται ότι έχει επιτευχθεί ικανοποιητική διασπορά των ΝΣΑ ενώ η προσθήκη υψηλότερου ποσοστού της νανο-φάσης οδηγεί σε σχηματισμό συσσωματωμάτων, εμποδίζοντας έτσι την ευεργετική δράση των ΝΣΑ στη μικροδομή.



Σχήμα 4. 4 Σχετική μεταβολή της μάζας στην ισορροπία  $\Delta W_e$  ως συνάρτηση του ποσοστού ΝΣΑ μετά από ψύξη-απόψυξη μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS

Συσχετίζοντας τα αποτελέσματα των Σχημάτων 4.3 και 4.4 παρουσιάζεται η τάση τα νανο-τροποποιημένα δοκίμια να εμφανίζουν σχετικά υψηλότερη συνολική απορρόφηση από τα δοκίμια αναφοράς σε χαμηλά ποσοστά νανο-τροποποίησης και για τα δύο μέσα διασποράς. Ωστόσο, πολύ σημαντική είναι η παρατήρηση ότι η σταδιακή αύξηση της περιεκτικότητας ΝΣΑ επιφέρει μείωση ρυθμού απορρόφησης και σχετικής μεταβολής μάζας. Στα δοκίμια με τον υπερ-πλαστικοποιητή V300 υπάρχει μείωση της συνολικής απορρόφησης υγρασίας των δοκιμίων αγγίζοντας την τιμή των δοκιμίων αναφοράς στη σύσταση V0.8. Η ταυτόχρονα αυξανόμενη ποσότητα υπερ-πλαστικοποιητή με την περιεκτικότητα των ΝΣΑ θεωρείται η

αιτία για αυτήν τη συμπεριφορά, καθώς η υψηλή συμπύκνωση λόγω προσθήκης μεγάλης ποσότητας υπερ-πλαστικοποιητή οδηγεί σε τροποποίηση της μικροδομής που παρατηρείται και από τη μείωση των μεσαίων τριχοειδών πόρων (Σχ. 4.2α) αλλά και από τη μείωση της μέσης διαμέτρου του Πίνακα 4.2. Παράλληλα, συμπεραίνεται ότι οι όποιες ρηγματώσεις δημιουργήθηκαν εντός του υλικού λόγω ψύξης-απόψυξης γεφυρώθηκαν από μεμονωμένους/επαρκώς διεσπαρμένους ΝΣΑ οδηγώντας στη μείωση της απορρόφησης υγρασίας ή ήταν σε κλίμακα που δεν την επηρέασαν (στα όρια των πηκτωματικών-αβλαβών πόρων). Η αυξανόμενη αντίσταση στην ψύξη-απόψυξη με την προσθήκη υψηλότερου ποσοστού ΝΣΑ έχει παρατηρηθεί και σε άλλες έρευνες [39], επιβεβαιώνοντας το φαινόμενο γεφύρωσης των ΝΣΑ μεταξύ των μικρο-ρωγμών που αναπτύσσονται κατά την ψύξη.

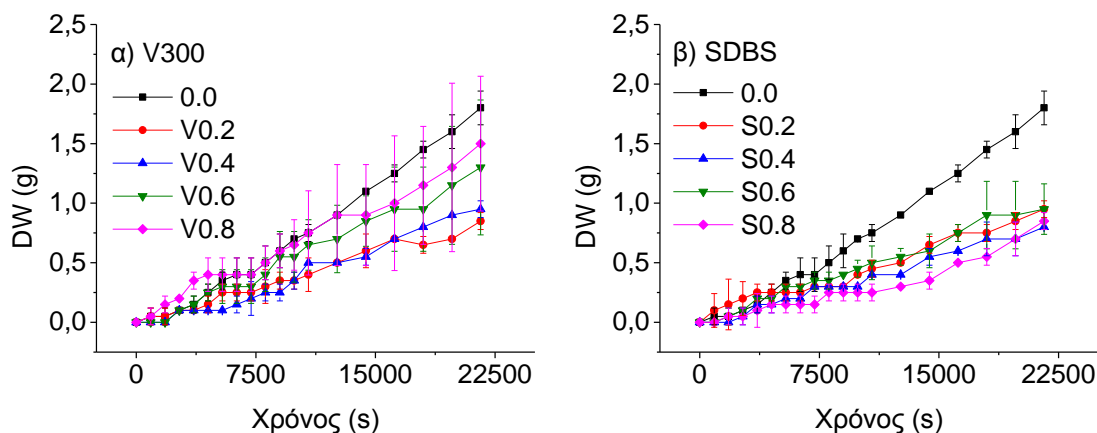
Σε σύγκριση με τα δοκίμια που ως μέσο διασποράς χρησιμοποιήθηκε ο V300, αυτά που παρασκευάστηκαν με την επιφανειοδραστική ουσία SDBS (Σχ. 4.3β και 4.4β) εμφανίζουν μια πτώση της απορρόφησης υγρασίας, με την αύξηση του περιεχόμενου ποσοστού ΝΣΑ μέχρι το 0.6%. Η περεταίρω προσθήκη ΝΣΑ με τη βοήθεια του SDBS προκαλεί μεταβολές, με τη σύσταση S0.8 σε αυτήν την περίπτωση να εμφανίζει προφίλ απορρόφησης και σχετική μεταβολή μάζας ελαφρώς υψηλότερα από αυτά των μη τροποποιημένων δοκιμίων. Παρόλο που η εισαγωγή αερακτικών ουσιών, όπως το SDBS στην τσιμεντοειδή μήτρα, έχει αποδειχθεί ευνοϊκή για τη διατήρηση των ιδιοτήτων του υλικού κατά τη ψύξη-απόψυξη [29], εδώ δεν εντοπίζεται αυτό το φαινόμενο καθώς η υπό μελέτη ιδιότητα εξαρτάται σε υψηλό βαθμό από το πορώδες του υλικού. Στην περίπτωση της σύστασης S0.8 θεωρείται ότι αναπτύσσεται ένας ανταγωνιστικός μηχανισμός μεταξύ αερακτικής συμπεριφοράς του SDBS και πλήρωσης ή/και γεφύρωσης των κενών από τους ΝΣΑ, όπου επικρατεί η αερακτική δράση του SDBS λόγω υψηλής περιεκτικότητάς του σε αυτή τη σύσταση, αλλά και λόγω μη επαρκούς διασποράς μιας τόσο υψηλής συγκέντρωσης ΝΣΑ.

Κατ' αναλογία του προηγούμενου κεφαλαίου, εδώ δεν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του συντελεστή διάχυσης  $D_m$  λόγω ύπαρξης μεγάλης διακύμανσης του γραμμικού μέρους των επιμέρους καμπυλών, γεγονός που θα οδηγούσε σε παραπλανητικά αποτελέσματα.

#### *Διαπερατότητα ατμών μετά από ψύξη-απόψυξη*

Το προφίλ διαπερατότητας ατμών μεθανόλης σαν συνάρτηση του ποσοστού νανο-τροποποίησης σε σχέση με το χρόνο, μετά από έκθεση σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης-απόψυξης παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.5α για δοκίμια με το V300 ως μέσο διασποράς και στο Σχήμα 4.5β για αυτά που περιείχαν SDBS. Γενικά παρατηρείται ότι η νανο-τροποποίηση έχει θετική επίδραση στην διαπερατότητα ατμών μετά από επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης-απόψυξης και για τα δύο μέσα διασπορά καθώς όλες οι συστάσεις που

περιέχουν ΝΣΑ παρουσιάζουν χαμηλότερη απώλεια συγκριτικά με τα μη τροποποιημένα δοκίμια.



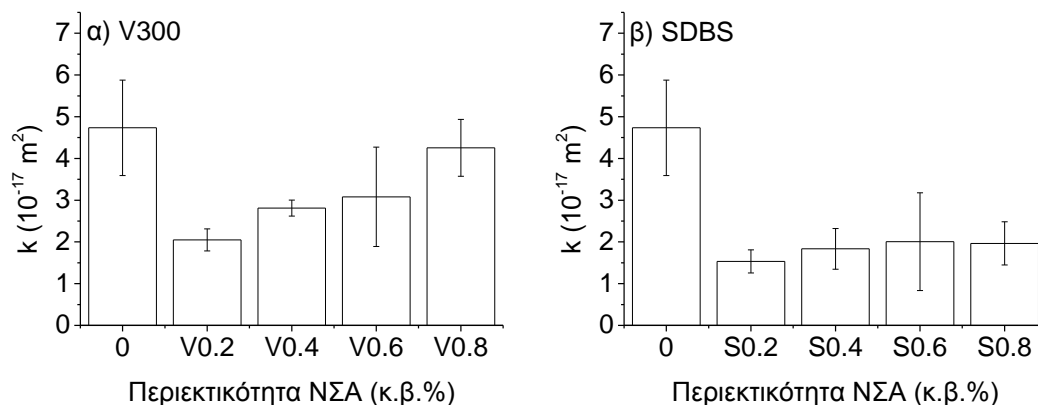
Σχήμα 4. 5 Σωρευτική απώλεια μάζας ως συνάρτηση του ποσοστού ΝΣΑ μετά από ψύξη-απόψυξη μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS

Πιο αναλυτικά, τα δοκίμια που περιείχαν τον πλαστικοποιητή V300 εμφανίζουν αύξηση της διαπερατότητας ατμών διαμέσου της τσιμεντοειδούς μήτρας με την αύξηση του περιεχόμενου ποσοστού νανο-τροποποίησης, διατηρούμενη όμως χαμηλότερα από την αντίστοιχη των μη τροποποιημένων κονιαμάτων. Η υψηλότερη συγκέντρωση ΝΣΑ (V0.8) επιδεικνύει την υψηλότερη διαπερατότητα, δίνοντας όμως, παράλληλα και υψηλό εύρος σφάλματος. Η συμπεριφορά αυτή μεταβάλλεται όταν χρησιμοποιείται το SDBS ως μέσο διασποράς. Σε αυτήν την περίπτωση, τα προφίλ απώλειας ατμών των νανο-τροποποιημένων συστάσεων είναι αρκετά χαμηλότερα από αυτό των μη τροποποιημένων και ταυτόχρονα δεν παρατηρούνται σημαντικές διακυμάνσεις με την αυξανόμενη περιεκτικότητα των ΝΣΑ. Θέτοντας σε σύγκριση τα δύο μέσα διασποράς, συμπεραίνεται ότι σε όλες τις συγκεντρώσεις ΝΣΑ, η διαπερατότητα των κονιαμάτων με V300 είναι υψηλότερη αυτών με SDBS. Στις συστάσεις που περιείχαν το V300 η σύσταση V0.2 εμφάνισε 53% χαμηλότερη απώλεια σε σύγκριση με τα μη τροποποιημένα δοκίμια ενώ από τα δείγματα με την τασιενεργή ουσία, στο σύστημα S0.4 η απώλεια μεθανόλης ήταν χαμηλότερη κατά 57%.

Μέσω του νόμου του Darcy (Εξ. 3.16) υπολογίσθηκε ο συντελεστής διαπερατότητας ατμών  $k$  για τα δοκίμια που μελετήθηκαν. Το Σχήμα 4.6 παρουσιάζει τις τιμές αυτού του συντελεστή ως συνάρτηση του ποσοστού ενίσχυσης ΝΣΑ για δοκίμια μετά από ψύξη-απόψυξη, που περιέχουν α) V300 και β) SDBS.

Πιο αναλυτικά, στα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με τον υπερ-πλαστικοποιητή V300 μετά από επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης-απόψυξης παρατηρήθηκε όλες οι συστάσεις παρουσιάζουν χαμηλότερο συντελεστή διαπερατότητας αερίων συγκριτικά με τα μη

τροποποιημένα δοκίμια. Μεγαλύτερη μείωση του συντελεστή εντοπίζεται στη σύσταση V0.2 (58%) σε σχέση με τα αντίστοιχα μη τροποποιημένα δοκίμια. Παράλληλα φαίνεται ότι η σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης των ΝΣΑ οδήγησε σε ταυτόχρονη αύξηση και της τιμής του συντελεστή.



Σχήμα 4. 6 Συντελεστής διαπερατότητας αερίων ( $k$ ) για μη τροποποιημένα και τροποποιημένα με ΝΣΑ κονιόματα με διαφορετικά μέσα διασποράς α) V300 και β) SDBS μετά από ψύξη-απόψυξη

Αναλύοντας τις τιμές του συντελεστή  $k$  που προκύπτουν για τη δοκιμή ψύξης-απόψυξης των δοκιμίων που περιείχαν την τασιενεργή ουσία SDBS ως μέσο διασποράς στο Σχήμα 4.6β παρατηρείται ότι οι τιμές του είναι σταθερά χαμηλότερες από αυτές των δοκιμίων με V300. Ταυτόχρονα, εμφανίζεται η τάση αύξησης του συντελεστή  $k$  με την προσθήκη υψηλότερων ποσοστών ΝΣΑ μέχρι τη σύσταση S0.6 όπου και σταθεροποιείται επιβεβαιώνοντας τη βέλτιστη διασπορά της νανο-φάσης εντός της μήτρας. Υψηλότερη μείωση (68%) σε σχέση με τα μη τροποποιημένα δοκίμια εμφανίζει η σύσταση S0.2. Η ικανότητα βελτίωσης της διαπερατότητας ατμών μετά από ψύξη-απόψυξη των κονιαμάτων με την εισαγωγή ακόμα και μικρής ποσότητας ΝΣΑ, εδώ επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι ο συντελεστής  $k$  παίρνει τις χαμηλότερες τιμές στο ποσοστό 0.2% κ.β. και για τα δύο μέσα διασποράς.

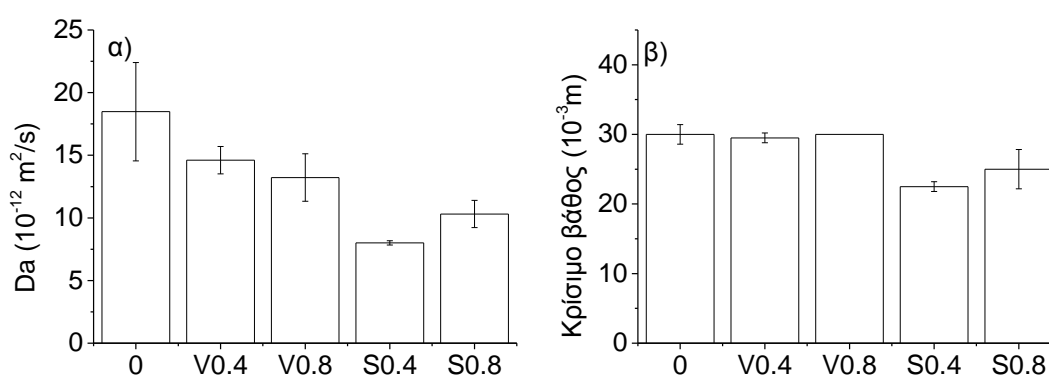
Συγκριτικά με τη μη εκτεθειμένη κατάσταση (Σχ. 3.4) οι συντελεστές διαπερατότητας αερίων παρουσιάζουν σημαντικές μεταβολές. Τα μη τροποποιημένα δοκίμια εμφάνισαν αύξηση 17% μετά από ψύξη-απόψυξη ενώ τα νανο-τροποποιημένα που περιέχουν τον υπερ-πλαστικοποιητή V300 σε ποσοστό προσθήκης ΝΣΑ 0.2% κ.β. επιδεικνύουν μείωση του  $k$  της αντίστοιχης σύστασης πριν της έκθεσης κατά 29%. Σε υψηλότερες περιεκτικότητες ΝΣΑ οι τιμές του  $k$  των εκτεθειμένων δοκιμίων παρουσιάζουν αύξηση έναντι των δοκιμίων που δεν είχαν εκτεθεί περιβαλλοντικά. Τα κονιόματα που τροποποιήθηκαν με τη χρήση της επιφανειοδραστικής ουσίας SDBS ωστόσο, έχουν διαφορετική συμπεριφορά καθώς σε όλες τις συστάσεις που εξετάστηκαν, ο συντελεστής  $k$  είναι μειωμένος μετά από την ψύξη-απόψυξη. Χαρακτηριστικά, η σύσταση S0.8 παρουσίασε μείωση κατά 79%. Η μείωση των μεγάλων πόρων μετά από ψύξη-



απόψυξη σε αυτή τη σύσταση, που παρουσιάστηκε στην ανάλυση της μικροδομής, μέσω της ενυδάτωσης της τσιμεντοειδούς μήτρας και επιπλέον παρουσία ομοιογενώς διεσπαρμένων ΝΣΑ, που γεφυρώνουν αστοχίες εντός του υλικού, αποτελεί και τη βασική αιτία της μείωσης της διαπερατότητας αερίων.

#### Διάχυση χλωριόντων πριν και μετά ψύξη-απόψυξη

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη μελέτη διείδυσης χλωριόντων κονιαμάτων που εκτέθηκαν σε κύκλους ψύξης-απόψυξης. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται αφορούν το συντελεστή διάχυσης χλωριόντων  $D_a$  (Σχ. 4.7α) και το κρίσιμο βάθος διείδυσης (Σχ. 4.7β), όπως αυτά ορίζονται στο προηγούμενο κεφάλαιο (§3.4.4).



Σχήμα 4. 7 Επίδραση της προσθήκης ΝΣΑ : α) στον φαινόμενο συντελεστή διάχυσης χλωριόντων,  $D_a$  και β) στο κρίσιμο βάθος διείδυσης χλωριόντων, σε κονιάματα μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης

Από τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.7α παρατηρείται ότι η επιβολή των κύκλων ψύξης-απόψυξης, είχε σημαντική επίδραση στον συντελεστή διάχυσης χλωριόντων,  $D_a$ . Είναι φανερό ότι η προσθήκη ΝΣΑ έδρασε θετικά, ως προς την ανθεκτικότητα, καθώς σε όλες τις συστάσεις που μελετήθηκαν χρησιμοποιώντας και τα δύο μέσα διασποράς η τιμή του  $D_a$  είναι χαμηλότερη από αυτή των μη τροποποιημένων δοκιμίων. Για τα δοκίμια που περιείχαν τον υπερπλαστικοποιητή V300, οι δύο συστάσεις που ερευνήθηκαν, V0.4 και V0.8 παρουσίασαν μείωση του  $D_a$  κατά 17.3 και 24% αντίστοιχα. Από την άλλη πλευρά, τα κονιάματα που περιείχαν την τασιενεργή ένωση SDBS εμφάνισαν μεγαλύτερες μειώσεις του  $D_a$ , και πιο συγκεκριμένα 42.6% για τη σύσταση S0.4 και 32.4% για 0.8% κ.β. ΝΣΑ. Η παρουσία της νανοφάσης εντός της τσιμεντοειδούς μήτρας φαίνεται ότι ήταν το κλειδί για την συμπεριφορά αυτή, καθώς εικάζεται ότι οι ΝΣΑ γεφύρωσαν μικρο-ρωγμές που προκλήθηκαν από την ψύξη-απόψυξη στη νανο-κλίμακα και μικρο-κλίμακα. Παράλληλα, η αερακτική συμπεριφορά του SDBS φαίνεται ότι σε αυτή την περίπτωση, ήταν αιτία για την περεταίρω βελτίωση των δοκιμίων S0.4 και S0.8.

Οι μεταβολές στο κρίσιμο βάθος διείσδυσης των δοκιμίων που μελετήθηκαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.7β. Τα νανο-τροποποιημένα δοκίμια δείχνουν ότι αγγίζουν την κρίσιμη συγκέντρωση χλωριόντων σε ίδια βάθη με τα μη τροποποιημένα όταν μέσο διασποράς είναι το V300 ενώ μείωση του βάθους εμφανίζεται για αυτά που περιέχουν το SDBS.

Η διαφορετική συμπεριφορά που εμφανίζεται μεταξύ των μετρήσεων απορρόφησης υγρασίας διαπερατότητας ατμών και διείσδυσης χλωριόντων θεωρείται ότι οφείλεται σε διαφορετική μορφή αλληλεπίδρασης των διεισδυτικών μέσων (υγρασία/μεθανόλη/χλωριόντα) με τα μέσα διασποράς και την τσιμεντοειδή μήτρα καθώς και στη μορφολογία/θερμοκρασία (υγρό/ατμός) και το μέγεθος του μορίου του εκάστοτε διεισδυτικού μέσου.

#### 4.4.2. Μικροδομή και ιδιότητες μεταφοράς μετά από εμφάνιση σε διάλυμα θεικών ιόντων

Στην παρούσα παράγραφο παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα της μικροδομής και των μετρήσεων ιδιοτήτων μεταφοράς (απορρόφηση υγρασίας και διαπερατότητα ατμών) των μη τροποποιημένων και νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων μετά από την έκθεση σε διάλυμα θεικών ιόντων.

##### *Επίδραση της εμφάνισης σε διάλυμα θεικών ιόντων στη μικροδομή νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων*

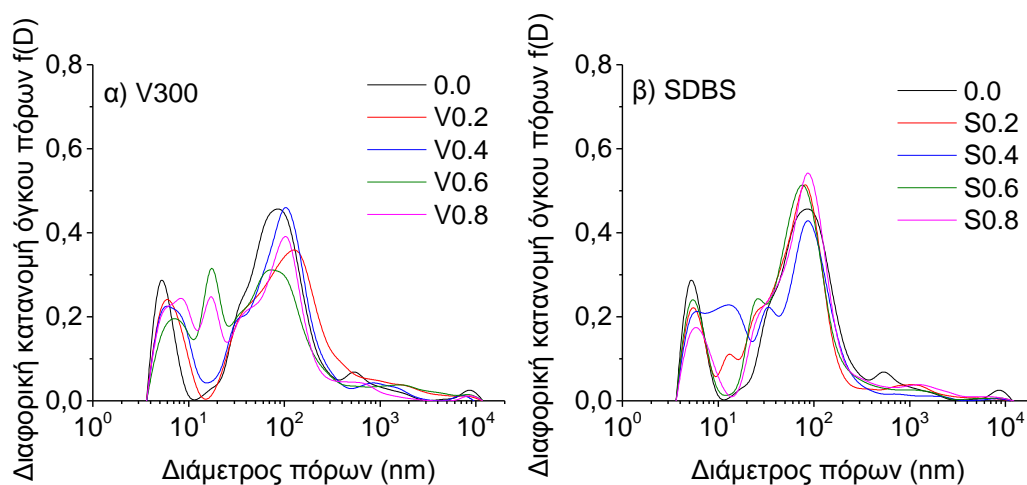
Με σκοπό την ανάλυση της επίδρασης των θεικών ιόντων στη μικροδομή των νανο-τροποποιημένων και μη κονιαμάτων καθώς και τη συνέργεια του μέσου διασποράς, στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται οι κρίσιμοι δείκτες ποροσιμετρίας (όγκος πόρων  $V_p$ , ειδική επιφάνεια  $S_p$ , ποσοστό πορώδους και μέση διάμετρος πόρων  $\mu$ ) ενώ στο Σχήμα 4.8 οι αντίστοιχες κατανομές διαμέτρων των πόρων.

Αναλύοντας της επίδραση της νανο-τροποποίησης στα δοκίμια με V300 μετά την έκθεση σε θεικά ιόντα στους κρίσιμους δείκτες της ποροσιμετρίας, παρατηρείται μείωση των τιμών τους έναντι των αντίστοιχων των μη τροποποιημένων δειγμάτων. Χαρακτηριστικά, η μέση διάμετρος  $\mu$  δείχνει μείωση 32% σε περιεκτικότητα 0.8% κ.β. ενώ το πορώδες μειώνεται κατά 15% στη σύσταση V0.4. Διαφορετική είναι η επίδραση της νανο-τροποποίησης στους δείκτες ποροσιμετρίας όταν μέσο διασποράς είναι το SDBS. Τα μεγέθη  $V_p$  και ποσοστό πορώδους όλων των συστάσεων που περιέχουν ΝΣΑ αυξάνουν σε σχέση με τα μη τροποποιημένα, ενώ το  $S_p$  κυμαίνεται υψηλότερα ή χαμηλότερα με το εκάστοτε ποσοστό νανο-τροποποίησης. Η μέση διάμετρος πόρων της σύστασης 0.6% κ.β. παρουσιάζει μείωση 35% της αντίστοιχης των δοκιμίων αναφοράς.

Πίνακας 4. 3 Δεδομένα ποροσιμετρίας υδραργύρου για μη τροποποιημένα και τροποποιημένα με ΝΣΑ κονιόματα με τη χρήση διαφορετικών μέσων διασποράς μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα θεικών ιόντων

Όνομασία	Vp (cm <sup>3</sup> /g)	Sp (m <sup>2</sup> /g)	Porosity (%)	μ (μm)	σ (μm)
0.0%	0.0566	9.971	13.24	0.0615	4.283
V0.2%	0.0544	9.103	12.71	0.0725	4.818
V0.4%	0.0505	8.906	11.20	0.0568	4.118
V0.6%	0.0490	9.099	11.46	0.0504	4.677
V0.8%	0.0506	10.341	11.89	0.0419	3.956
S0.2%	0.0566	9.855	13.00	0.0506	3.795
S0.4%	0.0580	11.86	13.28	0.0399	3.626
S0.6%	0.0595	10.24	13.58	0.0519	3.668
S0.8%	0.0613	8.83	13.90	0.0648	3.866

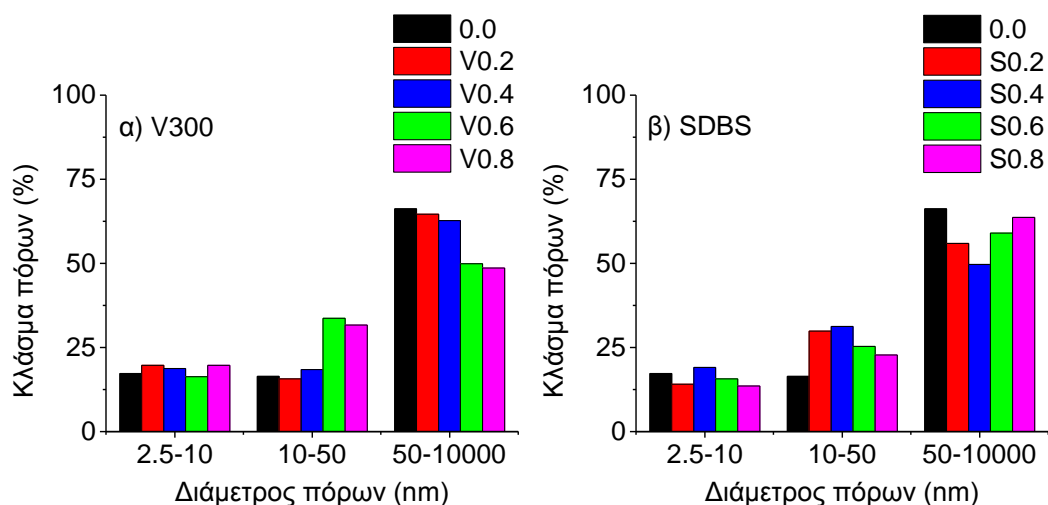
Περαιτέρω ανάλυση της μικροδομής των δοκιμίων των φασμάτων κατανομών μεγεθών πόρων καταδεικνύει κορυφές σε δύο περιοχές μεγεθών πόρων. Η πρώτη κυμαίνεται μεταξύ 3-10 nm και η δεύτερη καλύπτει το εύρος 10-10000 nm. Εντός των δύο αυτών περιοχών η κατανομή πληθυσμού μεταξύ τροποποιημένων και μη κονιαμάτων είναι περίπου ίδιος, παρουσιάζοντας μικρές διακυμάνσεις. Χαρακτηριστικά, στο Σχήμα 4.8α, οι συστάσεις V0.6 και V0.8 παρουσιάζουν μια επιπλέον κορυφή στο εύρος 10-30 nm ενώ στο Σχήμα 4.8β οι συστάσεις S0.2 και S0.4 εμφανίζουν πληθυσμούς μεταξύ 10 και 40 nm.



Σχήμα 4. 8 Σύγκριση κατανομών μεγεθών πόρων μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα θεικών ιόντων

Τα αντίστοιχα κλάσματα πόρων των δοκιμίων που εξετάστηκαν μετά την έκθεση σε θειικά φαίνονται στο Σχήμα 4.9 για κονιόματα που περιέχουν α) V300 και β) SDBS. Η νανοτροποποίηση σε δοκίμια που παρασκευάστηκαν με το V300 μετά από εμβάπτιση σε θειικά ιόντα (Σχ. 4.9α) οδήγησε σε μικρές αυξήσεις των πόρων πηκτώματος και αύξηση των μεσαίων

τριχοειδών πόρων σε σχέση με τα μη τροποποιημένα δοκίμια και συνεπώς μείωση του κλάσματος μεγάλων πόρων.



Σχήμα 4. 9 Κλάσμα πορώδους στις τρεις διακριτές τριχοειδείς περιοχές μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS μετά από εμφύσηση σε διάλυμα θειικών ιόντων

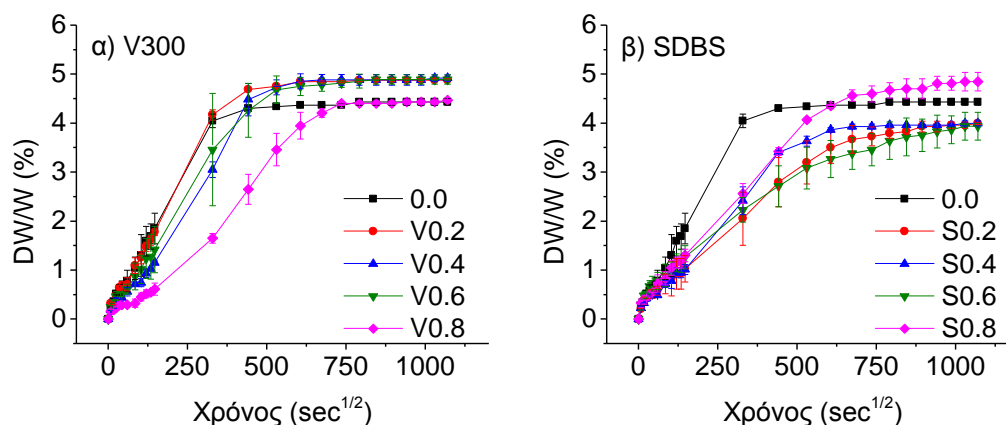
Η υψηλότερη μείωση στους μεγάλους πόρους των δοκιμίων με V300 εμφανίστηκε στη σύσταση V0.8 και ήταν της τάξης του 27%. Τα δοκίμια που παρήχθησαν με SDBS παρουσιάζουν μείωση των μικρών πόρων και μεγάλων με την προσθήκη ΝΣΑ και αύξηση των μεσαίων, συγκριτικά με τα μη τροποποιημένα δείγματα. Ωστόσο αυτή η μείωση είναι μικρότερης κλίμακας από αυτή που παρατηρείται στα κονιάματα με V300. Σε αυτήν την περίπτωση πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι κατά τη θεική προσβολή, η δημιουργία ρωγμών προέρχεται από το σχηματισμό ετρινγκίτη [40]. Όταν προστίθενται πλαστικοποιητές στην πάστα τσιμέντου, μπορούν να λάβουν χώρα διάφοροι τύποι αλληλεπιδράσεων. Μια από αυτές είναι η απορρόφηση του πλαστικοποιητή από τους κόκκους τσιμέντου και τις ένυδρες φάσεις [41, 42]. Η κατανομή της απορρόφησης των πολυμερών δεν είναι ίδια για όλες της φάσεις του τσιμέντου. Από τις ένυδρες φάσεις, ο ετρινγκίτης έχει βρεθεί να έχει την υψηλότερη απορρόφηση πολυμερών [43]. Βάσει αυτών, η σταδιακή αύξηση της νανο-φάσης, άρα και του πλαστικοποιητή μπορεί να δικαιολογήσει τη μείωση του τριχοειδούς πορώδους που παρατηρείται συγκριτικά με τα μη τροποποιημένα δοκίμια και αυτά που περιείχαν SDBS (Σχ. 4.9β), τα οποία περιέχουν πολύ μικρή ποσότητα πλαστικοποιητή.

Συγκριτικά με τη μη εκτεθειμένη κατάσταση (Σχ. 3.9) παρατηρείται μείωση των μικρών πόρων και για τα δύο μέσα διασποράς. Από τα συστήματα V300-ΝΣΑ την υψηλότερη μείωση παρουσιάζει η σύσταση V0.8 (60%) ενώ στα συστήματα SDBS-ΝΣΑ την αντίστοιχη μείωση δίνει η σύσταση S0.8 (58%). Εστιάζοντας στα κλάσματα μεγαλύτερης διαμέτρου, εμφανίζεται αύξηση των μεσαίων και μεγάλων τριχοειδών πόρων. Η αναμενόμενη αυτή αύξηση δείχνει ότι

μετά την εμβάπτιση σε διάλυμα θεικών ιόντων υπάρχει μια μετακίνηση από μικρούς πόρους σε πόρους κυρίως μεσαίας διαμέτρου, λόγω συνένωσης μικρών πόρων. Η συνένωση μικρών πόρων οφείλεται στη δημιουργία μικρο-ρωγμών λόγω της έκθεσης και στο σχηματισμό ετρινγκίτη ή/και γύψου.

*Απορρόφηση υγρασίας μέσω διάχυσης μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα θεικών ιόντων*

Σύμφωνα με τη διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό της απορρόφησης υγρασίας μέσω διάχυσης νανο-τροποποιημένων και μη δοκιμίων για τη μη εκτεθειμένη κατάσταση και την έκθεση σε ψύξη-απόψυξη, εδώ παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα για δοκίμια που προηγουμένως εμβάπτιστηκαν σε διάλυμα θεικών ιόντων. Το Σχήμα 4.10 παρουσιάζει την ποσοστιαία μεταβολή της μάζας ως συνάρτηση της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου για μη τροποποιημένα και νανο-τροποποιημένα κονιάματα με 0.2, 0.4, 0.6 και 0.8% ΝΣΑ στα οποία χρησιμοποιήθηκε α) V300 και β) SDBS. Όπως και στις προηγούμενες καταστάσεις, οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (23 °C).

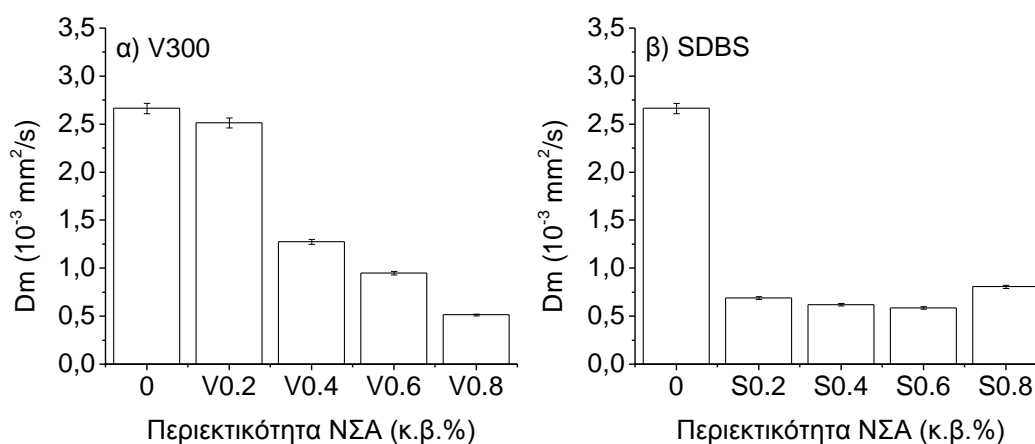


Σχήμα 4. 10 Ποσοστιαία αύξηση μάζας ως συνάρτηση του ποσοστού ΝΣΑ μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα θεικών ιόντων μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS

Τα προφίλ απορρόφησης υγρασίας των συστημάτων V300-ΝΣΑ μετά την έκθεση σε θειικά ιόντα (Σχ. 4.10α) παρουσιάζουν διακυμάνσεις, κυρίως στο ρυθμό απορρόφησης με την προσθήκη ΝΣΑ, με τη σύσταση V0.8 να επιδεικνύει το χαμηλότερο ρυθμό απορρόφησης συγκριτικά με τις υπόλοιπες συστάσεις και συνολική απορρόφηση στην ισορροπία στο ίδιο επίπεδο των μη τροποποιημένων κονιαμάτων. Όσον αφορά στη συνολική απορρόφηση των δοκιμίων, παρατηρείται ότι έως και την εισαγωγή 0.6% κ.β. ΝΣΑ παρουσιάζεται παρεμφερής εικόνα, επιδεικνύοντας σχεδόν ταυτόσημη συνολική απορρόφηση, ελαφρώς υψηλότερα από αυτά των μη τροποποιημένων δοκιμίων και της σύστασης V0.8.

Αντίθετα, η συμπεριφορά των δοκιμίων που τροποποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το SDBS (Σχ. 4.10β) παρουσιάζει μεταβολές. Η τροποποίηση με ΝΣΑ προκαλεί διακυμάνσεις στη συνολική απορρόφηση αλλά δεν επηρεάζει σημαντικά τον ρυθμό της σε σχέση με τις συστάσεις που περιείχαν V300. Πιο συγκεκριμένα, τα νανο-τροποποιημένα δοκίμια εμφανίζουν παρεμφερή ρυθμό αρχικής απορρόφησης, ο οποίος είναι σταθερά χαμηλότερος αυτού των μη τροποποιημένων. Με το πέρας της μέτρησης, η συνολική ποσοστιαία απορρόφηση των συστάσεων έως 0.6% εντοπίζεται χαμηλότερα από την αντίστοιχη των μη τροποποιημένων ενώ η σύσταση S0.8 ελαφρώς υψηλότερα.

Οι συντελεστές απορρόφησης υγρασίας  $D_m$ , των κονιαμάτων που υπέστησαν έκθεση σε θειικά παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.11 για δοκίμια που περιέχουν α) τον υπερ-πλαστικοποιητή V300 και β) την τασιενεργή ουσία SDBS.



Σχήμα 4. 11 Συντελεστής διάχυσης υγρασίας ( $D_m$ ) ως συνάρτηση του ποσοστού ΝΣΑ μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα θειικών ιόντων μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS

Αναλύοντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν στην περίπτωση της θειικής προσβολής για τις συνθέσεις V300-ΝΣΑ, παρατηρείται αύξηση του συντελεστή  $D_m$  συγκριτικά με τα μη καταπονημένα δοκίμια (Σχ. 3.4). Η προσβολή από θειικά ιόντα είναι ένας μηχανισμός φθοράς των τσιμεντοειδών υλικών που μπορεί να προκαλέσει μικρο-ρωγμές στην μήτρα τσιμέντου. Βασική παράμετρος στη μειωμένη απόδοση των νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων που περιέχουν V300 είναι η πολύ-καρβοξυλική φύση του υπερ-πλαστικοποιητή. Τα πρόσθετα της κατηγορίας PCEs (Poly-Carboxylate Ethers), στην οποία ανήκει και η σειρά Viscocrete, μπορούν να επιδεινώσουν τη βλάβη λόγω θειικής προσβολής. Αυτό συμβαίνει καθώς τα ελεύθερα θειικά ιόντα έχουν ταυτοποιηθεί ως παράγοντας μειωμένης συμβατότητας των PCEs με το τσιμέντο [44-46]. Η μείωση αυτή προκαλείται από έναν ανταγωνιστικό μηχανισμό προσρόφησης του πολυ-καρβοξυλικού υλικού, μεταξύ των προϊόντων της θειικής προσβολής

και του τσιμέντου. Αυτός ο μηχανισμός έχει ως αποτέλεσμα τα θειικά προϊόντα να απορροφούν τον υπερ-πλαστικοποιητή από την επιφάνεια του τσιμέντου, μειώνοντας τη συνοχή του [47, 48].

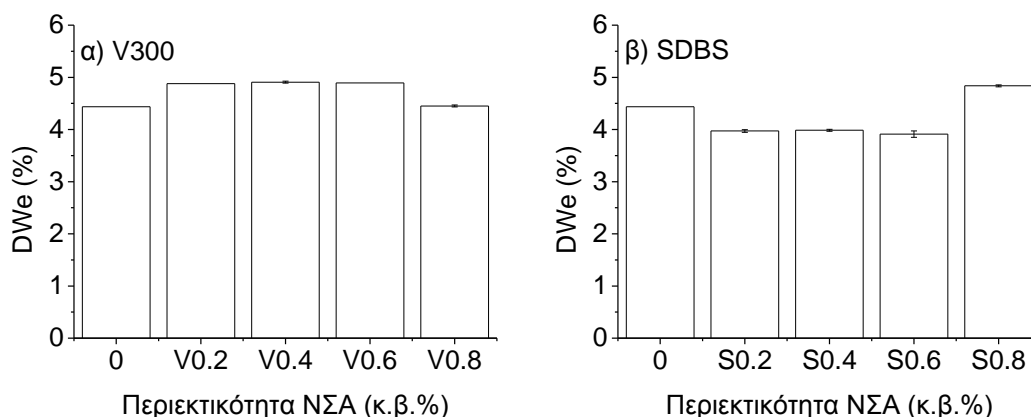
Η φθορά αυτή, εδώ είναι εμφανής από μια σύγκριση με τη μη εκτεθειμένη κατάσταση (Σχ. 3.3) όπου υπάρχει αύξηση του  $D_m$ , μετά την έκθεση και στο μη τροποποιημένο υλικό, που περιέχει πλαστικοποιητή, της τάξης του 63%. Από τα νανο-τροποποιημένα δοκίμια που περιείχαν τον υπερ-πλαστικοποιητή V300 ως μέσο διασποράς, βελτιωμένη συμπεριφορά μετά την έκθεση (μείωση 13%) παρουσίασε το ποσοστό 0.8%. Η σταδιακή μείωση του  $D_m$  που παρατηρείται με την αύξηση του ποσοστού ΝΣΑ σε αυτό το σύστημα μπορεί να αποδοθεί στην γεφύρωση των μικρο-ρωγμών από τους ΝΣΑ και στην αυξημένη ποσότητα του πλαστικοποιητή που υπάρχει στο υλικό, ο οποίος καλύπτει τον ανταγωνιστικό μηχανισμό απορρόφησης. Σύμφωνα με τον Marchon [49], η βιομηχανία έχει επιλύσει το πρόβλημα της θειικής ευαισθησίας των PCEs με την εισαγωγή μπλοκ υψηλού ανιοντικού φορτίου στην κύρια αλυσίδα ή με την ενσωμάτωση μερικών, αλλά σε μεγάλο βαθμό επιφανειακά συγγενών ομάδων στο μόριο του PCE όπως π.χ. δι-καρβοξυλικές, φωσφορικές ή φωσφονικές ενώσεις. Ο ανιοντικός χαρακτήρας του SDBS, σε συνδυασμό με το TBP που περιέχεται στις συνθέσεις του συστήματος SDBS-ΝΣΑ, είναι η βασική αιτία της βελτιωμένης συμπεριφοράς που επιδεικνύεται στο Σχήμα 4.10β. Όπως παρατηρείται, η θειική προσβολή σε αυτό το σύστημα προκάλεσε σημαντική μείωση του  $D_m$ , σε σύγκριση με τα μη νανο-τροποποιημένα δοκίμια (έως 88%) αλλά και με τις αντίστοιχες συνθέσεις των μη εκτεθειμένων κονιαμάτων (έως 27%).

Το Σχήμα 4.12 παρουσιάζει την τιμή της συνολικής απορρόφησης στην ισορροπία ( $\Delta W_e$ ) που επετεύχθη από κάθε σύσταση, μετά από έκθεση σε θειικά αντίστοιχα για δοκίμια με V300 (α) και SDBS (β).

Εστιάζοντας στην συμπεριφορά των δοκιμίων που περιείχαν V300 δεν παρατηρούνται μεγάλες διακυμάνσεις της συνολικής απορρόφησης με την αύξηση του περιεχόμενου ποσοστού ΝΣΑ μέχρι τη σύσταση V0.6, όπου η τιμή της είναι σχετικά υψηλότερη από αυτή των μη τροποποιημένων δοκιμίων. Ο μειωμένος ρυθμός απορρόφησης της σύστασης V0.8, συγκριτικά με τις υπόλοιπες νανο-τροποποιημένες συστάσεις που παρατηρήθηκε στο Σχήμα.4.10α εντοπίζεται και εδώ, με την συνολική της απορρόφηση να είναι στο επίπεδο αυτής των μη τροποποιημένων δοκιμίων.

Τα νανο-τροποποιημένα δοκίμια του συστήματος SDBS-ΝΣΑ παρουσιάζουν αντίστροφη συμπεριφορά αυτής των συστημάτων V300-ΝΣΑ. Πιο συγκεκριμένα τα ποσοστά ενίσχυσης έως 0.6% κ.β. οδηγούν σε μείωση της συνολικής απορρόφησης των δοκιμίων σε σχέση με τα

μη τροποποιημένα δοκίμια ενώ η προσθήκη 0.8% ΝΣΑ προκαλεί αύξηση σε επίπεδο άνω των μη τροποποιημένων.



Σχήμα 4. 12 Σχετική μεταβολή της μάζας στην ισορροπία  $DW_e$  ως συνάρτηση του ποσοστού ΝΣΑ μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα θεικών ιόντων μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS

Η συμπεριφορά αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη ΝΣΑ είναι ευεργετική για τη μείωση της απορρόφησης υγρασίας και των μεγεθών που την περιγράφουν μετά την εμβάπτιση σε διάλυμα θεικών ιόντων, για αμφότερα τα συστήματα (είτε περιέχουν τον υπερπλαστικοποιητή ή την επιφανειοδραστική ουσία). Οι συνθέσεις που παρασκευάστηκαν με το V300 επιδεικνύουν σταδιακή μείωση του συντελεστή απορρόφησης υγρασίας  $D_m$  με την αύξηση της περιεκτικότητας των ΝΣΑ καθώς και μικρές διακυμάνσεις στη συνολική απορρόφηση. Οι συνθέσεις με το SDBS έδειξαν υψηλές μειώσεις του  $D_m$  (έως 88%) συγκριτικά με τα μη τροποποιημένα δοκίμια και μικρές μειώσεις του  $DW_e$ .

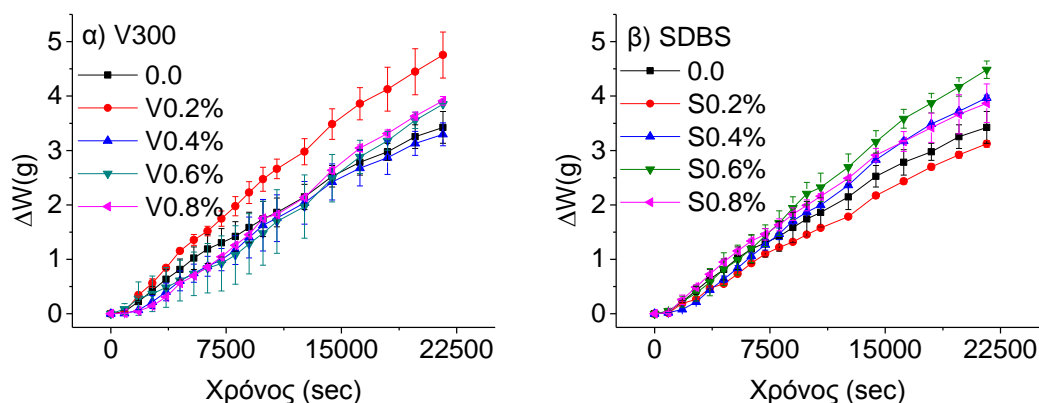
#### Διαπερατότητα ατμών μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα θεικών ιόντων

Με σκοπό την ανάλυση της επίδρασης της νανο-τροποποίησης στη διαπερατότητα ατμών μετά από την έκθεση σε θειικά ιόντα, το Σχήμα 4.13 παρουσιάζει τη σωρευτική απώλεια μεθανόλης ως συνάρτηση του χρόνου για δοκίμια που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας ως μέσο διασποράς α) τον V300 και β) το SDBS.

Η σωρευτική απώλεια μεθανόλης έπειτα από έκθεση σε θειικά ιόντα των κονιαμάτων που η διασπορά των ΝΣΑ επιτεύχθηκε με τη χρήση του υπερ-πλαστικοποιητή V300 (Σχ. 4.13α) παρουσιάζει μεταβολές με την αύξηση του ποσοστού νανο-τροποποίησης. Σε μικρό ποσοστό προσθήκης ΝΣΑ (0.2%) η ποσότητα και ο ρυθμός ροής των ατμών διαμέσου του υλικού είναι σταθερά υψηλότερα συγκριτικά με τις υπόλοιπες συστάσεις που μελετήθηκαν. Η συνολική απώλεια μεθανόλης, για αυτή τη σύσταση ήταν υψηλότερη κατά 22% από αυτή των μη τροποποιημένων κονιαμάτων. Περεταίρω προσθήκη νανο-φάσης και συνεπώς, η επιπλέον



ποσότητα υπερ-πλαστικοποιητή στα κονιάματα προκαλεί μείωση της διαπερατότητας, προσαρμόζοντας την στα επίπεδα των μη τροποποιημένων δοκιμίων.



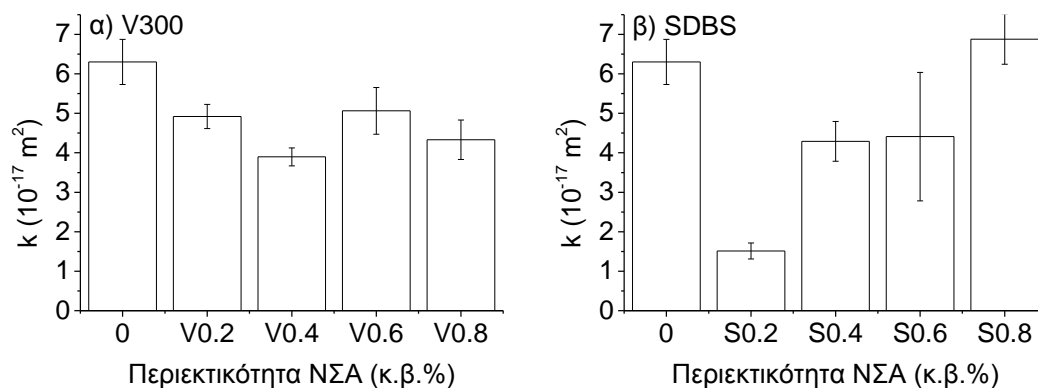
Σχήμα 4. 13 Σωρευτική απώλεια μάζας ως συνάρτηση του ποσοστού ΝΣΑ μετά από εμφύσηση σε διάλυμα θεικών ιόντων μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS

Η εισαγωγή μικρής ποσότητας ΝΣΑ (0.2%) με τη βοήθεια του SDBS (Σχ. 4.13β), αποδείχθηκε ευνοϊκή για τη μείωση της διαπερατότητας ατμών καθώς σε αυτή τη σύσταση είναι χαμηλότερη αυτής των μη τροποποιημένων δειγμάτων. Η προσθήκη υψηλότερων ποσοστών ΝΣΑ επιφέρει αύξηση της σωρευτικής απώλειας ατμών, σε επίπεδα πάνω από τα μη τροποποιημένα. Ωστόσο, οι αυξήσεις αυτές είναι μικρής κλίμακας αφού υψηλότερη απώλεια εντοπίζεται για τη σύσταση S0.6, η οποία έδειξε αύξηση 15% σε σχέση με τα μη τροποποιημένα δοκίμια.

Βάσει των μετρήσεων της σωρευτικής απώλειας μεθανόλης διαμέσου των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός του συντελεστή διαπερατότητας αερίων  $k$  για τα νανο-τροποποιημένα και μη δοκίμια μετά την εμφύσησή τους σε διάλυμα θεικών ιόντων. Οι τιμές του συντελεστή  $k$  παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.14 για δοκίμια με α) V300 και β) SDBS.

Εστιάζοντας στα συστήματα V300-ΝΣΑ (Σχ. 4.14α) παρατηρείται ότι η προσθήκη ΝΣΑ επέφερε μείωση του συντελεστή για όλες τις συστάσεις χωρίς όμως να ακολουθείται συγκεκριμένο μοτίβο σχετικά με την περιεκτικότητα των ΝΣΑ. Υψηλότερη μείωση παρουσιάζει η σύσταση V0.4 η οποία υπολογίζεται σε 38% συγκριτικά με τα μη τροποποιημένα δοκίμια.

Μετά την εμφύσηση σε διάλυμα θεικών ιόντων, τα συστήματα SDBS-ΝΣΑ (Σχ. 4.14β) εμφανίζουν διακυμάνσεις καθώς σε ποσοστό νανο-τροποποίησης 0.2% εμφανίζεται σημαντική μείωση (76%) συγκριτικά με τα μη τροποποιημένα δοκίμια ενώ περαιτέρω προσθήκη ΝΣΑ επιφέρει αύξηση του  $k$  διατηρώντας τις τιμές του χαμηλότερα από τα μη τροποποιημένα μέχρι και ποσοστό ενίσχυσης 0.6%.



Σχήμα 4. 14 Συντελεστής διαπερατότητας αερίων ( $k$ ) για μη τροποποιημένα και τροποποιημένα με ΝΣΑ κονιάματα με διαφορετικά μέσα διασποράς α) V300 και β) SDBS μετά από εμφύσηση σε διάλυμα θειικών ιόντων

Συνολικά και στην περίπτωση των δοκιμίων περιείχαν SDBS, όπως και αυτά με το V300, φαίνεται ότι η νανο-τροποποίηση δρα θετικά στη διαπερατότητα ατμών μετά την εμφύσηση σε διάλυμα θειικών ιόντων, καθώς οι τιμές του συντελεστή  $k$ , είναι χαμηλότερες από αυτές των μη τροποποιημένων δοκιμίων. Εξάιρεση αποτελεί η σύσταση S0.8, όπου η τιμή του  $k$  εμφανίζεται σχετικά υψηλότερα από τα μη τροποποιημένα κονιάματα, έχοντας όμως αρκετά υψηλό εύρος σφάλματος.

Σημ.: Παρόμοια συσχέτιση μεταξύ μικροδομής και δεικτών των ιδιοτήτων μεταφοράς, όπως παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 3, δεν ήταν δυνατή λόγω αλληλεπίδρασης μια πληθώρας παραγόντων όπου δρουν με ανταγωνιστικούς μηχανισμούς.

#### 4.5 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο διερευνήθηκε η επίδραση των κύκλων ψύξης-απόψυξης και θειικής προσβολής σε τροποποιημένα με ΝΣΑ κονιάματα σε ποσοστά νανο-τροποποίησης 0.2-0.8% κ.β. χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικά μέσα διασποράς, τον υπερ-πλαστικοποιητή V300 και την επιφανειοδραστική ουσία SDBS στις ιδιότητες μεταφοράς, τη διείσδυση χλωριόντων και τη μικροδομή. Οι ιδιότητες μεταφοράς εκτιμήθηκαν μέσω της απορρόφησης υγρασίας λόγω διάχυσης και της διαπερατότητας ατμών. Η διείσδυση χλωριόντων μελετήθηκε, μετά την έκθεση σε κύκλους ψύξης-απόψυξης, ερευνώντας το συντελεστή διάχυσης και το κρίσιμο βάθος διείσδυσης. Η μικροδομή αξιολογήθηκε μέσω της ποροσιμετρίας υδραργύρου. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν οδήγησαν στα εξής συμπεράσματα:

- Η μελέτη της μικροδομής μέσω ποροσιμετρίας υδραργύρου έδειξε σημαντική επίδραση της περιβαλλοντικής έκθεσης αλλά και του μέσου διασποράς στο κλάσμα πορώδους των νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων. Οι κύκλοι ψύξης-απόψυξης οδήγησαν σε μείωση πόρων μικρής διαμέτρου και αύξηση του τριχοειδούς πορώδους.

Εξαιρέση αποτελεί το κλάσμα μεγάλων πόρων του συστήματος SDBS-NΣΑ, το οποίο παρουσιάζει μείωση μετά την ψύξη-απόψυξη. Θεωρείται ότι η μείωση αυτή οφείλεται σε συνέχιση της διαδικασίας ενυδάτωσης των δοκιμίων.

- Η νανο-τροποποίηση απεδείχθη ευνοϊκή προς τις ιδιότητες μεταφοράς των κονιαμάτων μετά από ψύξη-απόψυξη. Η απορρόφηση υγρασίας και η σχετική αύξηση της μάζας στη ισορροπία παρουσίασαν μείωση με τη σταδιακή αύξηση της περιεκτικότητας ΝΣΑ. Εξαιρέση αποτελεί η σύσταση S0.8, όπου η ευεργετική συνεισφορά των ΝΣΑ έρχεται σε αντίθεση με την αερακτική συμπεριφορά του SDBS
- Βελτίωση παρουσιάστηκε και στη διαπερατότητα ατμών των τροποποιημένων δοκιμίων μετά από ψύξη-απόψυξη, δίνοντας μειώσεις έως 58% και 68% αντίστοιχα για τις συστάσεις V0.2 και S0.2.
- Η διείσδυση χλωριόντων μετά από ψύξη-απόψυξη βελτιώθηκε στα νανο-τροποποιημένα δείγματα και για τα δύο μέσα διασποράς μειώνοντας το συντελεστή διάχυσης.
- Στην περίπτωση της έκθεσης σε θεικά ιόντα η νανο-τροποποίηση μείωσε σημαντικά το κλάσμα μεγάλων πόρων (έως 27%) και για τα δύο μέσα διασποράς, συγκριτικά με τα μη εκτεθειμένα δοκίμια.
- Η προσθήκη ΝΣΑ ήταν ευεργετική για τη μείωση της απορρόφησης υγρασίας μετά την εμφύσηση σε διάλυμα θεικών ιόντων, για αμφότερα τα συστήματα (είτε περιέχουν τον υπερ-πλαστικοποιητή ή την επιφανειοδραστική ουσία). Οι συνθέσεις που παρασκευάστηκαν με το V300 επιδεικνύουν σταδιακή μείωση του συντελεστή απορρόφησης υγρασίας  $D_m$  με την αύξηση της περιεκτικότητας των ΝΣΑ καθώς και μικρές διακυμάνσεις στη συνολική απορρόφηση. Οι συνθέσεις με το SDBS έδειξαν υψηλές μειώσεις του  $D_m$  (έως 88%) συγκριτικά με τα μη τροποποιημένα δοκίμια και μικρές μειώσεις του  $DW_e$ . Ο ανιοντικός χαρακτήρας του SDBS, σε συνδυασμό με το TBP που περιέχεται στις συνθέσεις του συστήματος SDBS-NΣΑ, είναι η βασική αιτία της βελτιωμένης συμπεριφοράς που παρουσιάστηκε. Η νανο-τροποποίηση επηρεάζει κατά κύριο λόγο το ρυθμό απορρόφησης και όχι τόσο την συνολική απορρόφηση.
- Μετά από έκθεση σε θεικά ιόντα, και πάλι η προσθήκη νανο-τροποποίησης βελτίωσε την διαπερατότητα αερίων των δοκιμίων καθώς η σύσταση V0.4 εμφάνισε μείωση της τάξης του 38%. Στα συστήματα SDBS η σύσταση S0.2 έδειξε μειωμένο συντελεστή κατά 76%.

## 4.6 Βιβλιογραφία

1. Boyd, A. and J. Skalny, *Environmental deterioration of concrete*. Environmental Deterioration of Materials, 2007. **21**: p. 143.
2. Basheer, L., J. Kropp, and D.J. Cleland, *Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review*. Construction and building materials, 2001. **15**(2-3): p. 93-103.
3. Powers, T., *Freezing effects in concrete*. Special Publication, 1975. **47**: p. 1-12.
4. Fagerlund, G., *Critical moisture contents at freezing of porous materials*. 1975.
5. Bjegovic, D., D. Mikulic, and V. Ukraincik, *Theoretical aspect and methods of testing concrete resistance to freezing and deicing chemicals*. Special Publication, 1987. **100**: p. 947-972.
6. Brown, L. and F. Sanchez, *Influence of carbon nanofiber clustering in cement pastes exposed to sulfate attack*. CONSTRUCTION AND BUILDING MATERIALS, 2018. **166**: p. 181-187.
7. Al-Dulaijan, S.U., et al., *Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to varying concentrations of sodium sulfate*. Cement and Concrete Composites, 2003. **25**(4-5): p. 429-437.
8. Shanahan, N. and A. Zayed, *Cement composition and sulfate attack: Part I*. Cement and Concrete Research, 2007. **37**(4): p. 618-623.
9. Irassar, E., A. Di Maio, and O. Batic, *Sulfate attack on concrete with mineral admixtures*. Cement and Concrete Research, 1996. **26**(1): p. 113-123.
10. Calleja, J., *7th ICCO Paryż, t. I, s. VII-211*, Paryż, 1980.
11. Lea, F., *The Chemistry of Cement and Concrete*. 3rd edn, E. Arnold, London, 1970.
12. de Almeida, I.R., *Betões de alta resistência e durabilidade: composição e características*. 1990.
13. Lawrence, C.D., *Physicochemical and Mechanical Properties*. LEA's Chemistry of cement and concrete, 2003: p. 343.
14. Collepardi, M., *A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete*. Cement and Concrete Composites, 2003. **25**(4-5): p. 401-407.
15. Langelier, D., *Sodium Sulfate Attack on Concrete: Effect on Transport Properties*. 2015, McGill University Libraries.
16. Collepardi, M. *Sulphate attack and alkali-silica expansion*. in *Proceedings of Second International Symposium on Concrete Technology for Sustainable February-Development with Emphasis on Infrastructure, Hyderabad, India*. 2005.
17. Collepardi, M., *Damage by delayed ettringite formation*. Concrete International, 1999. **21**(1): p. 69-74.
18. Santhanam, M., M.D. Cohen, and J. Olek, *Mechanism of sulfate attack: a fresh look: Part 2. Proposed mechanisms*. Cement and concrete research, 2003. **33**(3): p. 341-346.
19. Collepardi, M., *Ettringite formation and sulfate attack on concrete*. ACI SPECIAL PUBLICATIONS, 2001. **200**: p. 21-38.
20. Mehta, P., *Sulfate attack on concrete--a critical review*. Mater. Sci. Concr., IIIpp., 1992. **105**.
21. Scrivener, K., D. Damidot, and C. Famy, *Possible mechanisms of expansion of concrete exposed to elevated temperatures during curing (also known as DEF) and implications for avoidance of field problems*. Cement, Concrete and Aggregates, 1999. **21**(1): p. 93-101.
22. Uchikawa, H. and S. Uchida, *The analysis of ettringite in hardened cement paste*. Cement and Concrete Research, 1974. **4**(5): p. 821-834.
23. Pauri, M. and M. Collepardi, *Thermo-hygrometrical stability of thaumasite and ettringite*. Il Cemento, 1989. **86**: p. 177-184.

24. Committee, A., A.C. Institute, and I.O.f. Standardization. *Building code requirements for structural concrete (ACI 318-08) and commentary*. 2008. American Concrete Institute.
25. Wang, K., et al., *Permeability study of cracked concrete*. Cement and concrete research, 1997. **27**(3): p. 381-393.
26. Gagné, R., R. François, and P. Masse, *Chloride penetration testing of cracked mortar samples*. Concrete under severe conditions, 2001. **1**: p. 198-205.
27. Takewaka, K., T. Yamaguchi, and S. Maeda, *Simulation model for deterioration of concrete structures due to chloride attack*. Journal of Advanced concrete technology, 2003. **1**(2): p. 139-146.
28. Jang, S.Y., B.S. Kim, and B.H. Oh, *Effect of crack width on chloride diffusion coefficients of concrete by steady-state migration tests*. Cement and Concrete Research, 2011. **41**(1): p. 9-19.
29. Zhang, P., et al., *Influence of freeze-thaw cycles on capillary absorption and chloride penetration into concrete*. Cement and Concrete Research, 2017. **100**: p. 60-67.
30. Salemi, N., K. Behfarnia, and S. Zaree, *Effect of nanoparticles on frost durability of concrete*. 2014.
31. Wiczorek, A., et al. *The transport properties of cement mortars subjected to freeze-thaw cycles*. in *E3S Web of Conferences*. 2018. EDP Sciences.
32. Gao, Q., et al., *Effects of imposed damage on the capillary water absorption of recycled aggregate concrete*. Advances in Materials Science and Engineering, 2018. **2018**.
33. Yang, Z., W.J. Weiss, and J. Olek, *Water transport in concrete damaged by tensile loading and freeze-thaw cycling*. Journal of materials in civil engineering, 2006. **18**(3): p. 424-434.
34. Yin, L., *Freeze-Thaw Durability of Strain-Hardening Cement-Based Composites under Combined Flexural Load and Chloride Environment*. Materials, 2018. **11**(9): p. 1721.
35. ASTM, C., 666. Standard Test Method for Resistance of Concrete to Rapid Freezing and Thawing, Annual Book of ASTM Standards, 1991. **1**: p. 991.
36. Koh, Y. and E. Kamada. *The influence of pore structure of concrete made with absorptive aggregates on the frost durability of concrete*. in *Proceedings RILEM/IUPAC International Symposium on Pore Structure and Properties of Materials*. 1973.
37. Lange, H. and S. Modry. *Determination of the frost resistance of limestone aggregates in the light of porosity investigation*. in *Proceedings of the RILEM Symposium on Durability of Concrete*. 1969.
38. Nam, J., et al., *Frost resistance of polyvinyl alcohol fiber and polypropylene fiber reinforced cementitious composites under freeze thaw cycling*. Composites Part B: Engineering, 2016. **90**: p. 241-250.
39. Kumar, S., et al., *Effect of Multiwalled Carbon Nanotube in Cement Composite on Mechanical Strength and Freeze-Thaw Susceptibility*. Advances in Civil Engineering Materials, 2015. **4**(1): p. 257-274.
40. 201, A.C. *Guide to durable concrete*. 2016. American Concrete Institute.
41. Flatt, R.J. and Y.F. Houst, *A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers*. Cement and concrete research, 2001. **31**(8): p. 1169-1176.
42. Jolicoeur, C. and M.-A. Simard, *Chemical admixture-cement interactions: phenomenology and physico-chemical concepts*. Cement and Concrete composites, 1998. **20**(2-3): p. 87-101.
43. Zingg, A., et al., *Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases*. Journal of Colloid and Interface Science, 2008. **323**(2): p. 301-312.

44. Magarotto, R., I. Torresan, and N. Zeminian, *Effect of alkaline sulphates on the performance of superplasticizers*. 11th ICCI (Durban), South Africa, 2003: p. 569-580.
45. Jiang, S., B.-G. Kim, and P.-C. Aïtcin, *Importance of adequate soluble alkali content to ensure cement/superplasticizer compatibility*. Cement and Concrete Research, 1999. **29**(1): p. 71-78.
46. Yamada, K., S. Ogawa, and S. Hanehara, *Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase*. Cement and Concrete Research, 2001. **31**(3): p. 375-383.
47. Han, S. and J. Plank, *Mechanistic study on the effect of sulfate ions on polycarboxylate superplasticizers in cement*. Advances in Cement Research, 2013. **25**(4): p. 200-207.
48. Plank, J., et al., *Chemical admixtures—Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability*. Cement and Concrete Research, 2015. **78**: p. 81-99.
49. Marchon, D., et al., *Molecular design of comb-shaped polycarboxylate dispersants for environmentally friendly concrete*. Soft Matter, 2013. **9**(45): p. 10719-10728.

## Κεφάλαιο 5

*Επίδραση της περιβαλλοντικής καταπόνησης στη δομική ακεραιότητα και την ικανότητα ανίχνευσης βλάβης νανο-ενισχυμένων κονιαμάτων*

---

## **Κεφάλαιο 5: Επίδραση της περιβαλλοντικής καταπόνησης στη δομική ακεραιότητα και την ικανότητα ανίχνευσης βλάβης νανο-ενισχυμένων κονιαμάτων**

---

*Μέρος των αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στο παρόν κεφάλαιο περιέχονται στο άρθρο με τίτλο **Structural properties and damage detection capability of carbon nanotube modified mortars after freeze-thaw** το οποίο έχει γίνει αποδεκτό προς δημοσίευση στο επιστημονικό περιοδικό **Materials: Special Issue "Carbon Nanotube Nanocomposites: Modeling and Applications"** [1].*

---

### **5.1 Εισαγωγή και σκοπός κεφαλαίου**

Η δομική ακεραιότητα ενός δομικού στοιχείου σε βάθος χρόνου υπό έντονες συνθήκες λειτουργίας αποτελεί βασική παράμετρο για τον σχεδιασμό του. Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, οι συνθήκες ψύξης-απόψυξης, που συναντώνται σε περιοχές με ψυχρό κλίμα καθώς και τα θεϊκά ιόντα μέσω υπόγειων υδάτων κυρίως, μπορεί να προκαλέσουν σοβαρή βλάβη έως και καταστροφή των δομών με βάση το τσιμέντο. Συνεπώς, γίνεται επιτακτική η ανάγκη μελέτης των μηχανικών ιδιοτήτων αλλά και της δομικής ακεραιότητας ενός νέου υλικού όπως τα τροποποιημένα τσιμεντοειδή με ΝΣΑ μετά από περιβαλλοντική έκθεση. Η συμπεριφορά στη θραύση είναι μια σημαντική ιδιότητα η οποία έχει μελετηθεί ελάχιστα σε δομικά υλικά με νανο-εγκλείσματα που έχουν βάση τον άνθρακα και καθόλου έως τώρα μετά από περιβαλλοντική φόρτιση ψύξης-απόψυξης. Παράλληλα, ένα σημαντικό εργαλείο στα χέρια των μηχανικών, που συμβάλλει στον ποιοτικό έλεγχο των δομών ταυτόχρονα με τις μηχανικές δοκιμές και δοκιμές θραύσης, είναι οι μετρήσεις Ακουστικής Εκπομπής (ΑΕ). Μέσω μετρήσεων ΑΕ και καθορισμού σημαντικών δεικτών της, μπορεί να πραγματοποιηθεί ανίχνευση βλάβης σε τσιμεντοειδή υλικά.

Το παρόν κεφάλαιο στοχεύει να συμβάλει στην τρέχουσα γνώση εξετάζοντας για πρώτη φορά πώς οι κύκλοι ψύξης-απόψυξης και η θεϊκή προσβολή επιδρούν στη μηχανική απόκριση των τροποποιημένων κονιαμάτων με ΝΣΑ. Ταυτόχρονα πραγματοποιείται μια εκτενής έρευνα που αφορά στη δομική ακεραιότητα και την ανίχνευση βλαβών των κονιαμάτων τροποποιημένων με ΝΣΑ μετά από ψύξη-απόψυξη, καθώς θεωρείται μια από τις σοβαρότερες αιτίες καταπόνησης των τσιμεντοειδών δομών. Είναι ευρέως αποδεκτό μέχρι τώρα ότι η διασπορά των ΝΣΑ έχει τεράστια σημασία στα τσιμεντοειδή υλικά. Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο κεφάλαιο 3, πέρα από τους ΝΣΑ και η φύση των μέσων διασποράς επηρεάζει τη μικροδομή των σύνθετων υλικών και τις ιδιότητες μεταφοράς τους, λόγω της αλληλεπίδρασής τους με τη



μήτρα τσιμέντου και τα διεισδυτικά μέσα [2]. Λόγω αυτής της επίδρασης, στο παρόν κεφάλαιο χρησιμοποιούνται δύο διαφορετικά μέσα διασποράς και διερευνάται η επίδρασή τους στη δομική ακεραιότητα και στην ικανότητα ανίχνευσης βλαβών μετά από περιβαλλοντική καταπόνηση. Η δομική ακεραιότητα πριν και μετά την περιβαλλοντική έκθεση σε κύκλους ψύξης-απόψυξης και προσβολής από θειικά ιόντα ελέγχθηκε από την σκοπιά του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας και της θλιπτικής αντοχής. Επιπλέον προσδιορίστηκε η ενέργεια θραύσης με ταυτόχρονη παρακολούθηση της ικανότητας ανίχνευσης βλάβης μέσω μετρήσεων ακουστικής εκπομπής μετά από ψύξη-απόψυξη. Οι συγκεντρώσεις ΝΣΑ των υπό μελέτη κονιαμάτων κυμάνθηκαν από 0 έως 0.8% κ.β. τσιμέντου προκειμένου να καλυφθεί το εύρος κάτω και πάνω από το κατώφλι ηλεκτρικής διήθησης που βρίσκεται κανονικά γύρω στο 0.5 – 0.6% κ.β. για αυτόν τον τύπο υλικού [3, 4].

## 5.2 Θεωρητικό υπόβαθρο

### 5.2.1 Μηχανικές ιδιότητες και δομική ακεραιότητα νανο-τροποποιημένων τσιμεντοειδών υλικών

Αν και τα τσιμεντοειδή υλικά έχουν σχετικά υψηλή θλιπτική αντοχή, η δυσθραυστότητα και η καμπτική αντοχή είναι σχετικά χαμηλές, οδηγώντας εύκολα σε ρηγματώσεις εντός του υλικού. Με βάση αυτή τη συμπεριφορά, έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες μέθοδοι για τη βελτίωση της δυσθραυστότητας και της καμπτικής αντοχής των τσιμεντοειδών υλικών και η πιο αποτελεσματική είναι η ενίσχυση μέσω ινών. Ωστόσο, οι μακρό- και μικρο-ίνες σε τσιμεντοειδή υλικά μπορεί να καθυστερήσουν την ανάπτυξη των μικρο-ρωγμών, αλλά δεν σταματούν τον σχηματισμό τους. Έχει παρατηρηθεί ότι οι ΝΣΑ εμφανίζουν ένα φαινόμενο γεφύρωσης των μικρο-ρωγμών μέσα στην τσιμεντοειδή μήτρα κατά τη διάρκεια της ανάπτυξής τους, γεγονός που καθυστερεί ή/και αποτρέπει την περαιτέρω διάδοσή τους [5-7]. Ως εκ τούτου, αναμένεται ότι η παρουσία των νανο-εγκλεισμάτων άνθρακα και των ΝΣΑ πιο συγκεκριμένα, σε τσιμεντοειδή υλικά μπορεί να οδηγήσει στη βελτίωση της μηχανικής συμπεριφοράς τους. Για του λόγου το αληθές, οι Wang et al. [8] ερεύνησαν την καμπτική αντοχή τσιμεντόπαστας με 0.08% κ.β. ΝΣΑ πολλαπλού τοιχώματος και εντόπισαν 43.38% αύξηση σε σχέση με μη τροποποιημένα δείγματα. Αύξηση κατά 40% στην καμπτική και κατά 15% στην θλιπτική αντοχή έδειξαν και τα αποτελέσματα των Xu et al. [9] εισάγοντας 0.1% κ.β. ΝΣΑ πολλαπλού τοιχώματος σε πάστα τσιμέντου. Η προσθήκη 0.4% κ.β. ΝΣΑ σε κονιάματα οδήγησε σε αύξηση της καμπτικής αντοχής κατά 17% στην έρευνα των Tragazikis et al. [10] ενώ στην ίδια έρευνα η θλιπτική αντοχή δεν παρουσίασε αξιοσημείωτες διακυμάνσεις. Επιπλέον, οι Li et al. εισήγαγαν 0.5% κ.β. ΝΣΑ πολλαπλού τοιχώματος σε κονιάματα και κατέληξαν σε 25% αύξηση της καμπτικής αντοχής και 19% αύξηση της

θλιπτικής. Στην έρευνα των Parveen et al. [11] παρήχθησαν κονιάματα με προσθήκη 0.1% κ.β. ΝΣΑ μονού τοιχώματος, τα οποία αξιολογήθηκαν ως προς την θλιπτική και καμπτική αντοχή, οι οποίες παρουσίασαν αύξηση 19 και 7% αντίστοιχα. Εστιάζοντας στην κρίσιμη παράμετρο της αντοχής στη θραύση, αναμένεται η προσθήκη ΝΣΑ να οδηγήσει στην βελτίωση της, λόγω του φαινομένου γεφύρωσης των ρωγμών [11, 12]. Πράγματι, οι Zohhadi et al. [11] έδειξαν αύξηση της απορροφούμενης ενέργειας κατά τη διάρκεια θραύσης 31% και 28% όταν χρησιμοποιούσαν πολυ-φλοϊκούς ΝΣΑ σε συγκέντρωση 0.05% και 0.5%, αντίστοιχα, σε πάστες τσιμέντου. Οι Hawreen et al. [13] κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι ΝΣΑ προσέφεραν μεγάλη βελτίωση της αντίστασης σε ρωγμές των υλικών με βάση το τσιμέντο με σχετικές βελτιώσεις μέχρι 54% στην αντοχή σε θραύση και μέχρι 65% στην ενέργεια θραύσης κονιαμάτων που περιέχουν ΝΣΑ. Σε μελέτη που δημοσιεύθηκε από τους Parveen et al. [14] αποδείχθηκε ότι η ενέργεια θραύσης τροποποιημένων δειγμάτων με SWNT και MWNT ήταν σημαντικά υψηλότερη από τα δείγματα απλού κονιάματος. Περαιτέρω, οι Wang et al. [8] έδειξαν ότι η δυσθραυστότητα κονιαμάτων αυξήθηκε κατά 57.5% με την προσθήκη 0.08% κ.β. πολύ-φλοϊκών ΝΣΑ. Ο Zou [15] βελτίωσε την ενέργεια θραύση της πάστας τσιμέντου κατά 63% με την προσθήκη 0.075% κ.β. ΝΣΑ, ενώ οι Hlaváček και Šmilauer [16] πέτυχαν αύξηση της τάξης του 14% στην ίδια ιδιότητα.

#### 5.2.2 Επίδραση της ψύξης-απόψυξης και της θεϊκής προσβολής στη μηχανική απόκριση νανο-τροποποιημένων τσιμεντοειδών υλικών

Μια περιβαλλοντική παράμετρος τεράστιας σημασίας που επηρεάζει τη συμπεριφορά θραύσης και επομένως την ακεραιότητα των δομών είναι οι συνθήκες ψύξης-απόψυξης που συναντώνται σε ψυχρά περιβάλλοντα. Όπως προαναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4, οι επαναλαμβανόμενοι κύκλοι ψύξης-απόψυξης μπορεί να βλάψουν τα τσιμεντοειδή υλικά. Το νερό που εισέρχεται στην τσιμεντοειδή μήτρα στο στάδιο της απόψυξης, διαστέλλεται με την ψύξη δημιουργώντας εσωτερικές πιέσεις που με τη σειρά τους οδηγούν σε ρηγματώσεις είτε στη μήτρα ή στα όρια μήτρας-αδρανών, καθώς και στην αποφλοΐωση της επιφάνειας λόγω της παρουσίας χημικών διαλυτικών πάγου.

Η θεϊκή επίθεση αποτελεί μείζον πρόβλημα όταν μια κατασκευή βρίσκεται κοντά σε θαλάσσιο περιβάλλον, εδάφη πλούσια σε ιόντα, σε ιονισμένα υπόγεια ύδατα κ.ά. Η διείσδυση των ιόντων σε μια τσιμεντοειδή μήτρα, όπως ήδη αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4, προκαλεί διόγκωση και ρωγμές οδηγώντας σε μείωση της ανθεκτικότητας.

Πολλές μελέτες συνδέουν τη μηχανική απόδοση και την ανθεκτικότητα των τσιμεντοειδών σύνθετων που τροποποιούνται με ΝΣΑ με τη μικροδομή τους, υποδεικνύοντας έναν ευεργετικό

ρόλο των ΝΣΑ όσον αφορά τη μείωση του πορώδους και της συνδεσιμότητας των πόρων, της συνέχισης της ενυδάτωσης και της γεφύρωσης των πόρων [14, 17-23]. Αυτή η τροποποίηση της δομής των πόρων των τσιμεντοειδών υλικών με βάση τους ΝΣΑ αναμένεται επίσης να επηρεάσει τη μηχανική συμπεριφορά τους, τη συμπεριφορά ως προς τη θραύση και ενδεχομένως την ικανότητά τους να ανιχνεύσουν βλάβη όταν εφαρμόζονται περιβαλλοντικές καταπονήσεις όπως κύκλοι ψύξης-απόψυξης και θεϊκή προσβολή. Μέχρι σήμερα, η έρευνα σχετικά με την επίδραση αυτών των μορφών περιβαλλοντικής καταπόνησης σε αυτό το είδος υλικού είναι περιορισμένη [24-29]. Σε δημοσίευση του Yakovlev et al. [25] αναφέρεται ότι η προσθήκη 2% πολυ-φλοϊκών ΝΣΑ σε σκυρόδεμα αύξησε την αντοχή στον παγετό. Οι Li et al. [26] ανέφεραν ότι τα κονιάματα με 0.3% τροποποιημένους με καρβοξυλ-ομάδες πολυ-φλοϊκούς ΝΣΑ εμφάνισαν αύξηση στην θλιπτική αντοχή κατά 26%, 40% και 43% μετά από 30, 60 και 90 κύκλους ψύξης-απόψυξης αντίστοιχα, από τα κονιάματα ελέγχου. Οι Wang et al. [27] κατέληξαν σε αύξηση κατά 18.82% του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας μετά από 300 κύκλους ψύξης-απόψυξης σε δοκίμια σκυροδέματος με την προσθήκη 1.25% πολύ-ακρυλικών πολυ-φλοϊκών ΝΣΑ. Παράλληλα, οι Cwirzen et al. [28] απέδειξαν ότι τα κονιάματα που περιείχαν 0.23 και 0.5% ΝΣΑ εμφάνισαν αυξημένη παραμόρφωση μετά από επιβολή συνθηκών παγετού. Αντίθετα, οι Kumar et al. [29] στην έρευνά τους για την συμπεριφορά σε ψύξη-απόψυξη κονιαμάτων τροποποιημένων με ΝΣΑ παρατήρησαν ότι στα νανο-τροποποιημένα δοκίμια το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας μειώθηκε ταχύτερα από αυτό των δοκιμίων αναφοράς. Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό να πληρωθεί αυτό το κενό γνώσης και να κατανοηθεί η δομική ακεραιότητα και η ανίχνευση βλάβης των τσιμεντοειδών υλικών που έχουν τροποποιηθεί με ΝΣΑ μετά από έκθεση σε ψύξη-απόψυξη. Οι Li et al. διερεύνησαν την επίδραση των θεϊκών ιόντων σε κύκλους ξήρανσης-διαβροχής σε τροποποιημένα κονιάματα με 0.3% κ.β. ΝΣΑ και παρατήρησαν ότι η ύπαρξη των ΝΣΑ στη μήτρα βελτίωσε τη θλιπτική αντοχή του υλικού, ενισχύοντας τη μικροδομή. Ερευνώντας την επίδραση της θεϊκής προσβολής στις μηχανικές ιδιότητες τροποποιημένων με ΝΣΑ τσιμεντοειδών υλικών στη υπάρχουσα βιβλιογραφία, παρατηρήθηκε ότι οι σχετικές δημοσιεύσεις είναι σχεδόν μηδενικές και περεταίρω έρευνα θεωρείται απαραίτητη.

### 5.2.3 Ακουστική εκπομπή και ανίχνευση βλάβης τσιμεντοειδών υλικών

Η αξιολόγηση μόνο των μηχανικών ιδιοτήτων ενός υλικού δεν επαρκεί για να ποσοτικοποιηθεί ο βαθμός βλάβης. Η ανίχνευση βλαβών σε τσιμεντοειδή υλικά μπορεί να επιτευχθεί μέσω μετρήσεων ακουστικής εκπομπής (ΑΕ). Η τεχνική ΑΕ έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως και έχει αποδειχθεί ότι αποτελεί πολύτιμο εργαλείο παρακολούθησης της υγείας των δομικών υλικών [30-34] ακόμα και όταν η βλάβη δεν είναι ορατή. Κατά τη διάρκεια της θραύσης ενός υλικού,

κύματα AE παράγονται από την απελευθέρωση της αποθηκευμένης, λόγω παραμόρφωσης, ενέργειας που καταναλώνεται από την δημιουργία των ρωγμών. Προκειμένου να μετρηθούν τα AE κύματα και να ποσοτικοποιηθεί η βλάβη, οι αισθητήρες AE εφαρμόζονται στην επιφάνεια του υλικού, συλλαμβάνοντας τα εν διάδοση ελαστικά κύματα [35]. Σύμφωνα με τους Aggelis et al. [36] η πρόβλεψη της διαδικασίας θραύσης δεν είναι άμεση μέσω των καμπυλών φορτίου-μετατόπισης και έτσι η ανάλυση των κυματομορφών AE που προκύπτουν είναι σημαντική στις σύνθετες δομές αφού μπορεί να προσφέρει σε βάθος γνώση της διαδικασίας θραύσης καθώς η πηγή της AE δραστηριότητας συνδέεται άμεσα με τον τρόπο θραύσης [32]. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες παράμετροι AE παρέχονται στον Πίνακα 5.1. ενώ μια τυπική κυματομορφή και τα κύρια χαρακτηριστικά της παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.1

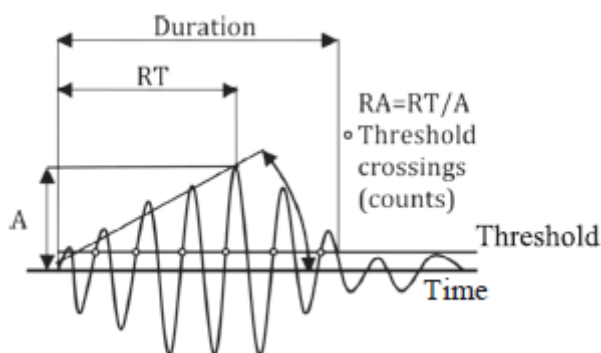
Ο ρυθμός εισερχόμενης AE δραστηριότητας (Hits) είναι παράμετρος μείζονος σημασίας, καθώς ο υψηλός ρυθμός εγγραφής AE συνδέεται με υψηλό ποσοστό περιπτώσεων διάδοσης της ρωγμής, ενώ καθόλου ακουστική δραστηριότητα δεν συνεπάγεται σοβαρή διάδοση ρωγμών. Ωστόσο, υπάρχουν αρκετές ακόμη παράμετροι πέραν της ακουστικής δραστηριότητας που είναι πολύτιμες. Σύμφωνα με τον εκάστοτε μηχανισμό αστοχίας ενός υλικού, τα εκπεμπόμενα σήματα μπορεί να διαφέρουν σημαντικά. Για παράδειγμα, στα τσιμεντοειδή υλικά, η αστοχία περιλαμβάνει ρωγμές της μήτρας, καθώς και αποσύνδεση μεταξύ αδρανών υλικών και πάστας τσιμέντου. Αν το υλικό περιέχει ίνες, τότε η εξόλκευση τους συμβάλλει επίσης στην τελική αστοχία.

Πίνακας 5.1 Ορισμός παραμέτρων AE

Παράμετρος AE	Ορισμός	Μονάδα μέτρησης
Amplitude (A)	Μέγιστη τάση σήματος AE	V
Threshold	Μια τιμή εύρους βασισμένη στο επίπεδο θορύβου υποβάθρου	dB
Rise Time (RT)	Χρόνος μεταξύ της πρώτης διέλευσης κατωφλίου και του μέγιστου εύρους κορυφής	μs
AE events	Ο αριθμός των φορών που το σήμα AE διασχίζει το κατώφλι	-
RA	Λόγος Rise Time προς τη μέγιστη τάση σήματος (RT/A)	μs/V
Average frequency (AF)	(Μέση Συχνότητα) AE counts προς τη διάρκεια του σήματος	kHz

Οι διαφορετικοί μηχανισμοί θραύσης εκπέμπουν σήματα AE με διαφορετικά χαρακτηριστικά. Ένα κρίσιμο χαρακτηριστικό της μέτρησης AE είναι το επίπεδο του "κατωφλίου" που καθορίζεται από το χρήστη. Πρέπει να ρυθμιστεί σε μια τιμή αρκετά υψηλή για να αποφευχθεί η καταγραφή αδύναμου περιβαλλοντικού θορύβου (περιβάλλοντος, ηλεκτρικού) αλλά

ταυτόχρονα αρκετά χαμηλός ώστε να επιτρέπεται η καταγραφή των πραγματικών σημάτων από τη δημιουργία και διάδοση των ρωγμών.



Εικόνα 5.1 Τυπική κυματομορφή ΑΕ και βασικά χαρακτηριστικά[32]

Μερικές από τις βασικές παραμέτρους των σημάτων ΑΕ είναι η ώρα άφιξης (έναρξη), η οποία είναι η στιγμή της πρώτης διέλευσης του κατωφλίου, το «Εύρος A», δηλαδή η μέγιστη τάση (είτε σε V είτε σε dB) που αντιπροσωπεύεται από την υψηλότερη κορυφή της κυματομορφής, η «Διάρκεια» που είναι η χρονική περίοδος μs, μεταξύ της πρώτης και της τελευταίας διέλευσης του κατωφλίου. Ο συνολικός αριθμός των διασταυρώσεων κατωφλίου ονομάζεται "Counts", ενώ ο χρόνος μεταξύ της έναρξης και της κορυφής του υψηλότερου κύκλου ονομάζεται "Rise Time, RT" σε μs. Το RA που είναι χρόνος ανύψωσης, RT προς το πλάτος, A, (μs/V), ο αριθμός των υπερβάσεων κατωφλίου (counts) διαιρούμενος με τη διάρκεια ονομάζεται "μέση συχνότητα, AF" [32].

Οι μελέτες συμπεριφοράς θραύσης σε συνδυασμό με μετρήσεις ΑΕ σε τσιμεντοειδή υλικά που έχουν τροποποιηθεί με νανο-σωματίδια άνθρακα έχουν αποδείξει την ικανότητα ανίχνευσης βλάβης σε προηγούμενες μελέτες [10, 37].

### 5.3 Πειραματική διαδικασία

#### 5.3.1 Υλικά και διαδικασία παρασκευής δοκιμίων

Τα υλικά για την παρασκευή των δοκιμίων καθώς και η διαδικασία παραγωγής των αιωρημάτων και των αναμιγμάτων κονιάματος που ακολουθήθηκαν περιγράφονται στο κεφάλαιο 3 (§3.3.1). Η εγκοπή μήκους 20 mm των δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση της ενέργειας θραύσης δημιουργήθηκε με τη βοήθεια κοπτικού τροχού μετά από 28 ημέρες ενυδάτωσής τους.

#### 5.3.2 Πρωτόκολλα επιβολής περιβαλλοντικής καταπόνησης

Οι συνθήκες επιβολής των κύκλων ψύξης-απόψυξης (F-T) και θεϊκής προσβολής στα νανο-τροποποιημένα και μη δοκίμια περιγράφονται στο κεφάλαιο 4 (§ 4.4.2)

### 5.3.3 Μηχανικός χαρακτηρισμός

Το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας,  $E_d$  υπολογίστηκε με βάση την τεχνική υπερήχων που εφαρμόστηκε σε δοκίμια 28 ημερών. Οι μετρήσεις υπερήχων διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας δύο αισθητήρες AE R15a (Physical Acoustics Corp., Princeton, New Jersey, USA), προσαρτημένους σε δύο αντίθετες πλευρές των κονιαμάτων. Μια γεννήτρια Tektronix AFG3102 χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή ενός ηλεκτρικού παλμού ενός κύκλου των 200 kHz, ο οποίος τροφοδοτήθηκε στον αισθητήρα που λειτουργεί ως πομπός. Το λαμβανόμενο σήμα προ-ενισχυόταν με 40 dB και ψηφιοποιήθηκε με ρυθμό δειγματοληψίας 5 MHz σε μια πλακέτα PAC PCI-2. Το επίπεδο θορύβου ήταν χαμηλό και η ταχύτητα κύματος μετρήθηκε με την πρώτη ανιχνεύσιμη διαταραχή της κυματομορφής. Οι τιμές της ταχύτητας του διαμήκους κύματος,  $C_p$ , χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας,  $E_d$ , σύμφωνα με την εξίσωση 5.1.

$$C_p = \sqrt{\frac{E_d(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad (\text{Εξ. 5.1})$$

όπου  $E_d$  είναι το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας σε GPa,  $C_p$  είναι η ταχύτητα διαμήκους κύματος σε m/s,  $\rho$  είναι η πυκνότητα των δοκιμών κονιάματος σε  $\text{Kg/m}^3$ , και  $\nu$  ο λόγος Poisson του υλικού. Ο λόγος Poisson που χρησιμοποιείται στην εξίσωση 5.1 θεωρήθηκε 0.2, που είναι χαρακτηριστική τιμή για τσιμεντοειδή υλικά.

Οι δοκιμές θλιπτικής αντοχής διεξήχθησαν σε δοκίμια ( $40 \times 40 \times 40 \text{ mm}^3$ ) χρησιμοποιώντας μηχανή δοκιμής ειδικά σχεδιασμένη για δείγματα κονιαμάτων (MATEST) με δυναμοκυψέλη 250 kN. Τρία έως έξι δείγματα δοκιμάστηκαν για κάθε κατάσταση ανάμιξης. Όλες οι δοκιμές διεξήχθησαν με ρυθμό επιβολής τάσης 1.5 MPa/s σύμφωνα με το πρότυπο BS EN 196-1: 2005.

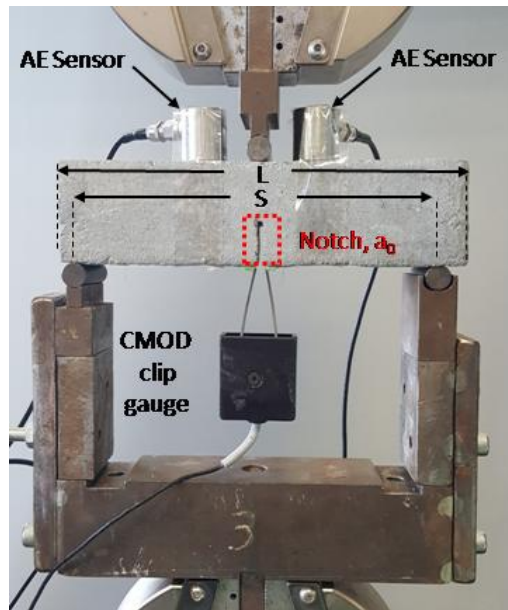
Προηγουμένως, διεξήχθησαν δοκιμές κάμψης τριών σημείων σε δοκίμια με εγκοπές ταυτόχρονα με μετρήσεις AE για όλες τις διαφορετικές συνθέσεις, η διάταξη των οποίων φαίνεται στην Εικόνα 5.2. Η εγκοπή σε κάθε δείγμα δημιουργήθηκε με υγρή κοπή μέσω τροχού έως το μισό του ύψους του πρίσματος (δηλ. 20 mm). Οι δοκιμές κάμψης πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τη μηχανή Instron 5967 (Instron, Norwood, MA, ΗΠΑ) εφοδιασμένη με κελί φορτίου 30 kN σε ταχύτητα 0.02 mm/s. Ένα εξτενσιόμετρο Instron τοποθετημένο σε αιχμηρά άκρα χρησιμοποιήθηκε για να εκτιμηθεί η επιμήκυνση στην εγκοπή (CMOD) κατά τη διάρκεια των δοκιμών κάμψης ενώ τα δείγματα ήταν υπό φόρτιση μέχρι τον πλήρη διαχωρισμό τους σε δύο μισά. Περεταίρω λεπτομέρειες για τη διάταξη και τις συνθήκες παρέχονται βιβλιογραφικά [37, 38]. Η ενέργεια θραύσης ( $G_f$ ) σε N/m, όλων των εκτεθειμένων και μη εκτεθειμένων σε ψύξη-απόψυξη δειγμάτων υπολογίστηκε με την Εξ. (5.2) [38]:

$$G_F = \frac{W_o + mg\delta_o}{A_{lig}} \quad (\text{Εξ. 5.2})$$

όπου  $W_o$  είναι η περιοχή κάτω από την καμπύλη φορτίου-CMOD,  $m = m_1 + 2m_2$  (kg),  $m_1$  είναι το βάρος του δοκιμίου μεταξύ των στηριγμάτων, υπολογιζόμενο ως το βάρος της δοκού πολλαπλασιασμένο με  $S / L$ ,  $L$  είναι το μήκος του δοκιμίου,  $S$  είναι το πλάτος,  $m_2$  είναι το βάρος του τμήματος της διάταξης φόρτισης που αγγίζει τη δοκό και δεν συνδέεται με τη μηχανή δοκιμής, αλλά ακολουθεί το δοκίμιο μέχρι θραύση,  $g$  είναι η επιτάχυνση λόγω βαρύτητας ( $9.81 \text{ m/s}^2$ ),  $\delta_o$  το CMOD του δοκιμίου στη θραύση (m) και  $A_{lig}$  είναι η περιοχή του συνδέσμου ( $\text{m}^2$ ), που ορίζεται ως η προβολή της ζώνης θραύσης σε επίπεδο κάθετο στον άξονα του δοκιμίου.

#### 5.3.4 Παρακολούθηση Ακουστικής Εκπομπής

Στην παρούσα μελέτη, κατά τη διάρκεια δοκιμών κάμψης τριών σημείων των τροποποιημένων με ΝΣΑ και μη δοκιμίων, παρακολούθηθηκε η δραστηριότητα AE χρησιμοποιώντας δύο αισθητήρες R15a (Physical Acoustics Corp, Princeton, New Jersey, USA), προσαρτημένους στην άνω (χωρίς εγκοπή) πλευρά των δοκιμίων σε απόσταση 40mm μεταξύ τους.



Εικόνα 5.2 Διάταξη δοκιμής κάμψης τριών σημείων για δοκιμές θραύσης κονιαμάτων με ταυτόχρονη παρακολούθηση AE [37].

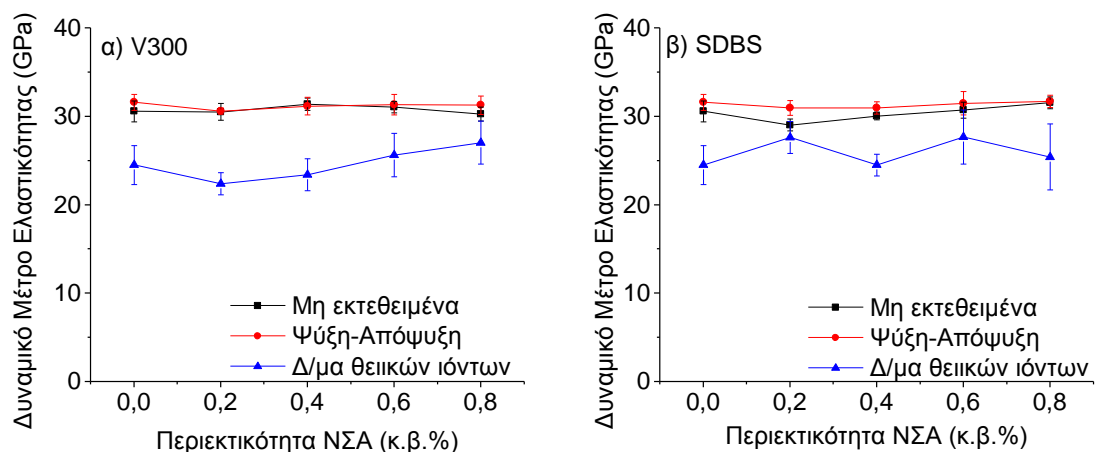
Οι αισθητήρες είχαν απόκριση ευαισθησίας κυμαινόμενη από 50 έως 400 kHz και μέγιστη ευαισθησία στα 150 kHz. Η απόδοση του προ-ενισχυτή ρυθμίστηκε στα 40 dB ενώ τα σήματα καταγράφηκαν σε ειδική πλακέτα PCI-2 (Physical Acoustics Corp., Princeton, New Jersey,

USA). Για να εξαλειφθούν εξωτερικές πηγές όπως ο θόρυβος από τα σημεία φόρτισης, ενεργοποιήθηκε ο εντοπισμός ΑΕ και το κατώφλι καθορίστηκε στα 45 dB.

## 5.4 Αποτελέσματα

### 5.4.1 Επίδραση της περιβαλλοντικής καταπόνησης στις μηχανικές ιδιότητες νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων

Η επίδραση των κύκλων ψύξης-απόψυξης και της θεϊκής προσβολής στο δυναμικό μέτρο ελαστικότητας των μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.1. Παρατηρείται ότι η διακύμανση του δυναμικού ελαστικού μέτρου ως συνάρτηση του περιεχομένου ΝΣΑ και των κύκλων ψύξης-απόψυξης είναι πολύ μικρή και βρίσκεται εντός του πειραματικού σφάλματος όταν χρησιμοποιείται το V300 ως μέσο διασποράς (Σχ. 5.1α).



Σχήμα 5. 1 Δυναμικό μέτρο ελαστικότητας ( $E_d$ ) μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ πριν και μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης και θεϊκή προσβολή με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS

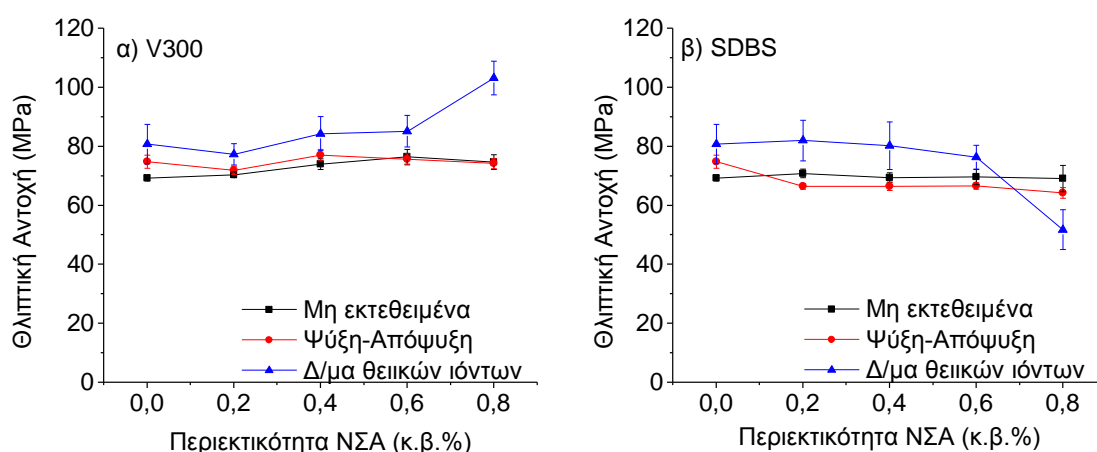
Για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με SDBS παρατηρείται ελαφρά αύξηση στο δυναμικό μέτρο ελαστικότητας για μικρά ποσοστά νανο-τροποποίησης, μετά από την εφαρμογή κύκλων ψύξης απόψυξης (Σχ. 5.1β). Το ίδιο παρατηρείται και για τα μη τροποποιημένα δείγματα. Αυτή η συμπεριφορά θα μπορούσε να συνδεθεί με τη συνέχιση της διαδικασίας ενυδάτωσης κατά τη διάρκεια της ψύξης-απόψυξης στην περίπτωση των μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ δειγμάτων με SDBS. Στα δείγματα με V300 εικάζεται ότι η ενυδάτωση ολοκληρώνεται πριν από την έκθεση σε ψύξη-απόψυξη.

Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι η συνολική ποσότητα υπερ-πλαστικοποιητή (V300 και V600) είναι 2-3 φορές υψηλότερη στα δείγματα που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας το V300 ως



μέσο διασποράς (βλ. Πίνακα 3.5), σε σύγκριση με εκείνα που παρασκευάστηκαν με SDBS όπου το V600 εφαρμόζεται μόνο σαν τροποποιητής εργασιμότητας. Η βελτιωμένη ενυδάτωση, ακόμη και μετά από 7 ημέρες σκλήρυνσης, έχει τεκμηριωθεί στο παρελθόν σε τσιμεντοκονιάματα με υπερ-πλαστικοποιητές πολύ-καρβοξυλικής βάσης [39, 40]. Ταυτόχρονα, οι επιφανειοδραστικές ουσίες είναι γνωστό ότι σχετίζονται με την αναστολή ενυδάτωσης τσιμέντου και την παγίδευση αέρα [41, 42], η οποία υποστηρίζει το επιχείρημα σχετικά με την καθυστερημένη ενυδάτωση στην περίπτωση δειγμάτων που περιέχουν SDBS. Η προσβολή από θειικά ιόντα αποτελεί έναν διαφορετικό μηχανισμό καταπόνησης της τσιμεντοειδούς μήτρας μέσω διόγκωσης και δημιουργίας ρωγμών. Η σημαντική αύξηση των πόρων μεσαίου και μεγάλου μεγέθους ( $10 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$ ) για τα δοκίμια που περιείχαν τον πλαστικοποιητή V300 μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  αποτελεί και τη βάση της μείωσης του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας στο Σχήμα 5.1α. Η ύπαρξη πόρων υψηλής διαμέτρου είναι ένας από τους κύριους παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα διάδοσης του υπέρηχου εντός του υλικού. Παράλληλα, οι αυξομειώσεις στο κλάσμα τριχοειδούς πορώδους των δοκιμίων που περιείχαν την τασιενεργή ουσία μετά τη θεική προσβολή, οδήγησαν και στην ανομοιόμορφη συμπεριφορά του Σχήματος 5.1β.

Η επίδραση των κύκλων ψύξης-απόψυξης και θεικής προσβολής στη θλιπτική αντοχή μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.2α για δείγματα που παρασκευάστηκαν με χρήση του V300 και στο Σχήμα 5.2β για αυτά που περιείχαν το SDBS ως μέσο διασποράς.



Σχήμα 5. 2 Αντοχή σε θλίψη τροποποιημένων με ΝΣΑ και μη κονιαμάτων πριν και μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS.

Με βάση τα αποτελέσματα του Σχήματος 5.2 μπορεί να παρατηρηθεί ότι η αντοχή σε θλίψη των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας το V300 ως μέσο διασποράς

αυξάνεται ως συνάρτηση του ποσοστού των ΝΣΑ πριν από τις περιβαλλοντικές εκθέσεις, παρουσιάζοντας βελτίωση έως 10% για την περιεκτικότητα 0.6% κ.β.. Είναι ενδιαφέρον το γεγονός ότι οι κύκλοι ψύξης-απόψυξης οδηγούν σε περαιτέρω αύξηση της αντοχής σε θλίψη των δειγμάτων χωρίς και με χαμηλές ποσότητες ΝΣΑ (μέχρι 0.4% κ.β.) ενώ δεν επηρεάζεται αρνητικά σε υψηλότερα περιεχόμενα ΝΣΑ μετά από την έκθεση για δοκίμια με V300.

Ανεξάρτητα από το περιεχόμενο των ΝΣΑ, τα δείγματα που περιέχουν SDBS (Σχ 5.2β) δείχνουν περιορισμένη αύξηση της αντοχής τους πριν από την έκθεση (έως και 2%). Την ίδια στιγμή η αντοχή σε θλίψη ελαττώνεται ελαφρά σε όλα τα δείγματα που περιέχουν SDBS μετά την εφαρμογή των κύκλων ψύξης-απόψυξης. Πρέπει να σημειωθεί ωστόσο ότι οι μεταβολές της αντοχής σε θλίψη των νανο-τροποποιημένων δειγμάτων πριν και μετά την περιβαλλοντική έκθεση βρίσκονται εντός του πειραματικού σφάλματος.

Είναι γνωστό ότι η θλιπτική αντοχή της τσιμεντοειδούς μήτρας καθορίζεται όχι μόνο από τον λόγο N/T αλλά και από την κατάσταση της μικροδομής και ιδιαίτερα από το πορώδες της [43]. Οι μικρο-ρωγμές που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια του σταδίου της ψύξης-απόψυξης δεν αναμένεται να διαδοθούν κατά τη διάρκεια της θλίψης και έτσι η συμπεριφορά που παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.2 πρέπει να συνδεθεί περισσότερο με τη μικροδομή της μήτρας. Τα δείγματα που περιέχουν V300 παρουσιάζουν μια πιο συμπαγή μικροδομή αφού, όπως προαναφέρθηκε, περιέχουν πολύ υψηλότερη ποσότητα υπερ-πλαστικοποιητή από εκείνη που χρησιμοποιείται στα δείγματα με SDBS. Έχει προηγουμένως τεκμηριωθεί ότι η προσθήκη 0.2% κ.β. ΝΣΑ ήταν επαρκής για τη μείωση του κλάσματος των μεγάλων τριχοειδών πόρων κατά 25-30% και στα δύο είδη δειγμάτων (SDBS και V300) [2].

Ταυτόχρονα, η διασπορά των ΝΣΑ με τη βοήθεια του V300 οδήγησε σε μεγαλύτερη μετατόπιση από τους μεγάλους τριχοειδείς πόρους στους πόρους του πηκτώματος σε σύγκριση με τα δείγματα με SDBS, όπου το τριχοειδές πορώδες μετατοπίστηκε από μεγάλο σε μεσαίο μέγεθος και λιγότερο σε πόρους πηκτώματος [2]. Ένας άλλος παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι το μακρο-πορώδες των δοκιμίων με SDBS λόγω της αερακτικής δράσης του SDBS. Όπως συζητήθηκε στην πειραματική διαδικασία του κεφαλαίου 3, κατά την παρασκευή των δειγμάτων με SDBS χρησιμοποιήθηκε ένας αντι-αφριστικός παράγοντας (TBP), έτσι όλα τα παρασκευασθέντα κονιάματα να παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές περιεχομένου αέρα (βλ. Πίνακα 3.5). Ωστόσο, θεωρείται ότι ο αέρας παγιδεύεται τοπικά στην τσιμεντοειδή μήτρα με αποτέλεσμα ελαφρά μείωση της αντοχής σε θλίψη. Βάσει των παραπάνω, μπορεί να γίνει κατανοητό γιατί η αντοχή σε θλίψη των δειγμάτων τροποποιημένων με ΝΣΑ χρησιμοποιώντας το V300 είναι ανώτερη από εκείνη του SDBS, πριν και μετά την εφαρμογή της ψύξης-απόψυξης. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μέτρηση της θλιπτικής

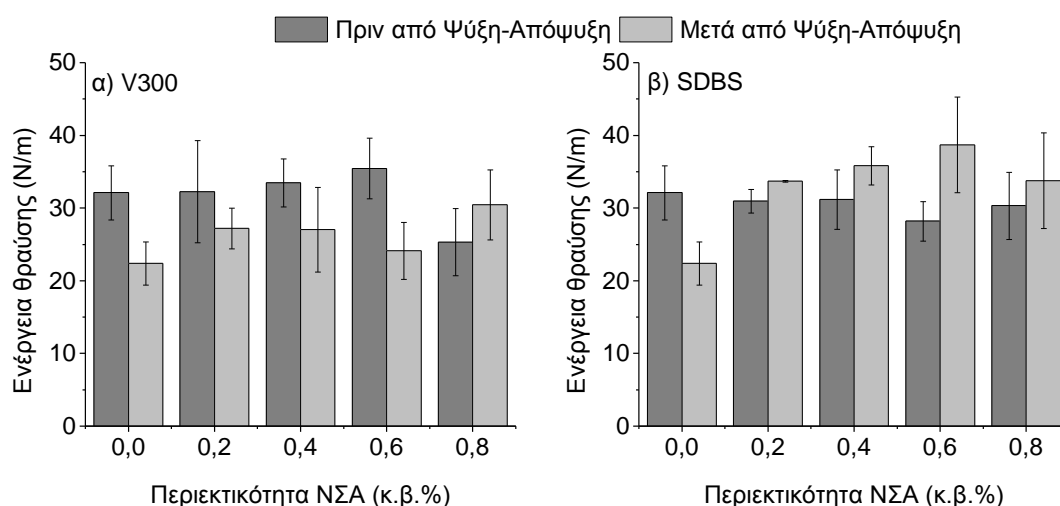
αντοχής μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα θεικών ιόντων με τα μη εκτεθειμένα δοκίμια παρατηρείται αύξηση για τα πρώτα σε όλες της συστάσεις του συστήματος και για τα δύο μέσα διασποράς. Σε χαμηλά ποσοστά νανο-τροποποίησης έως (0.6% κ.β.) και λαμβάνοντας υπόψη τις υψηλές τυπικές αποκλίσεις, η αύξηση αυτή μπορεί να αποδοθεί συνδυαστικά σε ενυδάτωση του τσιμέντου αλλά και στο φαινόμενο γεφύρωσης των ΝΣΑ μεταξύ μικρο-ρωγμών λόγω διόγκωσης. Η διόγκωση, που είναι συχνά ένα από τα αποτελέσματα της θεικής έκθεσης, προκαλεί εσωτερικές πιέσεις. Οι ΝΣΑ, λόγω των υψηλών μηχανικών ιδιοτήτων τους και μέσω μιας επαρκούς διασποράς τους, μπορούν να γεφυρώσουν τα προϊόντα ενυδάτωσης του τσιμέντου και να αυξήσουν την αντοχή του υλικού στη διόγκωση. Η υψηλή περιεκτικότητα πλαστικοποιητή, που προσφέρει υψηλή συμύκνωση, και τασιενεργούς ουσίας, που έχει αερακτική δράση, στις συστάσεις με την υψηλότερη περιεκτικότητα ΝΣΑ θεωρούνται υπεύθυνες για την υψηλή αύξηση και μείωση αντίστοιχα των θλιπτικών αντοχών.

#### 5.4.2 Επίδραση της ψύξης-απόψυξης στην ενέργεια θραύσης νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων

Επειδή το άνοιγμα μιας ρωγμής δεν εμφανίζεται κατά τη διάρκεια της θλίψης, είναι επιτακτική η εκτίμηση της επίδρασης της ψύξης-απόψυξης στη συμπεριφορά θραύσης των νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων υπό συνθήκες κάμψης που διευκολύνουν τη διάδοση της ρωγμής. Επομένως, η επίδραση της περιβαλλοντικής έκθεσης ψύξης-απόψυξης στις δομικές ιδιότητες των τροποποιημένου με ΝΣΑ δοκιμίων εκτιμάται με βάση την ενέργεια που απαιτείται για την θραύση δειγμάτων με εγκοπές σε διαμόρφωση δοκιμής κάμψης τριών σημείων. Η διακύμανση της ενέργειας θραύσης ως συνάρτηση του περιεχομένου ποσοστού ΝΣΑ απεικονίζεται στα Σχήματα 5.3α και 5.3β σε δείγματα που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας V300 και SDBS ως μέσα διασποράς αντίστοιχα.

Μέχρι το ποσοστό τροποποίησης 0.6% ΝΣΑ, τα νανο-τροποποιημένα δείγματα παρουσιάζουν ελαφρά αύξηση της ενέργειας θραύσης τους πριν από την εφαρμογή κύκλων ψύξης-απόψυξης, όταν χρησιμοποιείται το V300 ως μέσο διασποράς (Σχ 5.3α). Η προσθήκη 0.8% κ.β. ΝΣΑ οδηγεί ωστόσο σε περίπου 20% μείωση της ενέργειας θραύσης. Τα κονιάματα με βάση το SDBS διατηρούν την ενέργεια θραύσης τους για περιεκτικότητα σε ΝΣΑ μέχρι 0.4% κ.β. πριν από την ψύξη-απόψυξη, ενώ η περαιτέρω προσθήκη ΝΣΑ έχει ως αποτέλεσμα ελαφρά επιδείνωση της ενέργειας (Σχ 5.3β). Αυτό θα μπορούσε να οφείλεται στην ανεπαρκή διασπορά των ΝΣΑ σε υψηλές περιεκτικότητες ΝΣΑ. Τα συσσωματώματα δρουν ως σημεία συγκέντρωσης τάσεων, τα οποία διευκολύνουν τη δημιουργία και τη διάδοση ρωγμών και με τη σειρά τους οδηγούν σε μειωμένη ενέργεια θραύσης.

Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι μετά την ψύξη-απόψυξη, η απόκριση των νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων παρουσιάζει αντίθετες τάσεις υπό κάμψη σε σύγκριση με τη θλίψη. Τα δοκίμια με V300 σε ποσοστά νανο-τροποποίησης έως 0.6% παρουσιάζουν σημαντική μείωση (έως 32%) της ενέργειας θραύσης τους μετά την περιβαλλοντική έκθεση, ενώ τα κονιάματα που τροποποιήθηκαν με 0.8% ΝΣΑ παρουσίασαν περίπου 20% αύξηση της ενέργειας θραύσης τους.



Σχήμα 5.3 Ενέργεια θραύσης τροποποιημένων με ΝΣΑ και μη κονιαμάτων πριν και μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS [1]

Αντίθετα, τα κονιάματα που παρασκευάστηκαν με τη βοήθεια της επιφανειοδραστικής ουσίας παρουσιάζουν αυξημένη συμπεριφορά θραύσης μετά από την έκθεση για όλα τα ποσοστά τροποποίησης με ΝΣΑ. Χαρακτηριστικά, τα κονιάματα με 0.6% κ.β. ΝΣΑ εμφανίζουν την υψηλότερη βελτίωση (περίπου 37% αύξηση της ενέργειας θραύσης σε σύγκριση με τα ίδια δείγματα πριν από την ψύξη-απόψυξη). Μια άλλη ενδιαφέρουσα παρατήρηση είναι ότι όλα τα νανο-τροποποιημένα κονιάματα έχουν πολύ υψηλότερη ενέργεια θραύσης σε σύγκριση με τα μη τροποποιημένα δείγματα μετά από ψύξη-απόψυξη (βελτίωση έως 73%). Επομένως, είναι προφανές ότι η νανο-τροποποίηση είναι ευεργετική για την αντοχή των τσιμεντοειδών κονιαμάτων που εκτίθενται σε συνθήκες ψύξης-απόψυξης. Επιπλέον, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η μικροδομή, η οποία σχετίζεται με το μέσο διασποράς, διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά θραύσης των νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων.

Προκειμένου να διασαφηνιστούν τα ευρήματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω, στο Σχήμα 5.4 παρέχεται μια άμεση σύγκριση αντιπροσωπευτικών καμπυλών φορτίου-CMOD μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ δειγμάτων, για δοκίμια με 0.6% κ.β. ΝΣΑ. Όλοι οι άξονες σχεδιάζονται σε κοινές κλίμακες, για να διευκολύνεται η σύγκριση μεταξύ των

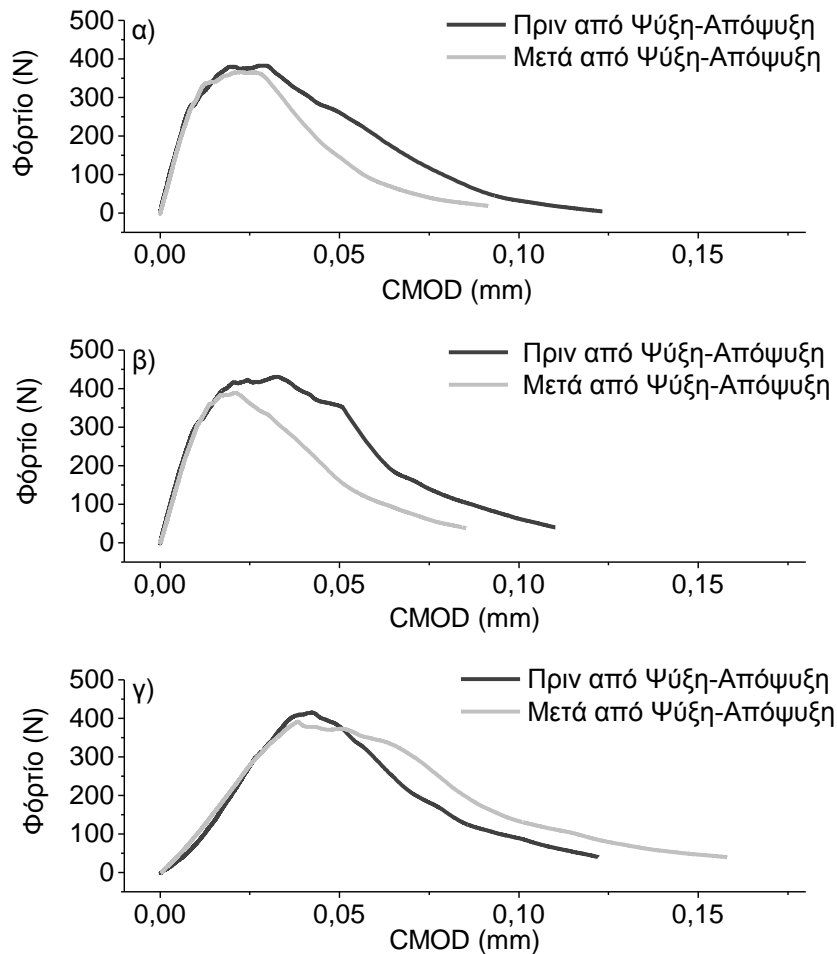
γραφημάτων. Η διαφορετική συμπεριφορά που εμφανίζεται στα αποτελέσματα ενέργειας θραύσης επιβεβαιώνεται και εδώ.

Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 5.4α-γ, η ελαστική περιοχή των καμπυλών φορτίου-CMOD δεν μεταβάλλεται λόγω της επιβολής των κύκλων ψύξης-απόψυξης τόσο στο μη τροποποιημένο όσο και σε κονιάματα που περιέχουν 0.6% κ.β. ΝΣΑ. Αντίθετα, η πλαστική παραμόρφωση επηρεάζεται σημαντικά από την περιβαλλοντική έκθεση. Τα μη τροποποιημένα και τροποποιημένα δείγματα με 0.6% κ.β. ΝΣΑ που έχουν παρασκευαστεί με το V300 εμφανίζουν μικρότερη αντοχή στη θραύση μετά από ψύξη-απόψυξη, όπως φαίνεται από τη μείωση της περιοχής κάτω από την καμπύλη φορτίου CMOD σε σύγκριση με τη μη εκτεθειμένη κατάσταση. Αντίθετα, τα δοκίμια που περιέχουν SDBS τροποποιημένα με 0.6% κ.β. ΝΣΑ παρουσιάζουν ελαφρώς χαμηλότερο μέγιστο φορτίο αλλά σημαντικά υψηλότερη πλαστική παραμόρφωση, ενδεικτική της υψηλότερης αντοχής τους μετά την έκθεση. Η ελαστική απόκριση καθορίζεται από την δυσκαμψία των προετοιμασμένων κονιαμάτων, ενώ η πλαστική τους παραμόρφωση συνδέεται με την έναρξη, τη διάδοση και τη γεφύρωση ρωγμών καθώς και την εξόλκευση της ενίσχυσης.

Με σκοπό τη διερεύνηση της συμπεριφοράς που παρουσιάζεται στα Σχήματα 5.3 και 5.4 πρέπει να λάβουμε υπόψη τον σχηματισμό και τη διάδοση της ρωγμής κατά τη διάρκεια της ψύξης-απόψυξης. Η βασική κινητήρια δύναμη για το σχηματισμό ρωγμών είναι το νερό που εισέρχεται στο τριχοειδές πορώδες της τσιμεντοειδούς μήτρας καθώς και μεταξύ των αδρανών κατά τη διάρκεια της φάσης της απόψυξης και οδηγεί σε διόγκωση κατά τη διάρκεια της ψύξης.

Όπως αναφέρθηκε στο κεφ. 4 (§ 4.2.1), η πίεση που συσσωρεύεται κατά τη διάρκεια της ψύξης-απόψυξης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ποσότητα του απορροφούμενου νερού καθώς και από το μέγεθος και τη συνδεσιμότητα των πόρων. Συνολικά, η ενισχυμένη απόκριση στη θραύση των νανο-τροποποιημένων δοκιμίων μετά από ψύξη-απόψυξη, σε σύγκριση με τα μη τροποποιημένα μπορεί να εξηγηθεί με βάση την βελτίωση του πορώδους και συνεπώς τη μείωση του περιεχομένου νερού καθώς και τη γεφύρωση των ρωγμών λόγω της διασποράς των ΝΣΑ.

Επιπλέον, προηγούμενες μελέτες απέδειξαν ότι η συνολική ποσότητα νερού μετά από πλήρη εμβάπτιση ήταν ελαφρώς υψηλότερη σε νανο-τροποποιημένα δείγματα που περιείχαν V300 (εκτός από εκείνα με 0.8% κ.β. ΝΣΑ) σε σύγκριση με τα δοκίμια που περιείχαν SDBS [2]. Αυτό το φαινόμενο συνδέθηκε με την αλληλεπίδραση των υπερ-πλαστικοποιητών που βασίζονται σε πολύ-καρβοξυλικά, που διαθέτουν υδροξυλο- και καρβοξυλο-ομάδες υψηλής πολικότητας, με το νερό.



Σχήμα 5. 4 Γράφημα φορτίου-CMOD μη τροποποιημένων α) και τροποποιημένων με 0.6% ΝΣΑ κονιαμάτων πριν και μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης για διαφορετικά μέσα διασποράς: β) V300 και γ) SDBS [1]

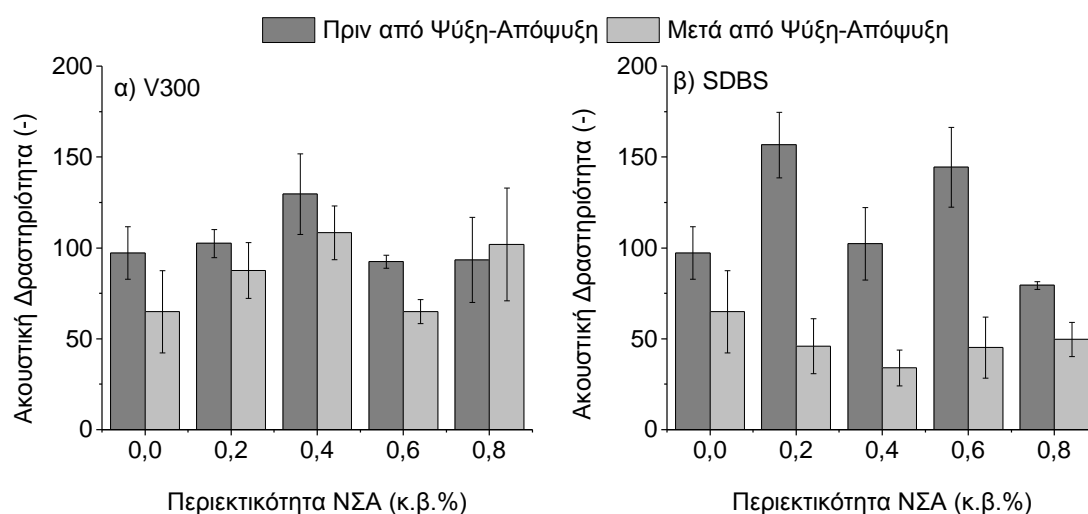
Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα δείγματα με V300 παρουσιάζουν μικρότερους πόρους πηκτώματος μικρότερου μεγέθους σε σύγκριση με τους πόρους μεσαίου μεγέθους των δειγμάτων με SDBS [2].

Λαμβάνοντας υπόψη αυτά τα δύο γεγονότα, μπορεί να θεωρηθεί ότι σε σύγκριση με τα δείγματα που περιέχουν SDBS, αυτά με προσθήκη V300 συγκρατούν περισσότερο νερό το οποίο δεν μπορεί να διογκωθεί ελεύθερα αφού περιέχεται σε μικρότερους πόρους, οδηγώντας σε υψηλότερες συσσωρευμένες πιέσεις. Αυτό το επιχείρημα είναι σύμφωνο με τα αποτελέσματα της ατομικής μοντελοποίησης και μοριακών δυναμικών προσομοιώσεων για την εκρόφιση/προσρόφιση νερού κατά τη διάρκεια των κύκλων ψύξης-απόψυξης, τα οποία έδειξαν ότι η μετακίνηση μορίων νερού από τους πόρους πηκτώματος στους τριχοειδείς πόρους κατά τη διάρκεια της έκθεσης προκαλεί κυκλική μεταβολή της πίεσης των πόρων στη C-S-H φάση της μήτρας με υψηλότερο κίνδυνο αστοχίας των νανο-πόρων σε τσιμεντοειδή που έχουν

τροποποιηθεί με γραφένιο [44]. Έτσι, η αυξημένη απόδοση των δοκιμίων που περιέχουν SDBS μετά από ψύξη-απόψυξη, θα μπορούσε να συσχετιστεί με τη χαμηλότερη ποσότητα νερού και ευκολία μετακίνησης του νερού από πόρους μεσαίου μεγέθους σε τριχοειδείς κατά τη διάρκεια της, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα τη χαμηλότερη ποσότητα ναο-αστοχίας. Επιπροσθέτως, όπως αναφέρθηκε ήδη, αν και έχει χρησιμοποιηθεί αντι-αφριστικό μέσο στα δείγματα που περιέχουν SDBS, αναμένεται ότι τοπικά έχει εισαχθεί αέρας, βελτιώνοντας έτσι την αντίσταση αυτών των κονιαμάτων σε ψύξη-απόψυξη. Συνολικά μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι ταυτόχρονα με την βελτίωση του πορώδους λόγω ναο-τροποποίησης, πρέπει να ληφθεί υπόψη και η ποσότητα/τύπος των μέσων διασποράς που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των ναο-τροποποιημένων δοκιμίων, ο σχηματισμός αέρα και η αλληλεπίδρασή τους με το νερό, στην προσπάθεια να εκτιμηθεί η απόκρισή τους σε ψύξη-απόψυξη.

#### 5.4.3 Επίδραση της ψύξης-απόψυξης στην ικανότητα ανίχνευσης βλάβης μέσω AE

Η επίδραση της επιβολής κύκλων ψύξης-απόψυξης στην ικανότητα ανίχνευσης βλάβης κατά τη διάρκεια της θραύσης μη τροποποιημένων δοκιμίων και δοκιμίων που περιέχουν V300 (α) και SDBS (β) απεικονίζεται με βάση την ακουστική τους δραστηριότητα στο Σχήμα 5.5.

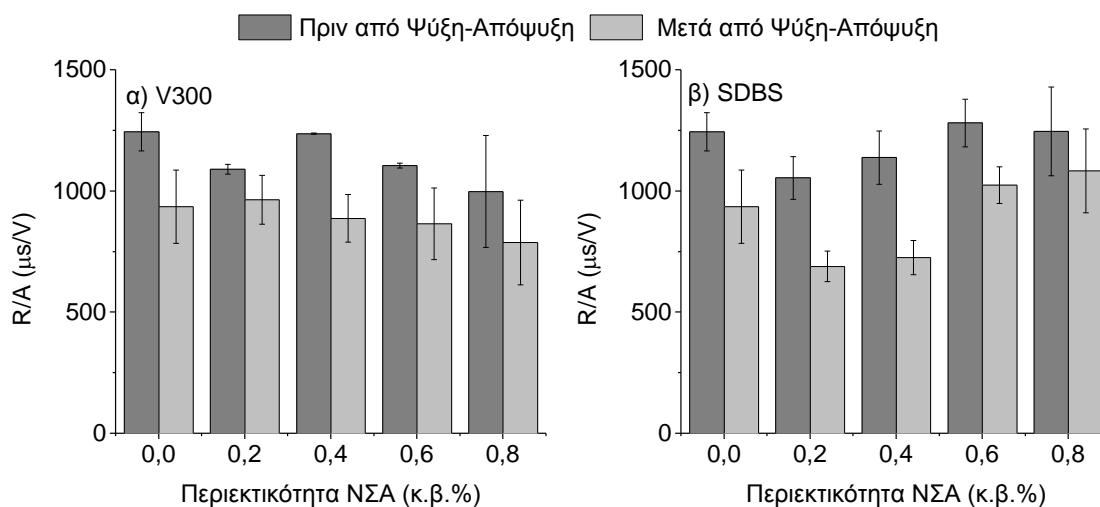


Σχήμα 5. 5 Ακουστική δραστηριότητα τροποποιημένων με ΝΣΑ και μη κονιαμάτων πριν και μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS [1]

Η ακουστική δραστηριότητα μεταβάλλεται με το περιεχόμενο των ΝΣΑ και τον μέσο διασποράς με μη μονοτονικό τρόπο. Επειδή η εξόλκευση μεμονωμένων ΝΣΑ αναμένεται να οδηγήσει σε ενισχυμένη ακουστική απόκριση, υψηλότερη δραστηριότητα είναι ενδεικτική της υψηλότερης ποσότητας καλά διασκορπισμένων σωλήνων. Περαιτέρω, παρατηρείται ότι η ψύξη-απόψυξη οδηγεί σε μείωση της δραστηριότητας ΑΕ όλων των συνθέσεων. Η

παρατηρούμενη μείωση θα μπορούσε να συνδεθεί με την εξασθένηση του σήματος ΑΕ λόγω απώλειας συνάφειας μεταξύ της τσιμεντοειδούς μήτρας και των ΝΣΑ καθώς και ύπαρξης μικρο-ρωγμών κατά τη διάρκεια της ψύξης-απόψυξης. Τα κονιάματα που περιέχουν SDBS εμφανίζουν μεγαλύτερη μείωση της δραστηριότητας ΑΕ μετά την έκθεση, η οποία μπορεί να συνδεθεί περαιτέρω με το μοτίβο της υψηλότερης ολκιμότητας, υποθέτοντας ότι η ψαθυρή θραύση δημιουργεί περισσότερο θόρυβο κατά τη διάδοση της ρωγμής.

Δύο πολύ ενδιαφέρουσες παράμετροι ΑΕ που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση του τρόπου θραύσης των υλικών τσιμέντου είναι το RA και το AF (βλ. πίνακα 5.1) [31, 33, 45]. Και οι δύο δείκτες παρέχουν ποιοτικές πληροφορίες σχετικά με την ταξινόμηση των ρωγμών για τσιμεντοειδή υλικά, καθώς παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία στις καταστάσεις θραύσης (εφελκυσμό ή διάτμηση). Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι ρωγμές του τύπου I (εφελκυστικές) έχουν ως αποτέλεσμα κυματομορφές με χαμηλή τιμή RA και υψηλή AF, ενώ οι ρωγμές τύπου II (διατμητικές) αντιστοιχούν σε κυματομορφές με υψηλότερη RA και χαμηλότερη AF [31, 33, 45]. Οι τιμές RA και AF των νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων πριν και μετά την ψύξη-απόψυξη απεικονίζονται ως συνάρτηση του περιεχομένου ΝΣΑ και του μέσου διασποράς στα Σχήματα 5.6 και 5.7 αντίστοιχα.



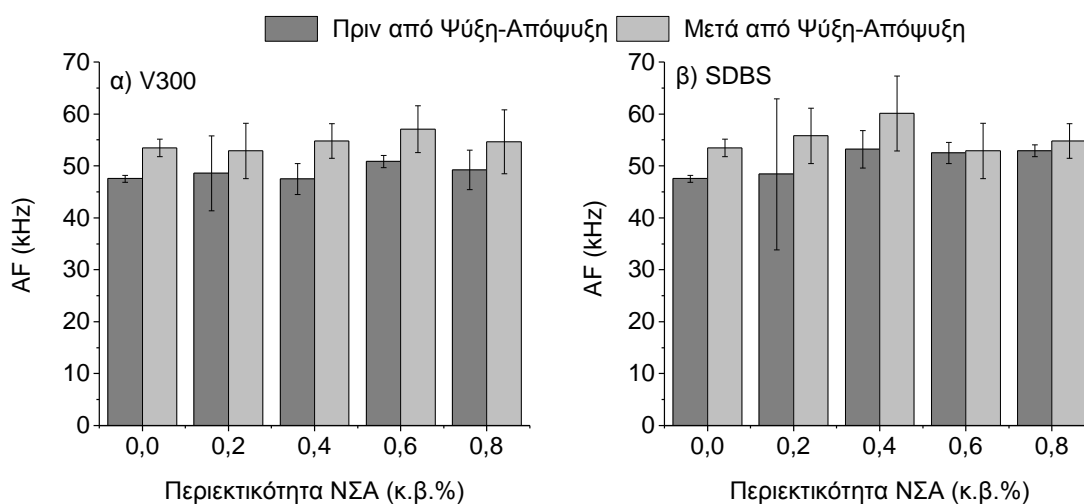
Σχήμα 5. 6 Δείκτης RA τροποποιημένων με ΝΣΑ και μη κονιαμάτων πριν και μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS [1]

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 5.6, οι κύκλοι ψύξης-απόψυξης είχαν ως αποτέλεσμα σημαντική μείωση του RA τόσο σε μη τροποποιημένα όσο και σε τροποποιημένα με ΝΣΑ κονιάματα που παρασκευάστηκαν με V300/SDBS. Τα μη τροποποιημένα δείγματα παρουσιάζουν μείωση του RA από περίπου 1250 έως 930 μs/V (μείωση 26%). Για κονιάματα τροποποιημένα με ΝΣΑ, η μεγαλύτερη μείωση παρατηρείται στα δείγματα V0.4 και S0.4 (28%



και 37% αντίστοιχα). Ταυτοχρόνως, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 5.7, όλα τα δείγματα παρουσιάζουν αύξηση του AF μετά από ψύξη-απόψυξη από περίπου 45 kHz έως 55-60 kHz. Η αύξηση στα μη τροποποιημένων δείγματα είναι περίπου 12%, ενώ τα νανο-τροποποιημένα κονιάματα παρουσιάζουν μέγιστη αύξηση σχεδόν 20%, η οποία βρίσκεται στα ενδιάμεσα ποσοστά τροποποίησης ΝΣΑ (0.4-0.6% κ.β.), και για τα δύο μέσα διασποράς.

Το γεγονός ότι οι τιμές του RA παρουσιάζουν μείωση μετά την περιβαλλοντική φόρτιση, ενώ οι αντίστοιχες τιμές του AF αυξάνουν, υποδηλώνει μετατόπιση του τρόπου θραύσης τείνοντας στον εφελκυστικό. Αυτό παρατηρείται, όπως προαναφέρθηκε, τόσο σε μη τροποποιημένα όσο και σε τροποποιημένα με ΝΣΑ δείγματα, αλλά γίνεται πιο έντονο στην περίπτωση κονιαμάτων τροποποιημένων με 0.4-0.6% κ.β. ΝΣΑ.



Σχήμα 5. 7 Μέση συχνότητα (AF) τροποποιημένων με ΝΣΑ και μη κονιαμάτων πριν και μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS [1]

Όπως αναφέρεται στο παρόν κεφάλαιο, η ψύξη-απόψυξη έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη μικρο-ρωγμών εξαιτίας της διαστολής του απορροφούμενου νερού εντός της τσιμεντοειδούς μήτρας και στα όρια μεταξύ της μήτρας και των αδρανών. Έτσι, αντί της διάδοσης της κύριας ρωγμής κατά την κάμψη, τα δείγματα μετά την έκθεση, λόγω της ύπαρξης μιας σημαντικής ποσότητας μικρο-ρωγμών, καταλήγουν στην εκτροπή της κύριας ρωγμής, τη μετατόπιση από το διατμητικό τρόπο θραύσης σε εφελκυστικό, αλλά και την αστοχία των δοκιμίων με πιο όλκιμο τρόπο.

Η τροποποίηση της τσιμεντοειδούς μήτρας με ΝΣΑ αναμένεται να οδηγήσει σε γεφύρωση ρωγμών καθώς και στην εξόλκευση στη νανο-κλίμακα κατά τη διάρκεια της κάμψης και με τη σειρά της σε μεταγενέστερη θραύση με περαιτέρω εκτροπή της ρωγμής, με την προϋπόθεση οι νανο-σωλήνες να είναι επαρκώς διεσπαρμένοι και να μην σχηματίζουν συσσωματώματα. Το

αποτέλεσμα που δείχνει ότι το RA παίρνει τις ελάχιστες τιμές της σε δοκίμια με 0.4-0.6% κ.β. ΝΣΑ, όπου το AF βρίσκει το μέγιστο μετά την ψύξη-απόψυξη, υποδηλώνει ότι σε αυτό το εύρος, οι ΝΣΑ είναι καλά διεσπαρμένοι και υποστηρίζουν το μηχανισμό εκτροπής της ρωγμής με πιο ελεγχόμενο τρόπο από ό,τι στην περίπτωση όπου το περιεχόμενο ΝΣΑ είναι χαμηλό (0.2% κ.β.) ή εμφανίζεται εκτεταμένη συσσωμάτωση (0.8%). Αυτό συμβαδίζει με τα προηγούμενα δεδομένα που βρήκαν τη μέγιστη βελτίωση στην αντοχή στην κάμψη και την αντίστοιχη πτώση της τιμής RA των νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων σε ποσοστό τροποποίησης ΝΣΑ 0.4% κ.β. [10].

## 5.5 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο διερευνήθηκε η επίδραση των κύκλων ψύξης-απόψυξης και προσβολής θεικών ιόντων σε τροποποιημένα με ΝΣΑ κονιάματα σε ποσοστά νανο-τροποποίησης 0.2-0.8% κ.β. χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικά μέσα διασποράς, τον υπερ-πλαστικοποιητή V300 και την επιφανειοδραστική ουσία SDBS από απόψεως μηχανικής απόκρισης και ανίχνευσης βλαβών. Η μηχανική απόκριση εκτιμήθηκε ως προς το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας, την αντοχή στη θλίψη και για τα δύο είδη περιβαλλοντικής έκθεσης ενώ για την περίπτωση της επιβολής κύκλων ψύξης-απόψυξης πραγματοποιήθηκαν περεταίρω μετρήσεις της ενέργειας θραύσης δοκιμίων με εγκοπή υπό κάμψη τριών σημείων με ταυτόχρονη μέτρηση ΑΕ. Βάσει των αποτελεσμάτων που προέκυψαν, μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η έκθεση σε ψύξη-απόψυξη αυξάνει ελαφρώς το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας των μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ που παρασκευάζονται με SDBS ως μέσο διασποράς, ενώ εκείνα που παρασκευάζονται με V300 παρουσιάζουν μικρές διακυμάνσεις πριν και μετά την περιβαλλοντική έκθεση. Αυτό συσχετίζεται με την αυξημένη ενυδάτωση και συμπύκνωση των δειγμάτων με V300 λόγω της μεγάλης ποσότητας υπερ-πλαστικοποιητή που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή τους. Η έκθεση σε διάλυμα θεικών ιόντων μείωσε το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας των κονιαμάτων και για τα δύο μέσα διασποράς. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται κυρίως στις μεταβολές του πορώδους λόγω έκθεσης.

- Η εφαρμογή των κύκλων ψύξης-απόψυξης δεν επηρεάζει σημαντικά την αντοχή σε θλίψη των τροποποιημένων με ΝΣΑ δοκιμίων, η οποία καθορίζεται κυρίως από τη μικροδομή των δειγμάτων. Η χρήση του υπερ-πλαστικοποιητή ως μέσο διασποράς διευκολύνει την συμπύκνωση των δειγμάτων και ενισχύει την θλιπτική αντοχή τους πριν και μετά την ψύξη-απόψυξη. Μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα θεικών ιόντων, παρατηρείται αύξηση της θλιπτικής αντοχής των νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων που οφείλεται κυρίως στη δράση γεφύρωσης των ΝΣΑ στην διογκωτική τάση που

προκαλεί η έκθεση. Σημαντική παράμετρος κρίνεται και πάλι το μέσο διασποράς, ειδικά σε υψηλές περιεκτικότητες.

- Η νανο-τροποποίηση είναι ευεργετική για την ανθεκτικότητα των τσιμεντοειδών κονιαμάτων που εκτίθενται σε συνθήκες ψύξης-απόψυξης, καθώς έχει ως αποτέλεσμα έως και 73% υψηλότερη ενέργεια θραύσης. Το επίπεδο βελτίωσης όμως υπαγορεύεται όχι μόνο από την περιεκτικότητα σε ΝΣΑ και την απόδοση διασποράς αλλά και από τη φύση των μέσων διασποράς. Τα μέσα διασποράς ελέγχουν το μέγεθος των μικρο-πόρων, το επίπεδο πίεσης που συσσωρεύεται και συνεπώς, τον τρόπο που αναπτύσσονται οι μικρο-ρωγμές κατά τη διάρκεια της έκθεσης.

- Η ικανότητα ανίχνευσης βλαβών είναι χαμηλότερη, ωστόσο, είναι ακόμα δυνατό να εντοπιστεί μια μετατόπιση προς τον εφελκυστικό τρόπο αστοχίας μετά από ψύξη-απόψυξη χρησιμοποιώντας κρίσιμους δείκτες της ΑΕ (RA και AF). Αυτό είναι περισσότερο προφανές στην περίπτωση νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων με 0.4-0.6% κ.β. ΝΣΑ. Αυτό το γεγονός συνδέεται με την ύπαρξη καλύτερα διεσπαρμένων ΝΣΑ που υποστηρίζουν τους μηχανισμούς γεφύρωσης/εκτροπής ρωγμών.

## 5.6 Βιβλιογραφία

1. Alafogianni, P., et al., *Structural Properties and Damage Detection Capability of Carbon Nanotube Modified Mortars after Freeze-Thaw*. *Materials*, 2019. **12**(11): p. 1747.
2. Alafogianni, P., et al., *Effect of CNT addition and dispersive agents on the transport properties and microstructure of cement mortars*. *Construction and Building Materials*, 2019. **197**: p. 251-261.
3. Al-Dahawi, A., et al., *Electrical percolation threshold of cementitious composites possessing self-sensing functionality incorporating different carbon-based materials*. *Smart Materials and Structures*, 2016. **25**(10): p. 105005.
4. Dalla, P.T., et al., *Carbon nanotubes and nanofibers as strain and damage sensors for smart cement*. *Materials Today Communications*, 2016. **8**: p. 196-204.
5. Makar, J., J. Margeson, and J. Luh. *Carbon nanotube/cement composites-early results and potential applications*. 2005. CONFERENCE ON CONSTRUCTION MATERIALS.
6. Li, G. Y., P.M. Wang, and X. Zhao, *Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes*. *Carbon*, 2005. **43**(6): p. 1239-1245.
7. Parveen, S., et al., *Microstructure and mechanical properties of carbon nanotube reinforced cementitious composites developed using a novel dispersion technique*. *Cement and Concrete Research*, 2015. **73**: p. 215-227.
8. Wang, B., Y. Han, and S. Liu, *Effect of highly dispersed carbon nanotubes on the flexural toughness of cement-based composites*. *Construction and Building Materials*, 2013. **46**: p. 8-12.
9. Xu, S., J. Liu, and Q. Li, *Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement paste*. *Construction and Building Materials*, 2015. **76**: p. 16-23.

10. Tragazikis, I.K., et al., *Acoustic emission investigation of the mechanical performance of carbon nanotube-modified cement-based mortars*. Construction and Building Materials, 2016. **122**: p. 518-524.
11. Zohhadi, N., et al., *Characterization of fracture behavior of multi-walled carbon nanotube reinforced cement paste using digital image correlation*, in *Fracture, Fatigue, Failure, and Damage Evolution, Volume 5*. 2015, Springer. p. 73-79.
12. Sindu, B. and S. Sasmal, *Properties of carbon nanotube reinforced cement composite synthesized using different types of surfactants*. Construction and Building Materials, 2017. **155**: p. 389-399.
13. Hawreen, A., J. Bogas, and A. Dias, *On the mechanical and shrinkage behavior of cement mortars reinforced with carbon nanotubes*. Construction and Building Materials, 2018. **168**: p. 459-470.
14. Parveen, S., S. Rana, and R. Fangueiro, *A review on nanomaterial dispersion, microstructure, and mechanical properties of carbon nanotube and nanofiber reinforced cementitious composites*. Journal of Nanomaterials, 2013. **2013**: p. 80.
15. Zou, B., et al., *Effect of ultrasonication energy on engineering properties of carbon nanotube reinforced cement pastes*. Carbon, 2015. **85**: p. 212-220.
16. Hlaváček, P. and V. Šmilauer, *Fracture properties of cementitious composites reinforced with carbon nanofibers/nanotubes*. Eng Mech, 2012. **211**: p. 391-397.
17. Manzur, T., N. Yazdani, and M.A.B. Emon, *Potential of carbon nanotube reinforced cement composites as concrete repair material*. Journal of Nanomaterials, 2016. **2016**: p. 2.
18. Chen, S., et al., *Carbon nanotube–cement composites: A retrospect*. The IES journal part a: Civil & structural engineering, 2011. **4**(4): p. 254-265.
19. Li, Q., J. Liu, and S. Xu, *Progress in research on carbon nanotubes reinforced cementitious composites*. Advances in Materials Science and Engineering, 2015. **2015**.
20. Han, B., X. Yu, and J. Ou, *Multifunctional and smart carbon nanotube reinforced cement-based materials*, in *Nanotechnology in civil infrastructure*. 2011, Springer. p. 1-47.
21. Zou, B., et al., *Effect of ultrasonication energy on engineering properties of carbon nanotube reinforced cement pastes*. 2015. **85**: p. 212-220.
22. Nochaiya, T. and A. Chaipanich, *Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials*. Applied Surface Science, 2011. **257**(6): p. 1941-1945.
23. Yakovlev, G., et al., *Modification of cement matrix using carbon nanotube dispersions and nanosilica*. Procedia Engineering, 2017. **172**: p. 1261-1269.
24. Reales, O.A.M. and R.D. Toledo Filho, *A review on the chemical, mechanical and microstructural characterization of carbon nanotubes-cement based composites*. Construction and Building Materials, 2017. **154**: p. 697-710.
25. Yakovlev, G., et al., *Modification of construction materials with multi-walled carbon nanotubes*. Procedia Engineering, 2013. **57**: p. 407-413.
26. Li, W.-W., et al., *Investigation on the mechanical properties of a cement-based material containing carbon nanotube under drying and freeze-thaw conditions*. Materials, 2015. **8**(12): p. 8780-8792.
27. Wang, X., et al., *Compressive strength, chloride permeability, and freeze-thaw resistance of MWNT concretes under different chemical treatments*. The Scientific World Journal, 2014. **2014**.
28. Cwirzen, A. and K. Habermehl-Cwirzen, *The effect of carbon nano-and microfibers on strength and residual cumulative strain of mortars subjected to freeze-thaw cycles*. Journal of Advanced Concrete Technology, 2013. **11**(3): p. 80-88.

29. Kumar, S., et al., *Effect of Multiwalled Carbon Nanotube in Cement Composite on Mechanical Strength and Freeze-Thaw Susceptibility*. *Advances in Civil Engineering Materials*, 2015. **4**(1): p. 257-274.
30. Suzuki, T., et al., *Use of acoustic emission and X-ray computed tomography for damage evaluation of freeze-thawed concrete*. *Construction and Building Materials*, 2010. **24**(12): p. 2347-2352.
31. Aggelis, D., A. Mpalaskas, and T. Matikas, *Investigation of different fracture modes in cement-based materials by acoustic emission*. *Cement and Concrete Research*, 2013. **48**: p. 1-8.
32. Aggelis, D., et al., *Acoustic emission characterization of the fracture process in fibre reinforced concrete*. *Construction and Building Materials*, 2011. **25**(11): p. 4126-4131.
33. Soulioti, D., et al., *Acoustic emission behavior of steel fibre reinforced concrete under bending*. *Construction and Building Materials*, 2009. **23**(12): p. 3532-3536.
34. Qian, Y., Y. Farnam, and J. Weiss, *Using acoustic emission to quantify freeze-thaw damage of mortar saturated with NaCl solutions*. 2014.
35. Ohtsu, M., *Acoustic emission and related non-destructive evaluation techniques in the fracture mechanics of concrete: fundamentals and applications*. 2015: Woodhead Publishing.
36. Aggelis, D., et al., *Acoustic emission characterization of damage sources of lightweight hybrid concrete beams*. *Engineering Fracture Mechanics*, 2019. **210**: p. 181-188.
37. Tragazikis, I.K., et al., *Acoustic emission investigation of the effect of graphene on the fracture behavior of cement mortars*. *Engineering Fracture Mechanics*, 2019. **210**: p. 444-451.
38. Jensen, O., et al., *Service life of cement-based materials and structures: DTU-COST-RILEM Doctoral Course*. 2016.
39. Huang, H., et al., *Improvement on microstructure of concrete by polycarboxylate superplasticizer (PCE) and its influence on durability of concrete*. *Construction and Building Materials*, 2016. **110**: p. 293-299.
40. Zhang, Y. and X. Kong, *Influences of superplasticizer, polymer latexes and asphalt emulsions on the pore structure and impermeability of hardened cementitious materials*. *Construction and Building Materials*, 2014. **53**: p. 392-402.
41. Shao, H., et al., *Influence of dispersants on the properties of CNTs reinforced cement-based materials*. *Construction and Building Materials*, 2017. **131**: p. 186-194.
42. Sobolkina, A., et al., *Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix*. *Cement and Concrete Composites*, 2012. **34**(10): p. 1104-1113.
43. Ouyang, X., Y. Guo, and X. Qiu, *The feasibility of synthetic surfactant as an air entraining agent for the cement matrix*. *Construction and Building Materials*, 2008. **22**(8): p. 1774-1779.
44. Tong, T., et al., *Investigation of the effects of graphene and graphene oxide nanoplatelets on the micro-and macro-properties of cementitious materials*. *Construction and Building Materials*, 2016. **106**: p. 102-114.
45. TC212-ACD, R., *Acoustic emission and related NDE techniques for crack detection and damage evaluation in concrete*. 2008, Recommendation.



## *Κεφάλαιο 6*

Σύνοψη Διατριβής και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

---

## **Κεφάλαιο 6: Σύνοψη Διδακτορικής Διατριβής και προτάσεις για μελλοντική έρευνα**

### **6.1 Σύνοψη Διδακτορικής Διατριβής**

Αρχικός στόχος της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής ήταν η εύρεση κατάλληλου πρωτοκόλλου διασποράς ΝΣΑ σε τσιμεντοειδείς μήτρες, για ποσοστά ενίσχυσης ικανά να προσφέρουν πολύ-λειτουργικότητα, χωρίς υποβάθμιση των φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε έλεγχος της ποιότητας διασποράς των ΝΣΑ χρησιμοποιώντας και συγκρίνοντας ως μέσα διασποράς έναν υπερ-πλαστικοποιητή (V300) και μια επιφανειοδραστική ουσία (SDBS). Η πιστοποίηση της ποιότητας διασποράς πραγματοποιήθηκε με δύο μεθόδους. Από αυτή τη μελέτη προέκυψε ότι η τασιενεργή ουσία προσφέρει καλύτερη διασπορά και αποσυσσωμάτωση των ΝΣΑ από ότι ο πλαστικοποιητής. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις SDBS απαιτούν τουλάχιστον 90 λεπτά υπερήχησης για επίτευξη ομοιογενών αιωρημάτων, ενώ αποδεκτά αποτελέσματα μπορούν να ληφθούν ακόμη και μετά από μόνο 30 λεπτά υπερήχων με την προϋπόθεση ότι η συγκέντρωση SDBS είναι αρκετά υψηλή. Ο υπερ-πλαστικοποιητής, προσφέρει χαμηλότερη ποιότητα διασποράς και δεν μπορεί να αποσυσσωματώσει επαρκώς τους πεπλεγμένους ΝΣΑ στα αιωρήματα ακόμα και όταν χρησιμοποιείται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Ωστόσο, βοήθησε στη διατήρηση των φυσικών ιδιοτήτων των κονιαμάτων.

Δεύτερον, μέσω του πρωτοκόλλου διασποράς που αναπτύχθηκε στο πρώτο στάδιο, πραγματοποιήθηκε η πιστοποίηση της επίδρασης της περιεκτικότητας των ΝΣΑ καθώς και του μέσου διασποράς τους στην ανθεκτικότητα (ιδιότητες μεταφοράς και μικροδομή) των τσιμεντοειδών υλικών και καθώς και η συσχέτιση της ανθεκτικότητας με τη νανο-τροποποίηση (ποσοστό και μέσο διασποράς). Από αυτό το σκέλος της έρευνας προέκυψε ότι η προσθήκη ΝΣΑ επέφερε βελτίωση της μικροδομής, μέσω της μείωσης του πορώδους. Παράλληλα, απεδείχθη ότι η προσθήκη ακόμα και χαμηλών ποσοστών νανο-τροποποίησης, όσο 0.2-0.4 % κ.β. είναι ευεργετική για τις ιδιότητες μεταφοράς, καθώς έχει σαν αποτέλεσμα μειωμένη απορροφητικότητα και διαπερατότητα ατμών. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η φύση του μέσου διασποράς διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο στην ανθεκτικότητα των κονιαμάτων καθώς πέραν, από τον αντίκτυπο στη μικροδομή, υπάρχει και η πιθανότητα αλληλεπίδρασης μεταξύ του μέσου μεταφοράς και αντιδραστικών ομάδων των προσμίξεων.

Σε επόμενο στάδιο διερευνήθηκε η επίδραση της περιβαλλοντικής έκθεσης στην ανθεκτικότητα των νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων και πιο συγκεκριμένα, πώς



επηρεάστηκαν η μικρο-δομή και οι ιδιότητες μεταφοράς μετά την έκθεση σε κύκλους ψύξης-απόψυξης ή εμβάπτιση σε διάλυμα θεικών ιόντων. Από τη μελέτη της μικροδομής μέσω ποροσιμετρίας υδραργύρου παρατηρήθηκε σημαντική επίδραση της περιβαλλοντικής έκθεσης αλλά και του μέσου διασποράς στις μεταβολές του κλάσματος πορώδους των νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων μετά τις περιβαλλοντικές εκθέσεις. Οι κύκλοι ψύξης-απόψυξης οδήγησαν σε μείωση πόρων μικρής διαμέτρου και αύξηση του τριχοειδούς πορώδους. Εξαιρέση αποτελεί το κλάσμα μεγάλων πόρων του συστήματος SDBS-ΝΣΑ, το οποίο παρουσιάζει μείωση μετά την ψύξη-απόψυξη. Θεωρείται ότι η μείωση αυτή οφείλεται σε συνέχιση της διαδικασίας ενυδάτωσης των δοκιμίων. Στην περίπτωση της έκθεσης σε θειικά ιόντα η νανο-τροποποίηση μείωσε σημαντικά το κλάσμα μεγάλων πόρων (έως 27%) και για τα δύο μέσα διασποράς, συγκριτικά με τα μη εκτεθειμένα δοκίμια. Παράλληλα, απεδείχθη ότι η νανο-τροποποίηση ήταν ευνοϊκή προς τις ιδιότητες μεταφοράς των κονιαμάτων μετά από ψύξη-απόψυξη και εμβάπτιση σε διάλυμα θεικών ιόντων μειώνοντας κατά περιπτώσεις, σημαντικά κρίσιμους δείκτες της ανθεκτικότητας. Βελτίωση παρουσιάστηκε και στη διαπερατότητα ατμών, με μεγάλες μειώσεις του συντελεστή διαπερατότητας αερίων και για τις δύο μορφές έκθεσης. Η νανο-τροποποίηση μετά από ψύξη-απόψυξη οδήγησε σε μείωση της διείσδυσης χλωριόντων. Παρόλα αυτά, συμπεραίνεται ότι το μέσο διασποράς και η φύση των πρόσθετων είναι παράμετροι μείζονος σημασίας.

Τέλος, εξετάστηκε η επίδραση της περιβαλλοντικής έκθεσης επαναλαμβανόμενων κύκλων ψύξης-απόψυξης στη δομική ακεραιότητα και η ικανότητα παρακολούθησης βλάβης των νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων. Παρατηρήθηκε ότι το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας και η θλιπτική αντοχή μετά από ψύξη-απόψυξη αυξάνουν ελαφρώς. Σημαντικοί παράγοντες είναι η συνέχιση της ενυδάτωσης και ο υψηλός βαθμός συμπίκνωσης. Μετά από τη θεική έκθεση, το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας παρουσιάζει μείωση, κυρίως λόγω μεταβολών του πορώδους ενώ η θλιπτική αντοχή αυξάνει, λόγω ενυδάτωσης αλλά και ενισχυτικής δράσης των ΝΣΑ. Εν συνεχεία, αποδείχθηκε ότι η νανο-τροποποίηση ήταν ευεργετική για την ανθεκτικότητα των τσιμεντοειδών κονιαμάτων που εκτίθενται σε συνθήκες ψύξης-απόψυξης, καθώς έχει ως αποτέλεσμα έως και 73% υψηλότερη ενέργεια θραύσης. Ωστόσο, το επίπεδο βελτίωσης δεν απορρέει μόνο από την περιεκτικότητα της νανο-ενίσχυσης και την ποιότητα διασποράς της, αλλά και από τη φύση των μέσω διασποράς, τα οποία επιδρούν στη μικροδομή και τον τρόπο που η περιβαλλοντική έκθεση την επηρεάζει. Περεταίρω έρευνα μέσω ΑΕ κατέδειξε ότι μετά την περιβαλλοντική έκθεση, η ικανότητα ανίχνευσης έχει περιοριστεί, αλλά κατέστη δυνατό να εντοπιστεί μια μετατόπιση προς τον εφελκυστικό τρόπο αστοχίας μέσω κρίσιμων δεικτών της ΑΕ (RA και AF). Αυτό είναι περισσότερο προφανές στην περίπτωση νανο-

τροποποιημένων κονιαμάτων με 0.4-0.6% κ.β. ΝΣΑ. Αυτό το γεγονός συνδέεται με την ύπαρξη καλύτερα διεσπαρμένων ΝΣΑ που υποστηρίζουν τους μηχανισμούς γεφύρωση/εκτροπής ρωγμών.

## **6.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα**

Η έρευνα για την επίδραση της προσθήκης ΝΣΑ σε τσιμεντοειδή μίτρα έχει ξεκινήσει και αναπτύσσεται ραγδαία εδώ και περίπου δύο δεκαετίες. Η διερεύνηση της υδατικής διασποράς των ΝΣΑ και των παραγόντων που επιδρούν σε αυτή, είναι ένας τομέας που έχει απασχολήσει πολλούς ερευνητές μέχρι σήμερα, χωρίς όμως να έχει προκύψει κάποιο σαφές πρωτόκολλο. Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή, μέσω του πρώτου σκέλους της έρευνας κάλυψε ένα μεγάλο φάσμα παραγόντων που επιδρούν στην ποιότητα διασποράς σε υδατικά διαλύματα αλλά και όσον αφορά την ενσωμάτωσή τους σε τσιμεντοειδή μίτρα χρησιμοποιώντας και συγκρίνοντας δύο μέσα διασποράς. Ωστόσο, υπάρχει μια πληθώρα ουσιών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν και να μελετηθούν εκτενέστερα ως προς την ικανότητα διασποράς των ΝΣΑ αλλά και ως προς την επίδρασή τους στη μικροδομή. Παράλληλα, θεωρείται ότι για την εκάστοτε εφαρμογή, το πρωτόκολλο διασποράς χρήζει μεταβολών, καθώς η δράση διαφορετικών μηχανισμών, προκαλούμενοι κυρίως από τα μέσα διασποράς, επιφέρουν μεταβολές στις ιδιότητες του παραγόμενου υλικού. Προτείνεται λοιπόν η σύνταξη μιας βάσης δεδομένων με σκοπό τη δημιουργία μιας κατάλληλης μεθόδου διασποράς για την κάθε διαφορετική εφαρμογή (είδος μίτρας, είδος ΝΣΑ, τελική εφαρμογή του υλικού, τροποποίηση μέσων διασποράς).

Η παρούσα διατριβή διερεύνησε και κάλυψε το φάσμα την επίδρασης της ναο-τροποποίησης και των μέσων διασποράς σε παραμέτρους ανθεκτικότητας όπως η μικροδομή και οι ιδιότητες μεταφοράς πριν και μετά από περιβαλλοντικές εκθέσεις ψύξης-απόψυξης και η εμφάνιση σε διάλυμα θεικών ιόντων. Ωστόσο, υπάρχουν μορφές περιβαλλοντικής καταπόνησης που έχουν διερευνηθεί ελλιπώς ή και καθόλου. Η ξήρανση-διαβροχή, η ενανθράκωση, η αντίσταση στη φωτιά, η χημική προσβολή από οξέα και η αντοχή στην τριβή είναι κάποια παραδείγματα περιβαλλοντικής έκθεσης που δρουν στην ανθεκτικότητα και η επίδραση της τροποποίησης με ΝΣΑ οφείλει να εξετασθεί περαιτέρω. Επιπλέον, ο αντίκτυπος της κάθε περιβαλλοντικής έκθεσης που προαναφέρθηκε, στη μικροδομή, τις ιδιότητες μεταφοράς, τη μηχανική απόκριση και την πολύ-λειτουργικότητα χρήζει ενδελεχούς έρευνας.

Επιπλέον, η επίδραση της εμφάνισης σε διάλυμα θεικών ιόντων, που εδώ διερευνήθηκε σε επίπεδο ιδιοτήτων μεταφοράς, μικροδομής μέσω ποροσιμετρίας και μηχανικά από τη σκοπιά της θλιπτικής αντοχής, μπορεί να μελετηθεί περαιτέρω εξετάζοντας επιπλέον δείκτες ανθεκτικότητας. Ακόμα, προτείνεται να μελετηθεί η επίδραση της θεικής έκθεσης στη δομική

ακεραιότητα και η ικανότητα ανίχνευσης βλάβης, που εδώ μελετήθηκε κατόπιν ψύξης-απόψυξης.

Η διείσδυση χλωριόντων αποτέλεσε ένα μικρό μέρος της έρευνας καθώς αποτελεί αντικείμενο μελέτης άλλης διδακτορικής διατριβής, η οποία βρίσκεται σε εξέλιξη.



## *ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α*

Επίδραση των μέσων διασποράς στις φυσικές ιδιότητες  
νωπού και σκληρυμένου κονιάματος

---

## **Π.Α.0 Εισαγωγή**

Στο παρόν Παράρτημα παρουσιάζονται αποτελέσματα από το πρώτο στάδιο της έρευνας που επικεντρώθηκε στον προσδιορισμό των κατάλληλων διαδικασιών σύνθεσης κονιαμάτων με προσθήκη ΝΣΑ. Αρχικός σκοπός της έρευνας ήταν η παρασκευή κονιαμάτων με αποδεκτές φυσικές ιδιότητες αποσκοπώντας παράλληλα στην μεγαλύτερη δυνατή εκμετάλλευση των ιδιοτήτων των ΝΣΑ. Για την υλοποίηση του παραπάνω στόχου κα με βάση τη βιβλιογραφία, αρχικά ερευνήθηκε η ποιότητα διασποράς της ναο-τροποποίησης σε υδατικά διαλύματα, με τη βοήθεια διαφορετικών επιφανειοδραστικών ουσιών ή/και υπερ-πλαστικοποιητών και ΝΣΑ. Τα αιωρήματα που παρήχθησαν από αυτό το στάδιο, στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή κονιαμάτων ώστε να προσδιοριστούν οι εκάστοτε φυσικές ιδιότητες.

## **Π.Α.1 Επίδραση της ναο-τροποποίησης και του μέσου διασποράς στις φυσικές ιδιότητες κονιαμάτων**

Ταυτόχρονα με τη μελέτη της διασποράς των ΝΣΑ διεξήχθη και ο έλεγχος της επίδρασης της προσθήκης ΝΣΑ στις βασικές φυσικές ιδιότητες (ποσοστό αέρα, εργασιμότητα, θλιπτική αντοχή, αρχικοί και τελικοί χρόνοι πήξης καθώς και της θερμότητας ενυδάτωσης) τσιμεντοκονιαμάτων σε επιλεγμένες συνθέσεις. Η σύνθεση των δοκιμών ναο-τροποποιημένου κονιάματος έγινε σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-1 και παρασκευάστηκαν δοκίμια διαστάσεων 40x40x160 mm. Το ποσοστό αέρα μετρήθηκε σύμφωνα με το πρότυπο EN 1015-7, η εργασιμότητα σύμφωνα με το EN 1015-3 με τη χρήση flow table και οι χρόνοι πήξης σύμφωνα με το EN 196-3.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε εστίασε κυρίως στη σύγκριση μεταξύ πλαστικοποιητών και τασιενεργών ουσιών ως προς την απόδοση τους σε επίπεδο διασποράς των ΝΣΑ και επίδρασής τους στον περιεχόμενο αέρα και την εργασιμότητα των νωπών κονιαμάτων. Από την κατηγορία των πλαστικοποιητών επιλέχθηκαν οι εξής:

- MixPlus (MP)
- Viscocrete Ultra 600 (V600)
- Viscocrete Ultra 300 (V300)

Οι επιφανειοδραστικές ουσίες που μελετήθηκαν είναι:

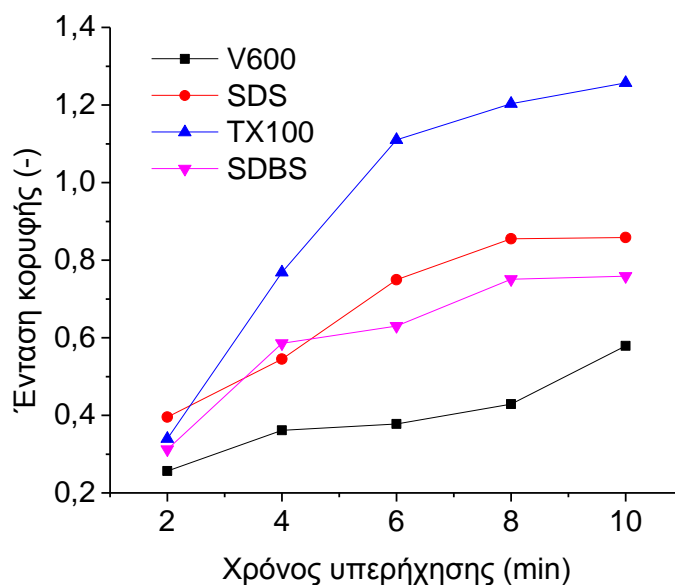
- Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)
- Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate (SDBS)
- Triton X-100 (TX-100)

Παράλληλα μελετήθηκε η επίδραση τριών διαφορετικών τύπων ΝΣΑ στις φυσικές ιδιότητες. Οι ονομασία και οι ιδιότητες των ΝΣΑ που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα Π.Α.1.

Πίνακας Π.Α.1 Κατηγορίες και ιδιότητες ΝΣΑ

Ονομασία	Μήκος (μm)	Διάμετρος (nm)	Καθαρότητα άνθρακα	Μεταλλικά σωματίδια	Άμορφος άνθρακας	Κατανομή πυκνότητας (g/cm <sup>3</sup> )
CNTs	5-15	20-40	> 97%	<5.9%	< 0.1	0.15-0.28
C1	> 10	20-45	> 94%	< 5.9%	< 0.1	0.08-0.12
C3	> 10	20-65	> 98%	< 1.9%	< 0.1	0.19-0.27

Στο Σχήμα Π.Α.1 παρουσιάζεται συγκριτικό γράφημα της ικανότητας διασποράς των προαναφερθέντων πλαστικοποιητών και επιφανειοδραστικών ουσιών, όπως αυτή μελετήθηκε μέσω φασματοσκοπίας UV-Vis. Για όλα τα δείγματα που μετρήθηκαν η αναλογία μέσου διασποράς/ΝΣΑ ήταν 1/1 σε σταθερή συγκέντρωση ΝΣΑ 0.5% κ.β. τσιμέντου και υπό τις ίδιες συνθήκες υπερήχησης.



Σχήμα Π.Α. 1 Σύγκριση της ικανότητας διασποράς ΝΣΑ με τη χρήση διαφορετικών τασιενεργών ουσιών και πλαστικοποιητή με την μέθοδο UV-Vis

Από το Σχήμα Π.Α.1 παρατηρείται ότι καλύτερη διασπορά των ΝΣΑ προσφέρει η ουσία TX100, με τα SDS και SDBS να έπονται σε αποδοτικότητα. Χαμηλότερη ποιότητα διασποράς προσέφερε ο υπερ-πλαστικοποιητής V600.

Σημ.: Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε αυτό το σημείο της έρευνας ο πλαστικοποιητής MP είχε ήδη αποκλειστεί σαν επιλογή μέσου διασποράς λόγω επιπτώσεων στις φυσικές ιδιότητες, όπως παρουσιάζεται παρακάτω. Παράλληλα, ο υπερ-πλαστικοποιητής V300 δεν εμφανίζεται, καθώς

χρησιμοποιήθηκε σε μεταγενέστερο στάδιο της έρευνας, υπό τους χρόνους υπερήχησης και αναλογίας V300/ΝΣΑ που τελικά εφαρμόστηκαν στα τελικά δοκίμια.

Στον Πίνακα Π.Α.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μίξεων όπου φαίνεται η επίδραση των επιμέρους πλαστικοποιητών στο περιεχόμενο αέρα, την εργασιμότητα και τη θλιπτική αντοχή των νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται και αποτελέσματα από δοκίμια αναφοράς.

Εστιάζοντας στον τύπο ΝΣΑ, παρατηρήθηκε ότι οι νανοσωλήνες με την ονομασία C3 έδρασαν αρνητικά στις φυσικές ιδιότητες, αυξάνοντας ελαφρώς το περιεχόμενο αέρα αλλά κυρίως επηρέασαν την εργασιμότητα του αναμίγματος οδηγώντας σε τιμή πάνω από τα αποδεκτά όρια.

Πίνακας Π.Α.2 Φυσικές ιδιότητες νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων με χρήση πλαστικοποιητών

Ονομασία	N/T	Μέσο διασποράς (% κ.β. τσιμέντου)	Μέσο διασποράς/ ΝΣΑ	Αντι-αφριστικό (% vol. cement)	Περιεχόμενο αέρα (%)	Εργασιμότητα (cm)	Θλιπτική αντοχή (MPa)
Μη τροποποιημένα	0.5	-	-	-	5.1	6.3	67.07±2.46
MP <sup>0.5</sup>	0.5	0.5	-	-	14.5	5.3	29.20±3.51
MP <sup>0.5</sup> CNTS <sup>0.5</sup>	0.5	0.5	1:1	-	7	1.6	45.89±4.29
V600 <sup>0.5</sup>	0.5	0.5	-	-	1.1	22.8	55.25±1.87
V600 <sup>1</sup> CNTS <sup>0.5</sup>	0.4	0.5	2:1	-	4	7.3	77.34±2.45
V600 <sup>0.75</sup> CNTS <sup>0.5</sup>	0.5	0.5	1.5:1	-	5	10.8	61.18±3.68
V600 <sup>0.4</sup> CNTS <sup>0.4</sup>	0.5	0.4	1:1	-	3.7	2.8	72.41±1.04
V600 <sup>0.5</sup> CNTS <sup>0.5</sup>	0.5	0.5	1:1	-	3.5	2.8	73.06±2.37
V600 <sup>0.5</sup> C3 <sup>0.5</sup>	0.5	0.5	1:1	-	6.9	13.8	63.79±1.05
V300 <sup>1.2</sup>	0.5	1.2	-	-	4.8	5	57.82±1.19
V300 <sup>1.2</sup> CNTS <sup>0.8</sup> V600*	0.5	1.2	1.5:1	-	5.8	10.3	58±1.3
V300 <sup>0.3</sup> C1 <sup>0.2</sup> V600*	0.5	0.3	1.5:1	-	4.6	6.8	67.94±2.03
V300 <sup>0.6</sup> C1 <sup>0.4</sup> V600*	0.5	0.6	1.5:1	-	5.8	8.8	64.03±3.04
V300 <sup>0.9</sup> C1 <sup>0.6</sup> V600*	0.5	0.9	1.5:1	-	5.8	8.3	65.95±4.56
V300 <sup>1.2</sup> C1 <sup>0.8</sup> V600*	0.5	1.2	1.5:1	-	5.8	7.3	68.48±2.1

\*Το Viscocrete600 χρησιμοποιήθηκε απλά ως πλαστικοποιητής

Χρησιμοποιώντας πλαστικοποιητές στα αναμίγματα παρατηρήθηκαν τα παρακάτω:

- Το Mix Plus, ως μίγμα επιφανειοδραστικών ουσιών, έδωσε σχετικά υψηλότερες τιμές περιεχόμενου αέρα, ο οποίος μειώθηκε σχετικά με την προσθήκη ΝΣΑ. Ωστόσο, σε αυτήν την περίπτωση υπήρξε πρόβλημα εργασιμότητας και μείωσης της θλιπτικής αντοχής, οπότε και αποκλείστηκε από όποια περεταίρω εφαρμογή.
- Η χρήση του V600 δεν επέφερε σημαντικές αλλαγές στις φυσικές ιδιότητες των κονιαμάτων. Σε όλες τις περιπτώσεις το ποσοστό του περιεχόμενου αέρα είναι σε λογικές τιμές. Όσον αφορά την εργασιμότητα των αναμιγμάτων, οι τιμές και η εικόνα



που παρουσίασαν ήταν ικανοποιητική, με μόνο περιορισμό την περίπτωση όπου η αναλογία V600 : ΝΣΑ ήταν 2:1 όπου για να διατηρηθεί εργάσιμο το μίγμα και να αποφευχθεί η απόμιξη, χρειάστηκε να μειωθεί ο λόγος νερού/τσιμέντου.

- Η χρήση του V300 στα κονιάματα δεν είχε αντίκτυπο στον περιεχόμενο αέρα αλλά ούτε στην εργασιμότητα και τη θλιπτική αντοχή. Σε όλες τις περιπτώσεις βέβαια χρησιμοποιήθηκε και μια μικρή ποσότητα V600 στο τελευταίο στάδιο της μίξης ώστε να διατηρηθεί σταθερή εργασιμότητα. Προτιμάται η χρήση του V300, καθώς είναι μια πιο ήπια μορφή πλαστικοποιητή και επιτρέπει η αναλογία πλαστικοποιητή/νανο-τροποποίηση να είναι υψηλότερη από το 1:1 χωρίς να υπάρχει ανάγκη για αλλαγή στον λόγο νερού/τσιμέντου.

Οι επιφανειοδραστικές ουσίες είναι το πιο κοινό μέσο διασποράς νανο-τροποποίησης άνθρακα σε υδατικά αιωρήματα. Επειδή η χρήση των επιφανειοδραστικών ουσιών στο κονίαμα είχε αρνητικό αντίκτυπο στον περιεχόμενο αέρα, επιφέροντας ραγδαία αύξηση, έγινε συγκριτική μελέτη των ιδιοτήτων χωρίς και μετά τη χρήση αντι-αφριστικής ουσίας (Tributyl phosphate, TBP).

Στον Πίνακα Π.Α.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μίξεων όπου φαίνεται η επίδραση των επιμέρους επιφανειοδραστικών ουσιών (SDS, SDBS, TX-100) στο περιεχόμενο αέρα, την εργασιμότητα και τη θλιπτική αντοχή των νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται και αποτελέσματα από δοκίμια αναφοράς.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των φυσικών ιδιοτήτων που προέκυψαν από τις μίξεις μπορούμε να συμπεράνουμε τα παρακάτω:

- Στην περίπτωση του SDS, σε όλες τις περιπτώσεις το ποσοστό του αέρα είναι αρκετά υψηλό. Όταν προστίθεται SDS σε μη τροποποιημένο μίγμα ο αέρας αυξάνεται από 3.7% σε 32%. Η προσθήκη αντι-αφριστικής ουσίας σε σύστημα SDS/ΝΣΑ μειώνει το ποσοστό από 19 σε 16%. Από τα αποτελέσματα αυτά συμπεραίνεται ότι το SDS δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί περεταίρω.
- Όσον αφορά το Triton X-100 και τις μίξεις που πραγματοποιήθηκαν παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη του σε ΝΣΑ μειώνεται στο 29% ενώ με την προσθήκη αντι-αφριστικού ο αέρας φτάνει το 12%. Σε όλες βέβαια τις περιπτώσεις οι τιμές αυτές είναι πολύ υψηλές, καθιστώντας το Triton X-100 ακατάλληλο για χρήση σε κονίαμα.
- Για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με SDBS φαίνεται ότι η προσθήκη του σε μίγμα αναφοράς αυξάνει το ποσοστό αέρα από 3.7% σε 30%. Όταν υπάρχουν και ΝΣΑ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 23%. Με την εισαγωγή αντι-αφριστικής ουσίας έχουμε

περεταίρω μείωση φτάνοντας το 6%. Τέλος, για να διερευνηθεί αν μπορεί να βελτιωθεί περισσότερο το ποσοστό αέρα, έγινε και χρήση του V600, ως πλαστικοποιητής. Ξεκινώντας από 0.5% κ.β. τσιμέντου και φτάνοντας το 1% V600, παρατηρείται σταδιακή μείωση του αέρα.

- Η εργασιμότητα αποτέλεσε πρόβλημα στην περίπτωση του SDBS. Η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας V600 βοήθησε στην παρασκευή πιο εργάσιμων αναμιγμάτων.

Πίνακας Π.Α.3 Φυσικές ιδιότητες νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων με χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών

Όνομασία	N/T	Μέσο διασποράς (% κ.β. τσιμέντου)	Μέσο διασποράς/ ΝΣΑ	Αντι-αφριστικό (% vol. cement)	Περιεχόμενο αέρα (%)	Εργασιμότητα (cm)	Θλιπτική αντοχή (MPa)
Μη τροποποιημένα	0.5	-	-	-	5.1	6.3	67.07±2.46
SDS <sup>0.5</sup>	0.5	0.5	-	-	32	4.8	-
SDS <sup>0.5</sup> D <sup>0.5</sup>	0.5	0.5	-	0.5	14	-	-
SDS <sup>0.5</sup> CNTS <sup>0.5</sup>	0.5	0.5	1:1	-	19	-	-
SDS <sup>0.5</sup> CNTS <sup>0.5</sup> D <sup>0.5</sup>	0.5	0.5	1:1	0.5	16	6.8	-
TX100 <sup>0.5</sup>	0.5	0.5	-	-	32	-	-
TX100 <sup>0.5</sup> CNTS <sup>0.5</sup>	0.5	0.5	1:1	-	29	-	-
TX100 <sup>0.5</sup> CNTS <sup>0.5</sup> D <sup>0.5</sup>	0.5	0.5	1:1	0.5	12	2.8	35.77±1.21
SDBS <sup>0.5</sup> CNTS <sup>0.5</sup> D <sup>0.5</sup>	0.5	0.5	1:1	0.5	6	4.8	36.69±1.12
SDBS <sup>0.5</sup> V600 <sup>0.5</sup> *CNTS <sup>0.5</sup> D <sup>0.5</sup>	0.5	0.5	1:1	0.5	9.8	4.8	40.41±2.27
SDBS <sup>0.5</sup> V600 <sup>0.75</sup> *CNTS <sup>0.5</sup> D <sup>0.5</sup>	0.5	0.5	1:1	0.5	5.6	0.55	52.83±3.11
SDBS <sup>0.5</sup> *CNTS <sup>0.5</sup> D <sup>0.5</sup> V600 <sup>1</sup>	0.4	0.5	1:1	0.5	4.8	1.8	52.33±1.97
SDBS <sup>0.125</sup> CNTS <sup>0.25</sup> D <sup>0.5</sup> V600 <sup>1</sup>	0.5	0.125	0.5:1	0.5	5	8.8	54.4±4.92
SDBS <sup>0.5</sup> CNTS <sup>0.25</sup> D <sup>0.5</sup> V600 <sup>1</sup>	0.5	0.5	2:1	0.5	8.6	5.3	-
SDBS <sup>0.1</sup> C3 <sup>0.2</sup> D <sup>0.5</sup> V600 <sup>1</sup>	0.5	0.1	0.5:1	0.5	4.5	8.8	56.11±0.18
SDBS <sup>0.2</sup> C3 <sup>0.4</sup> D <sup>0.5</sup> V600 <sup>1.8</sup>	0.5	0.2	0.5:1	0.5	5	6.8	49.93±1.23
SDBS <sup>0.25</sup> C3 <sup>0.5</sup> D <sup>0.5</sup> V600 <sup>1.8</sup>	0.5	0.25	0.5:1	0.5	5.6	7.3	48.52±2.9
SDBS <sup>0.3</sup> C3 <sup>0.6</sup> D <sup>0.5</sup> V600 <sup>1.93</sup>	0.5	0.3	0.5:1	0.5	6	4.3	50.93±0.53
SDBS <sup>0.4</sup> C3 <sup>0.8</sup> D <sup>0.5</sup> V600 <sup>1.93</sup>	0.5	0.4	0.5:1	0.5	6.5	3.8	44.63±4.45

Σημ.: \*V600- χρήση μόνο ως πλαστικοποιητής (όχι ως ουσία διασποράς). Σε εκθέτες εμφανίζεται το % κ.β. τσιμέντου ποσοστό της κάθε ουσίας. Μόνο στην περίπτωση του αντι-αφριστικού (D) το ποσοστό είναι κ.ό. τσιμέντου.

Το συμπέρασμα που προκύπτει από τη χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών είναι ότι οι φυσικές ιδιότητες και κυρίως ο αέρας των νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων ξεπερνά κατά πολύ τα επιθυμητά επίπεδα και η μόνη ουσία που είναι αποδεκτή είναι το SDBS σε συνδυασμό με αντι-αφριστική ουσία.

### **Π.Α.2 Επίδραση της νανο-τροποποίησης στον χρόνο πήξης του κονιάματος**

Για τη μελέτη της επίδρασης της νανο-τροποποίησης στον χρόνο πήξης του κονιάματος πραγματοποιήθηκε σύγκριση στους αρχικούς και τελικούς χρόνους πήξης απλού και τροποποιημένου κονιάματος, χρησιμοποιώντας ως μέσο διασποράς τον υπερ-πλαστικοποιητή V300. Η μελέτη έγινε σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-3 και οι χρόνοι πήξης παρουσιάζονται στον Πίνακα Π.Α.3.

Από τα αποτελέσματα προκύπτει αρχικά ότι μικρή προσθήκη νανο-τροποποίησης επιταχύνει τον αρχικό και τελικό χρόνο πήξης των κονιαμάτων και μάλιστα σε σημαντικό βαθμό. Παράλληλα, παρατηρείται ότι περαιτέρω αύξηση του ποσοστού των ΝΣΑ, άρα και του μέσου διασποράς, οδηγεί σε σημαντική αύξηση των χρόνων πήξης των κονιαμάτων, συγκριτικά με τα δοκίμια αναφοράς.

*Πίνακας Π.Α.4 Επίδραση της νανο-τροποποίησης στον χρόνο πήξης κονιαμάτων*

<b>% κ.β. τσιμέντου CNTs</b>	<b>Αρχικός χρόνος πήξης (min)</b>	<b>Τελικός χρόνος πήξης (min)</b>
<b>0</b>	280	410
<b>0.2</b>	200	270
<b>0.4</b>	340	440
<b>0.6</b>	410	550
<b>0.8</b>	480	640

### **Π.Α.3 Επίδραση της νανο-τροποποίησης στη θερμότητα ενυδάτωσης του κονιάματος**

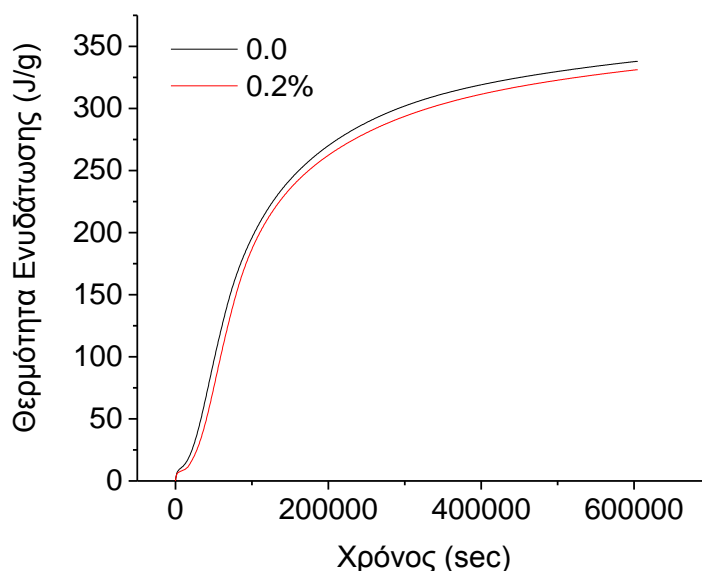
Στο πλαίσιο της μελέτης των φυσικών ιδιοτήτων των τροποποιημένων κονιαμάτων σε σύγκριση με τα κονιάματα αναφοράς, έγινε σύγκριση της θερμότητας ενυδάτωσης με τη χρήση ισόθερμης θερμιδομετρίας. Για την μέτρηση αυτή παρασκευάστηκαν δύο τσιμεντόπαστες, μια αναφοράς και μια με προσθήκη 0.2% κ.β. τσιμέντου ΝΣΑ με το V300 ως μέσο διασποράς. Μετά την παρασκευή τους τοποθετήθηκαν στην συσκευή ICAL 2000 όπου και παρέμειναν για 7 ημέρες με σκοπό την μέτρηση της θερμότητας ενυδάτωσης των δυο δοκιμίων.

Η μέτρηση της θερμότητας ενυδάτωσης πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του συστήματος Calmetrix I-Cal 2000. Η συσκευή θερμιδομετρίας Calmetrix I-Cal χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της ροής θερμότητας από δείγματα σκυροδέματος, κονιάματος ή τσιμεντόπαστας με την πάροδο του χρόνου σε μια σταθερή θερμοκρασία κοντά σε αυτή του περιβάλλοντος. Η καμπύλη ροής θερμότητας που υπολογίζεται παρέχει ένα "δακτυλικό αποτύπωμα" των χημικών αντιδράσεων στο δείγμα.

Η λειτουργία του συστήματος μέτρησης συνοψίζεται ως εξής: Η θερμότητα ενυδάτωσης που απελευθερώνεται από την αντίδραση ενυδάτωσης του δείγματος ρέει κατά μήκος του αισθητήρα θερμότητας και το αποτέλεσμα που προκύπτει από το θερμιδόμετρο είναι η διαφορά στη ροή θερμότητας (θερμική ισχύς) μεταξύ των κελιών των δύο δειγμάτων. Ο αισθητήρας ροής θερμότητας ανιχνεύει πραγματικά μια μικρή βαθμωτή μεταβολή της θερμοκρασίας που αναπτύσσεται σε όλη τη συσκευή, ωστόσο, η θερμότητα απομακρύνεται από το δείγμα ενυδάτωσης αρκετά γρήγορα ώστε για πρακτικούς λόγους, να θεωρείται ότι το δείγμα παραμένει σε σταθερή θερμοκρασία.

Το αποτέλεσμα από τον αισθητήρα θερμότητας ροής είναι ένα σήμα ηλεκτρικής τάσης η οποία είναι ανάλογη με την θερμική ενέργεια από το δείγμα. Αυτό το αποτέλεσμα πρέπει να βαθμονομηθεί με μια γνωστή θερμική ενέργεια. Σε αυτή τη μέθοδο αυτό επιτυγχάνεται με μετρήσεις μιας πηγής θερμότητας που εκπέμπει μια σταθερή και γνωστή θερμική ενέργεια. Το ολοκλήρωμα της θερμικής ισχύος τη διάρκεια του χρόνου της δοκιμής είναι η θερμότητα ενυδάτωσης.

Για την παρασκευή των δειγμάτων τσιμεντόπαστας στα οποία έγινε η μέτρηση ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: Πριν την ανάμιξη τοποθετήθηκαν σε δυο ξεχωριστά δοχεία το τσιμέντο και το νερό για το δείγμα αναφοράς και σε δύο άλλα το τσιμέντο και το αιώρημα νανοσωλήνων άνθρακα για τον νανο-ενισχυμένο δείγμα και εισήλθαν σε στο θάλαμο μέτρησης για 3 ώρες ώστε να υπάρξει εξισορρόπηση της θερμοκρασίας στα υλικά. Κατόπιν έγινε η ανάμιξη των δύο δειγμάτων, όπου τα κάθε δείγμα αναμίχθηκε για ένα λεπτό.



Σχήμα Π.Α. 2 Θερμότητα ενυδάτωσης δοκιμίου αναφοράς και νανο-τροποποιημένου κονιάματος σαν συνάρτηση του χρόνου ενυδάτωσης

Στη συνέχεια τα δύο δείγματα εισήλθαν στον θάλαμο μέτρησης του οργάνου και ξεκίνησε η διαδικασία μέτρησης της θερμότητας ενυδάτωσης, η οποία διήρκησε επτά ημέρες. Μετά τη λήξη της μέτρησης, λήφθηκαν οι τιμές της θερμότητας ενυδάτωσης όπως προέκυψαν από το λογισμικό του προγράμματος. Στην Εικόνα Π.Α.2 παρουσιάζεται η σύγκριση των τιμών θερμότητας ενυδάτωσης ως προς τον χρόνο μέτρησης μεταξύ των δυο δειγμάτων.

Από το Σχήμα Π.Α.2 παρατηρείται ότι κατά τη διάρκεια των 7 ημερών της ενυδάτωσης των δειγμάτων οι τιμές της θερμότητας ενυδάτωσης μεταξύ του δοκιμίου αναφοράς και του νανο-τροποποιημένου δοκιμίου εμφάνισαν μικρές διαφορές. Πιο συγκεκριμένα, το δοκίμιο που περιείχε ΝΣΑ παρουσίασε χαμηλότερη θερμότητα στο στάδιο της ενυδάτωσης από το δείγμα αναφοράς.

#### **Π.Α.4 Γενικά συμπεράσματα-επιλεγμένες διαδικασίες σύνθεσης**

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω αποτελέσματα και συνεκτιμώντας τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της διασποράς των ΝΣΑ, στο Κεφάλαιο 2 αλλά και τις φυσικές ιδιότητες των κονιαμάτων που παρήχθησαν εργαστηριακά ορίστηκαν οι βέλτιστες παράμετροι για τη σύνθεση των δοκιμίων, οι οποίες είναι:

- Ο χρόνος εφαρμογής υπερήχων στο αιώρημα είναι 90 min.
- Ο εφαρμοζόμενος ρυθμός ισχύος των υπερήχων ορίζεται στα 7700 J/min.
- Ως ουσία διασποράς των ΝΣΑ στα υδατικά αιωρήματα θα χρησιμοποιηθεί ο πλαστικοποιητής V300 και η επιφανειοδραστική ουσία SDBS.
- Στο τέλος της κάθε μίξης προστίθεται ποσότητα V600 ώστε να επιτευχθεί ίδια εργασιμότητα σε όλες τις κ.β. περιεκτικότητες ΝΣΑ.
- Η βέλτιστη αναλογία V300/ΝΣΑ που χρησιμοποιείται στην παρασκευή των αιωρημάτων είναι 1.5/1 ενώ για την επιφανειοδραστική ουσία η αντίστοιχη αναλογία SDBS/ΝΣΑ θα είναι 0.5/1.
- Ο λόγος νερού/τσιμέντου που χρησιμοποιείται είναι 0.5.



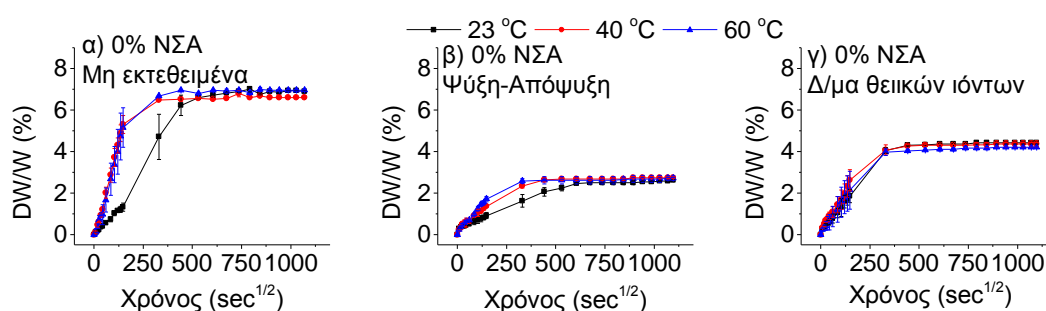
## *ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β*

Ιδιότητες μεταφοράς και μικροδομή μετά από  
περιβαλλοντική έκθεση-Συμπληρωματικά αποτελέσματα

---

## Π.Β.1 Επίδραση της θερμοκρασίας του μέσου διείσδυσης στην απορρόφηση υγρασίας νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων

Στα πλαίσια μελέτης της απορρόφησης υγρασίας των νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων πριν και μετά τις περιβαλλοντικές καταπονήσεις με κύκλους ψύξης-απόψυξης και θεϊκής προσβολής, ερευνήθηκε και η επίδραση της θερμοκρασίας του διεισδυτικού μέσου, όπως ήδη αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4. Στο παρόν παράρτημα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν. Αρχικά, στο Σχήμα Π.Β.1(α-γ) παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας για μη τροποποιημένα δοκίμια σε μη εκτεθειμένη κατάσταση, μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης και μετά από θεϊκή προσβολή αντίστοιχα.



Σχήμα Π.Β. 1 Αθροιστική απορρόφηση υγρασίας μη τροποποιημένων κονιαμάτων για 23, 40 και 60 °C σε α) μη εκτεθειμένη κατάσταση, β) μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης και γ) μετά από θεϊκή προσβολή

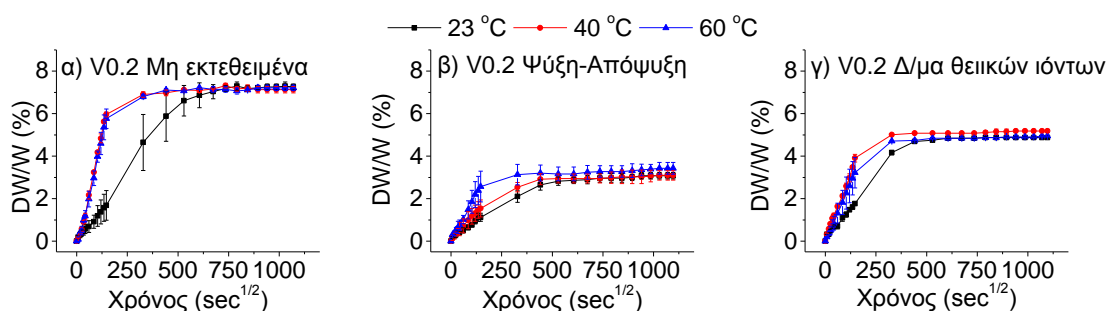
Στο Σχήμα Π.Β.1α παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας του διεισδυτικού μέσου από τους 23 στους 40 °C προκαλεί αύξηση του ρυθμού απορρόφησης υγρασίας από τα δοκίμια, μετατοπίζοντας την καμπύλη σε μικρότερους χρόνους αρχικής απορρόφησης. Η επιτάχυνση του ρυθμού απορρόφησης βασίζεται στην αυξημένη κινητικότητα των μορίων του νερού που επιφέρει η άνοδος της θερμοκρασίας. Η περεταίρω θέρμανση του νερού στους 60 °C δείχνει να μην επηρεάζει το ρυθμό απορρόφησης συγκριτικά με αυτόν που παρατηρείται στους 40 °C. Παράλληλα, εστιάζοντας στη συνολική απορρόφηση, συμπεραίνεται ότι η αύξηση του ρυθμού δεν είχε αντίκτυπο στην τελική ποσότητα υγρασίας που απορρόφησαν τα δοκίμια. Στην περίπτωση που τα δοκίμια είχαν προηγουμένως υποστεί επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης-απόψυξης, ο παράγοντας της θερμοκρασίας δείχνει να επηρεάζει σε πιο ήπιο βαθμό το ρυθμό απορρόφησης, παρουσιάζοντας μεν αύξηση όταν η θερμοκρασία μεταβαίνει στους 40 °C, αλλά η μετατόπιση προς τα αριστερά του άξονα σε αυτήν την περίπτωση είναι σημαντικά μικρότερη. Τα κονιάματα που εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα θεϊκών ιόντων πριν τη μέτρηση της απορρόφησης υγρασίας επιδεικνύουν διαφορετική συμπεριφορά, καθώς η θέρμανση πάνω από τους 23 °C δεν οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού απορρόφησης αφού οι όποιες διακυμάνσεις βρίσκονται εντός των ορίων του σφάλματος. Ταυτόχρονα, η συνολική απορρόφηση δεν



παρουσίασε μεταβολές λόγω θερμοκρασίας και στις περιπτώσεις των περιβαλλοντικά εκτεθειμένων δοκιμίων.

Συνολικά μπορεί να σημειωθεί ότι η επιβολή κύκλων ψύξης-απόψυξης και η θετική προσβολή έδρασαν θετικά στην απορρόφηση υγρασίας των δοκιμίων, οδηγώντας σε χαμηλότερες τιμές τελικής απορρόφησης με τη θερμοκρασία να επηρεάζει μόνο το ρυθμό που προσροφήθηκε το νερό στα δοκίμια αλλά όχι την τελική απορρόφηση.

Στα Σχήματα Π.Β.2 έως Π.Β.5 παρουσιάζονται τα γραφήματα απορρόφησης υγρασίας για τα συστήματα V300-ΝΣΑ σε περιεκτικότητες ΝΣΑ 0.2 έως 0.8% κ.β., αντίστοιχα για τις τρεις περιβαλλοντικές καταστάσεις.



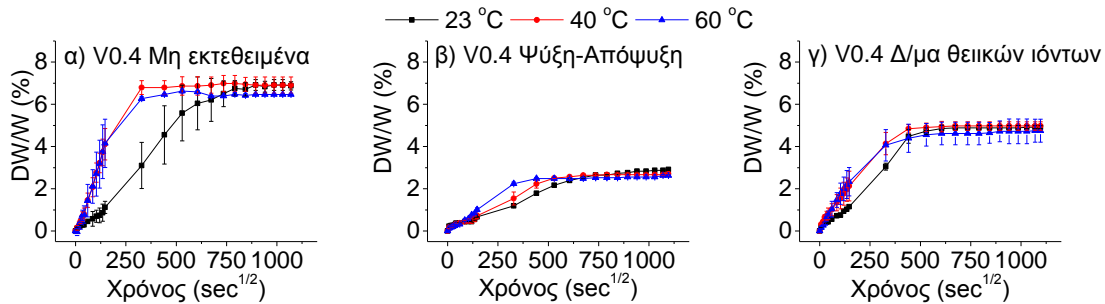
Σχήμα Π.Β. 2 Αθροιστική απορρόφηση υγρασίας τροποποιημένων κονιαμάτων με 0.2% κ.β. ΝΣΑ χρησιμοποιώντας ως μέσο διασποράς το V300 για 23, 40 και 60 °C σε α) μη εκτεθειμένη κατάσταση, β) μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης και γ) μετά από θετική προσβολή

Παρατηρείται ότι τα συστήματα που περιείχαν V300-ΝΣΑ, ανεξαρτήτως περιεκτικότητας της νανο-φάσης, στη μη εκτεθειμένη κατάσταση εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά με αυτή που παρουσιάστηκε στο Σχήμα Π.Β.1α για τα μη νανο-τροποποιημένα κονιάματα επιδεικνύοντας μια αύξηση του ρυθμού απορρόφησης υγρασίας με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 23 στους 40 °C η οποία δεν μεταβάλλεται σημαντικά όταν η θερμοκρασία μεταβεί στους 60 °C. Εξαιρεση αποτελεί το μεγαλύτερο ποσοστό τροποποίησης (Σχ. Π.Β.5α) όπου η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε σταδιακή αύξηση της απορρόφησης και στους 60 °C, κάτι που παρατηρείται έντονα μεγαλύτερο από 250 s<sup>1/2</sup>. Στην περίπτωση που τα δοκίμια είχαν υποστεί ψύξη-απόψυξη προηγουμένως, και πάλι οι διακυμάνσεις που παρουσιάζονται λόγω θερμοκρασίας έχουν αντίκτυπο μόνο στην αρχική απορρόφηση.

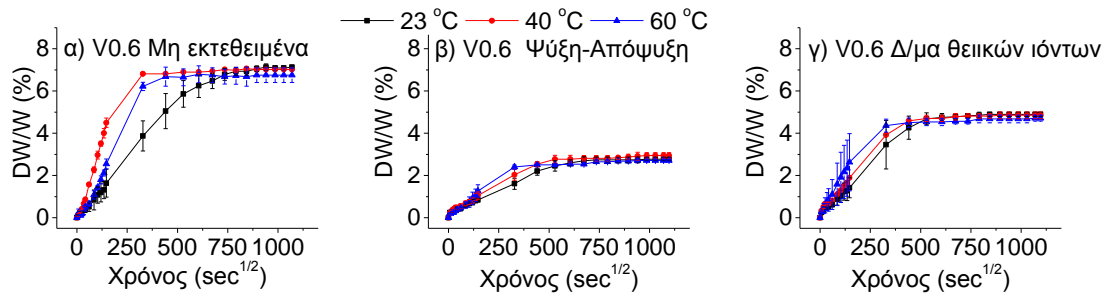
Εδώ, όπως και στα μη τροποποιημένα δοκίμια, οι μεταβολές του ρυθμού απορρόφησης είναι πιο ήπιες συγκριτικά με την μη εκτεθειμένη κατάσταση. Εστιάζοντας στην επίδραση της θερμοκρασίας στα δοκίμια που είχαν υποστεί θετική προσβολή, παρατηρείται μια μικρή

διαφοροποίηση στο ρυθμό απορρόφησης υγρασίας συγκριτικά με τα μη τροποποιημένα κονιάματα.

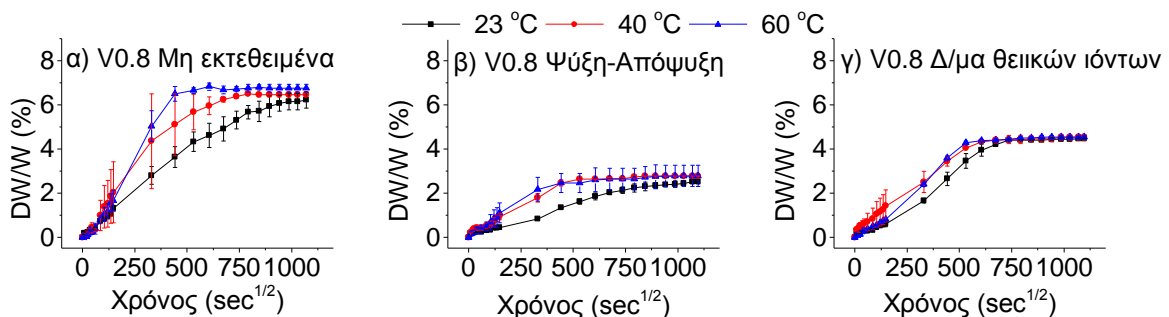
Πιο συγκεκριμένα, για τα δοκίμια του συστήματος V0.2 (Σχ. Π.Β.2γ) εμφανίζεται μεγαλύτερος ρυθμός απορρόφησης στους 40 και 60 °C από ότι στους 23 °C, κάτι το οποίο δεν εμφανίστηκε στα αποτελέσματα των μη τροποποιημένων δοκιμίων.



Σχήμα Π.Β. 3 Αθροιστική απορρόφηση υγρασίας τροποποιημένων κονιαμάτων με 0.4% κ.β. ΝΣΑ χρησιμοποιώντας ως μέσο διασποράς το V300 για 23, 40 και 60 °C σε α) μη εκτεθειμένη κατάσταση, β) μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης και γ) μετά από θειική προσβολή



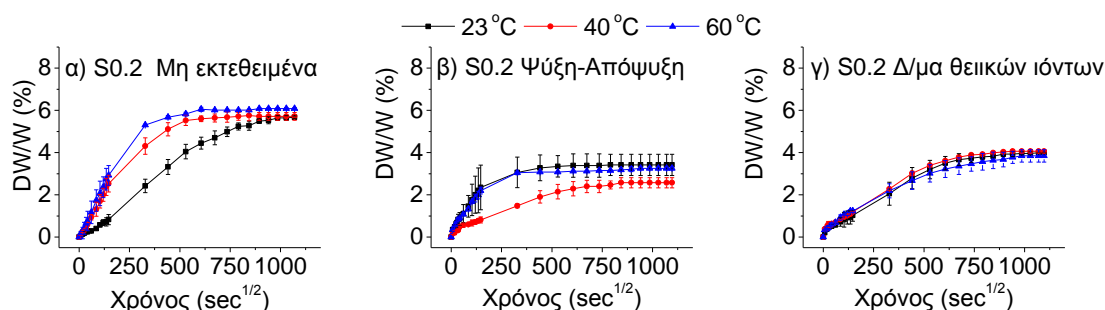
Σχήμα Π.Β. 4 Αθροιστική απορρόφηση υγρασίας τροποποιημένων κονιαμάτων με 0.6% κ.β. ΝΣΑ χρησιμοποιώντας ως μέσο διασποράς το V300 για 23, 40 και 60 °C σε α) μη εκτεθειμένη κατάσταση, β) μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης και γ) μετά από θειική προσβολή



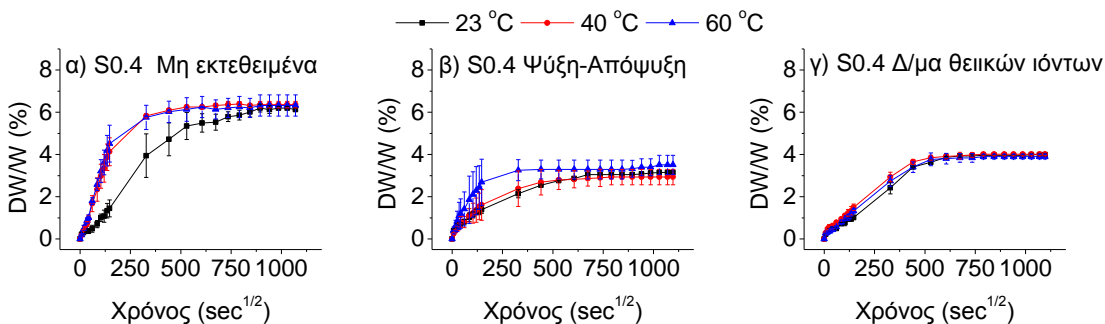
Σχήμα Π.Β. 5 Αθροιστική απορρόφηση υγρασίας τροποποιημένων κονιαμάτων με 0.8% κ.β. ΝΣΑ χρησιμοποιώντας ως μέσο διασποράς το V300 για 23, 40 και 60 °C σε α) μη εκτεθειμένη κατάσταση, β) μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης και γ) μετά από θειική προσβολή

Συγκριτικά, στα Σχήματα Π.Β.6-9 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα γραφήματα για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας την τασιενεργή ουσία SDBS για τις τρεις περιβαλλοντικές καταστάσεις (α-γ) στις 3 διαφορετικές θερμοκρασίες.

Στην μη εκτεθειμένη κατάσταση (α) εμφανίζεται μια πιο ήπια αύξηση του ρυθμού απορρόφησης λόγω αύξησης της θερμοκρασίας συγκριτικά με τα μη τροποποιημένα δοκίμια αλλά και με αυτά που περιείχαν τον υπερ-πλαστικοποιητή. Και σε αυτήν την περίπτωση, η αύξηση από τους 40 στους 60 °C δεν προκάλεσε περεταίρω μεταβολές στην απορρόφηση των συστημάτων. Επίσης, όπως και στις προηγούμενες συστάσεις, παρατηρείται το φαινόμενο όπου η αύξηση της θερμοκρασίας δεν έχει αντίκτυπο στην τελική απορρόφηση υγρασίας από τα δοκίμια.



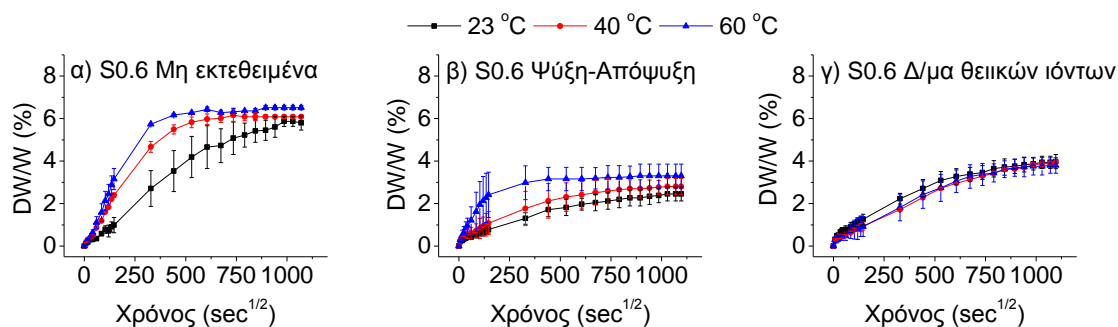
Σχήμα Π.Β. 6 Αθροιστική απορρόφηση υγρασίας τροποποιημένων κονιαμάτων με 0.2% κ.β. ΝΣΑ χρησιμοποιώντας ως μέσο διασποράς το SDBS για 23, 40 και 60 °C σε α) μη εκτεθειμένη κατάσταση, β) μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης και γ) μετά από θεική προσβολή



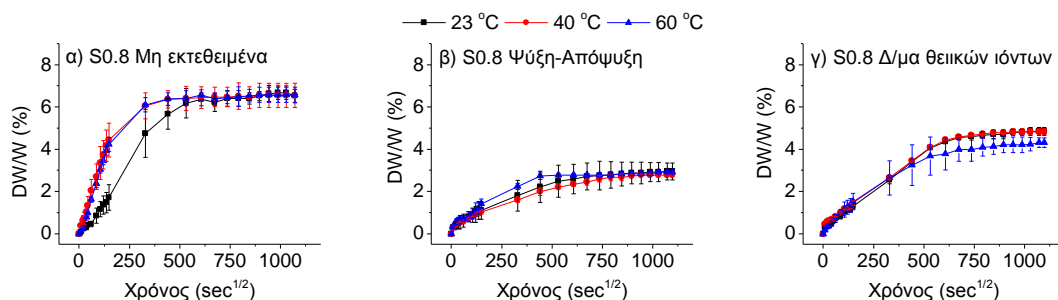
Σχήμα Π.Β. 7 Αθροιστική απορρόφηση υγρασίας τροποποιημένων κονιαμάτων με 0.4% κ.β. ΝΣΑ χρησιμοποιώντας ως μέσο διασποράς το SDBS για 23, 40 και 60 °C σε α) μη εκτεθειμένη κατάσταση, β) μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης και γ) μετά από θεική προσβολή

Μετά την επιβολή κύκλων ψύξης – απόψυξης εμφανίζονται μικρές διαφοροποιήσεις στον ρυθμό απορρόφησης υγρασίας λόγω αλλαγής της θερμοκρασίας συγκριτικά με τα μη τροποποιημένα κονιάματα αλλά και μικρές διακυμάνσεις στη συνολική απορρόφηση, οι οποίες βέβαια εντοπίζονται εντός του σφάλματος. Τα δοκίμια που υπέστησαν θεική προσβολή

επιδεικνύουν διαφορετική συμπεριφορά καθώς φαίνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας του διευδυντικού μέσου δεν έχει επιφέρει καμία μεταβολή στο ρυθμό απορρόφησης, όπως παρατηρήθηκε στις προηγούμενες συστάσεις. Όπως παρατηρείται και από τα Σχήματα Π.Β.6-9γ, οι καμπύλες απορρόφησης υγρασίας για όλες τις συστάσεις που περιέχουν SDBS σχεδόν ταυτίζονται.



Σχήμα Π.Β. 8 Αθροιστική απορρόφηση υγρασίας τροποποιημένων κονιαμάτων με 0.6% κ.β. ΝΣΑ χρησιμοποιώντας ως μέσο διασποράς το SDBS για 23, 40 και 60 °C σε α) μη εκτεθειμένη κατάσταση, β) μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης και γ) μετά από θεϊκή προσβολή

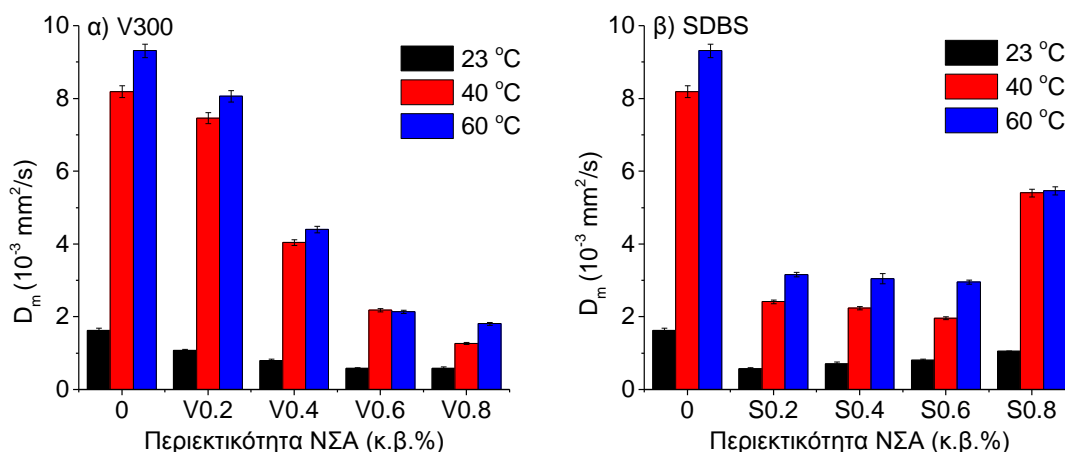


Σχήμα Π.Β. 9 Αθροιστική απορρόφηση υγρασίας τροποποιημένων κονιαμάτων με 0.8% κ.β. ΝΣΑ χρησιμοποιώντας ως μέσο διασποράς το SDBS για 23, 40 και 60 °C σε α) μη εκτεθειμένη κατάσταση, β) μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης και γ) μετά από θεϊκή προσβολή

Ταυτόχρονα, μέσω του νόμου του Fick, (§3.2.1) υπολογίστηκε ο συντελεστής διάχυσης για κάθε σύσταση στις θερμοκρασίες και περιβαλλοντικές καταστάσεις που μελετήθηκαν. Τα αντίστοιχα γραφήματα παρουσιάζονται στο Σχήμα Π.Β.10 α) για αυτά που περιείχαν V300 και β) για αυτά με SDBS, σε μη εκτεθειμένη κατάσταση. Παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας του νερού που απορροφήθηκε από τα δοκίμια προκάλεσε εκτόξευση της τιμής του συντελεστή. Πιο συγκεκριμένα, σε μη τροποποιημένα κονιάματα, η μετάβαση από τους 23 °C στους 40 °C είχε ως αποτέλεσμα αύξηση του  $D_m$  κατά 525%. Η περαιτέρω αύξηση του  $D_m$ , όταν η θερμοκρασία ανέβηκε στους 60 °C ήταν αρκετά μικρότερη. Τα δοκίμια που περιέχουν τον υπερ-πλαστικοποιητή, εμφανίζουν σταδιακή μείωση του συντελεστή με την αύξηση της περιεκτικότητας ΝΣΑ, μια συμπεριφορά που εμφανίζεται σε όλες τις

θερμοκρασίες που ερευνήθηκαν. Αντίθετα, τα δοκίμια που περιείχαν SDBS παρουσιάζουν αύξηση του συντελεστή διάχυσης, αυξάνοντας το περιεχόμενο ποσοστό ΝΣΑ στους 23 °C.

Τα κονιάματα που περιέχουν ποσοστά 0.2-0.6% ΝΣΑ, παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές συντελεστή  $D_m$  στους 40 και 60 °C, ενώ αύξηση εμφανίζεται για το ποσοστό τροποποίησης 0.8%. Σημαντικό είναι να αναφερθεί πως σε όλο τα φάσμα θερμοκρασιών που μελετήθηκαν, τα νανο-τροποποιημένα με ΝΣΑ δοκίμια παρουσίασαν χαμηλότερους συντελεστές διάχυσης από τα δοκίμια αναφοράς.



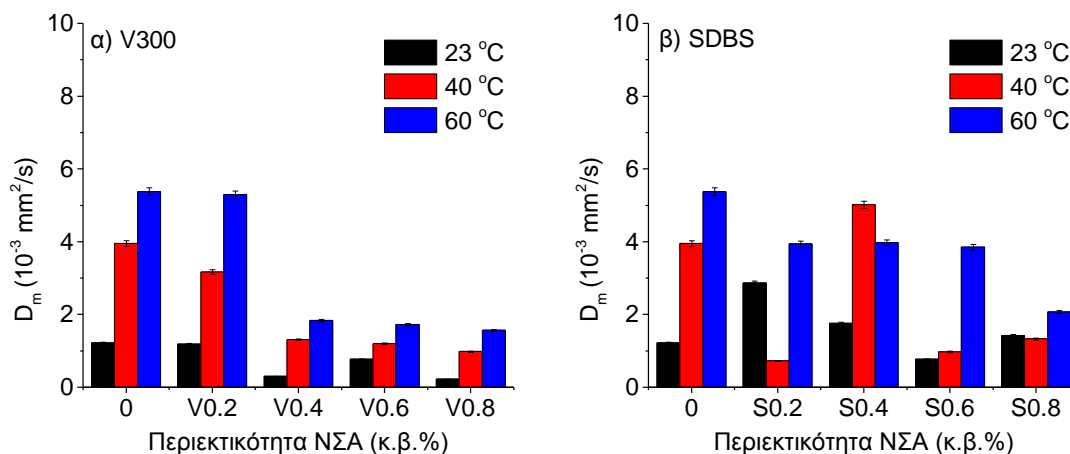
Σχήμα Π.Β. 10 Συντελεστής διάχυσης ( $D_m$ ) μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας του μέσου διάχυσης χωρίς περιβαλλοντική καταπόνηση

Στο Σχήμα Π.Β.11 απεικονίζεται ο συντελεστής διάχυσης των δοκιμίων με διαφορετικά ποσοστά ενίσχυσης, στις τρεις θερμοκρασίες απορρόφησης υγρασίας μετά από επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης – απόψυξης που είχαν ως μέσο διασποράς α) το V300 και β) το SDBS.

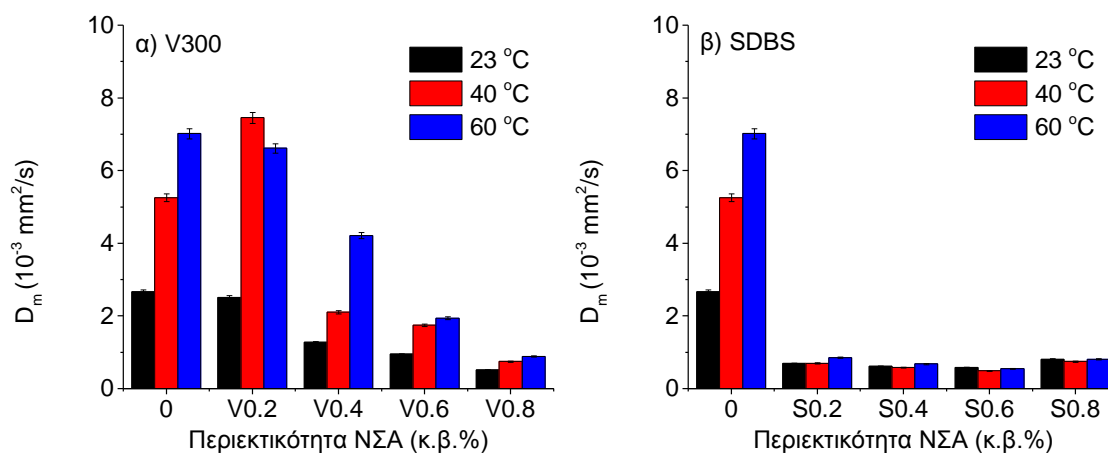
Η περιβαλλοντική καταπόνηση της ψύξης – απόψυξης δείχνει να μην επηρέασε αρνητικά τον συντελεστή απορρόφησης υγρασίας για το σύστημα V300-ΝΣΑ, μάλιστα σε περιπτώσεις υψηλών ποσοστών νανο-τροποποίησης εμφανίστηκε μείωση. Βασική παρατήρηση σε αυτό το σημείο είναι ότι ενώ στους 23 °C η μείωση του  $D_m$  σε σύγκριση με τα μη καταπονημένα κονιάματα είναι υποτυπώδης, στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες εμφανίζονται σημαντικές μειώσεις του συντελεστή.

Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση της σύστασης V300-0.4% ΝΣΑ, όπου ο συντελεστής  $D_m$  μετά από κύκλους ψύξης – απόψυξης είναι μειωμένος κατά 67.5% του αντίστοιχου των μη καταπονημένων δοκιμίων. Τα δοκίμια στα οποία χρησιμοποιήθηκε SDBS για τη διασπορά των ΝΣΑ, μετά από ψύξη – απόψυξη παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά και από την μη

καταπονημένη κατάσταση και από το σύστημα V300-ΝΣΑ της ίδιας κατάστασης. Πιο αναλυτικά, φαίνεται ότι η προσθήκη ΝΣΑ μέχρι το 0.6% επιφέρει μείωση του συντελεστή διάχυσης, σε τιμές χαμηλότερες από αυτές των δοκιμών αναφοράς για όλο το θερμοκρασιακό εύρος. Αυτό το φαινόμενο είναι αντίθετο από αυτό που παρατηρήθηκε στα μη καταπονημένα δοκίμια. Στο ποσοστό ενίσχυσης 0.8%, όπου και η τιμή του  $D_m$  παρουσιάζει τις χαμηλότερες διακυμάνσεις λόγω θερμοκρασίας, επιβεβαιώνεται η ευεργετική συμπεριφορά προσθήκης αερακτικών (όπως το SDBS) πρόσθετων κατά τη δοκιμή ψύξης – απόψυξης.



Σχήμα Π.Β. 11 Συντελεστής διάχυσης ( $D_m$ ) μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας του μέσου διάχυσης μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης



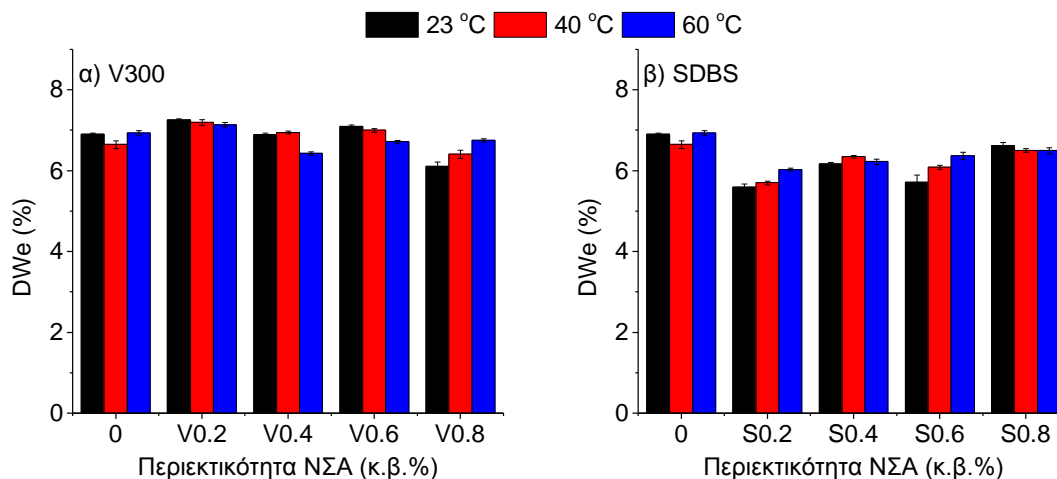
Σχήμα Π.Β. 12 Συντελεστής διάχυσης ( $D_m$ ) μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας του μέσου διάχυσης μετά από θεϊκή προσβολή

Αναλύοντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν στην περίπτωση της θεϊκής προσβολής για τις συνθέσεις V300-ΝΣΑ, παρατηρείται αύξηση του συντελεστή  $D_m$  συγκριτικά με τα μη

καταπονημένα δοκίμια για τα χαμηλότερα ποσοστά νανο-τροποποίησης (έως 0.4%). Η περαιτέρω αύξηση του ποσοστού ΝΣΑ επιφέρει μείωση του συντελεστή διάχυσης για όλο το θερμοκρασιακό εύρος. Από το Σχήμα Π.Β.12β παρουσιάζεται μια καθολική μείωση του συντελεστή απορρόφησης υγρασίας για τα κονιάματα που περιείχαν SDBS. Η μείωση αυτή είναι της τάξεως του 86% και αφορά όλες τις συνθέσεις και στις τρεις θερμοκρασίες, υποδεικνύοντας μια σημαντική μείωση του τριχοειδούς πορώδους των κονιαμάτων μετά την θεϊκή προσβολή.

Τα Σχήματα Π.Β.13-15 παρουσιάζουν την τιμή της συνολικής απορρόφησης ( $\Delta W_e$ ) που επετεύχθη από κάθε σύσταση, στις θερμοκρασίες των 23, 40 και 60 °C, πριν την περιβαλλοντική καταπόνηση, μετά από κύκλους ψύξης – απόψυξης και μετά από θεϊκή προσβολή αντίστοιχα για δοκίμια με V300 (α) και SDBS (β).

Εστιάζοντας στην επίδραση της θερμοκρασίας στην τιμή της συνολικής απορρόφησης παρατηρείται ότι, όπως και στην περίπτωση των συντελεστών διάχυσης έτσι και εδώ, τα δοκίμια που εξετάστηκαν μετά από κύκλους ψύξης – απόψυξης εμφανίζουν χαμηλότερες τιμές συνολικής απορρόφησης σε σχέση με τα μη καταπονημένα δοκίμια. Τα κονιάματα που μελετήθηκαν μετά από θεϊκή προσβολή παρουσιάζουν τιμές μεταξύ των προηγούμενων καταστάσεων.

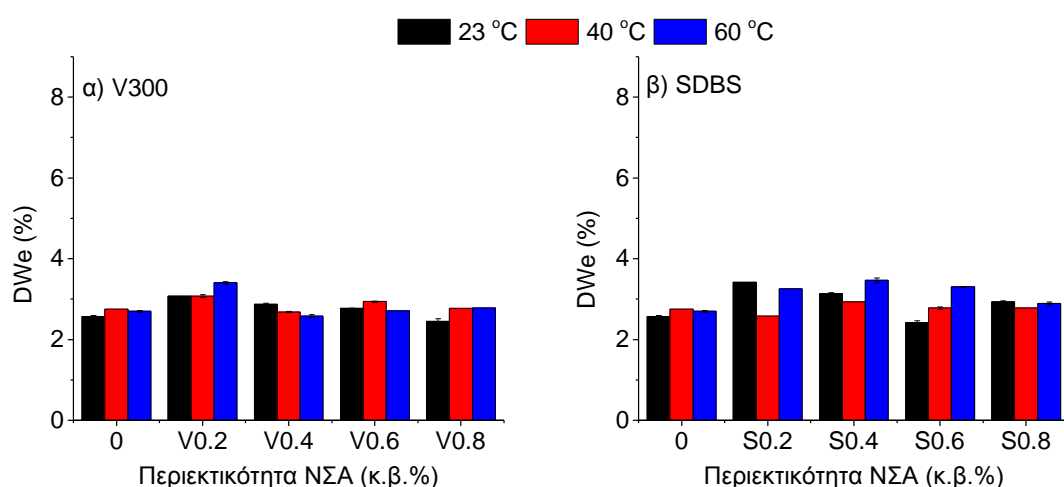


Σχήμα Π.Β. 13 Σχετική μεταβολή της μάζας στην ισορροπία  $\Delta W_e$  μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας του μέσου διάχυσης σε μη καταπονημένα περιβαλλοντικά κατάσταση

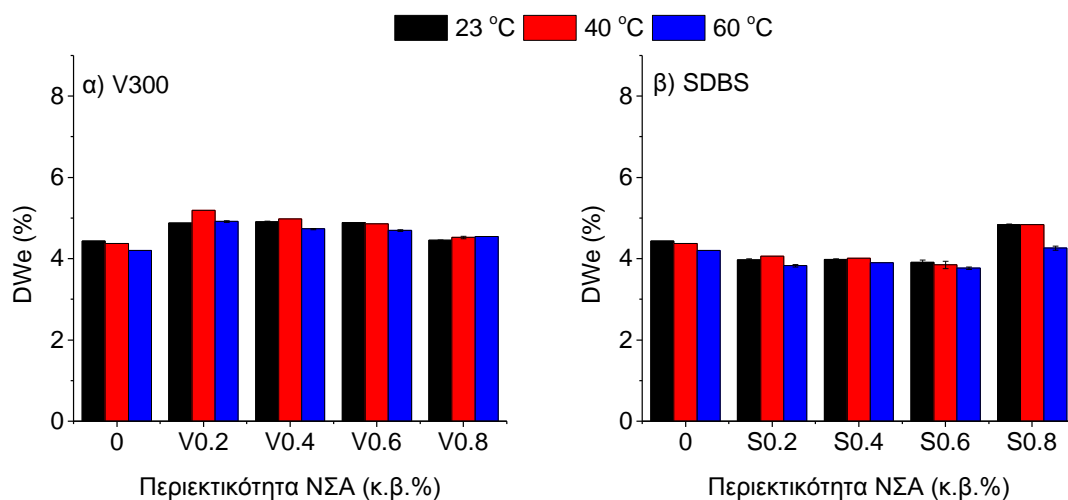
Στην περίπτωση των μη περιβαλλοντικά καταπονημένων κονιαμάτων, τα συστήματα V300-ΝΣΑ στα χαμηλά ποσοστά ενίσχυσης (έως 0.6%) παρουσιάζουν σχετικά υψηλότερο πλατό απορρόφησης σε σχέση με τα μη τροποποιημένα δοκίμια. Αντίθετα, τα συστήματα SDBS-ΝΣΑ εμφάνισαν συνολικές απορροφήσεις χαμηλότερες των δοκιμίων αναφοράς σε όλες τις

συστάσεις. Μελετώντας τον παράγοντα της θερμοκρασίας του μέσου διείδυσης, παρατηρείται ότι δεν εμφανίζεται κάποιο σαφές μοτίβο και οι διακυμάνσεις που εμφανίζονται μεταξύ των διαφορετικών θερμοκρασιών στην τιμή της συνολικής απορρόφησης είναι αρκετά μικρές.

Στα δοκίμια που υπέστησαν επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης – απόψυξης παρουσιάζεται η τάση τα νανο-τροποποιημένα δοκίμια να εμφανίζουν σχετικά υψηλότερη απορρόφηση από τα δοκίμια αναφοράς και για τα δύο μέσα διασποράς. Πιο αναλυτικά, η αύξηση του ποσοστού ΝΣΑ με τη βοήθεια του υπερ-πλαστικοποιητή V300 σε θερμοκρασία 23 °C οδηγεί σε σταδιακή μείωση της συνολικής απορρόφησης υγρασίας των δοκιμίων.



Σχήμα Π.Β. 14 Σχετική μεταβολή της μάζας στην ισορροπία  $\Delta We$  μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας του μέσου διάχυσης μετά από κύκλους ψύξης-απόψυξης



Σχήμα Π.Β. 15 Σχετική μεταβολή της μάζας στην ισορροπία  $\Delta We$  μη τροποποιημένων και τροποποιημένων με ΝΣΑ κονιαμάτων με διαφορετικά μέσα διασποράς: α) V300 και β) SDBS σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας του μέσου διάχυσης μετά από θετική προσβολή



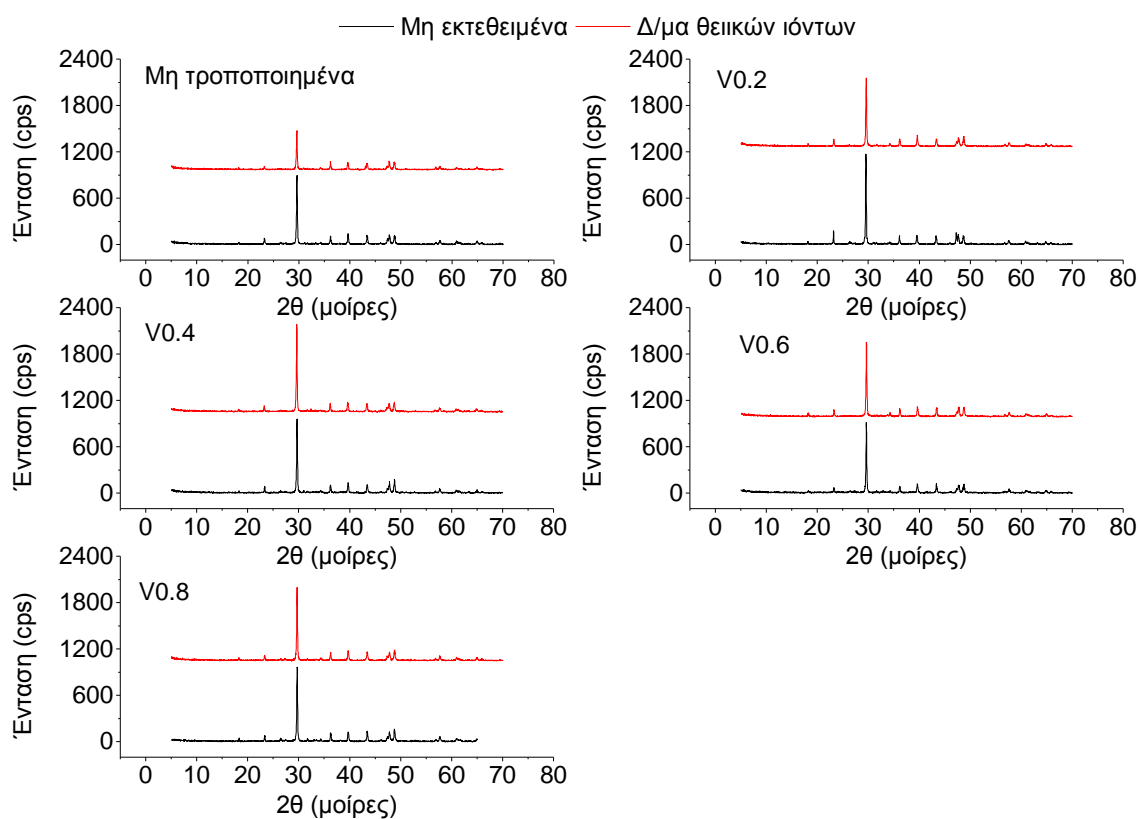
Στις θερμοκρασίες των 40 και 60 °C παρουσιάζεται μείωση με την προσθήκη 0.4% ΝΣΑ ενώ η περαιτέρω προσθήκη νανο-τροποποίησης δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά αυτή την ιδιότητα. Τα δοκίμια που περιείχαν SDBS, στους 23 °C εμφανίζουν μια πτώση της συνολικής απορρόφησης υγρασίας, με την αύξηση του περιεχόμενου ποσοστού ΝΣΑ μέχρι το 0.6%. Στους 40 °C, για όλες τις συνθέσεις με την τασιενεργή ουσία, δεν παρουσιάζονται αξιοσημείωτες μεταβολές της συνολικής απορρόφησης. Στους 60 °C, όλες οι συστάσεις του συστήματος SDBS-ΝΣΑ εμφάνισαν αύξηση του πλατό απορρόφησης συγκριτικά με τα δοκίμια αναφοράς.

Ιδιαίτερα σημαντικό είναι το γεγονός ότι οι μεταβολές της συνολικής απορρόφησης υγρασίας μεταξύ των ίδιων συστάσεων πριν και μετά την εφαρμογή των κύκλων ψύξης-απόψυξης είναι πολύ σημαντικές. Χαρακτηριστικά, για τις συστάσεις που περιείχαν το V300, η σύσταση V0.6 εμφάνισε τη μεγαλύτερη μείωση και για τις τρεις θερμοκρασίες με την τιμή του  $DW_e$  να υποχωρεί κατά 61, 59 και 60% για 23, 40 και 60 °C αντίστοιχα. Για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με SDBS η μεγαλύτερη πτώση εμφανίστηκε για τη σύνθεση S0.6 στους 23 °C η οποία ήταν 57%..

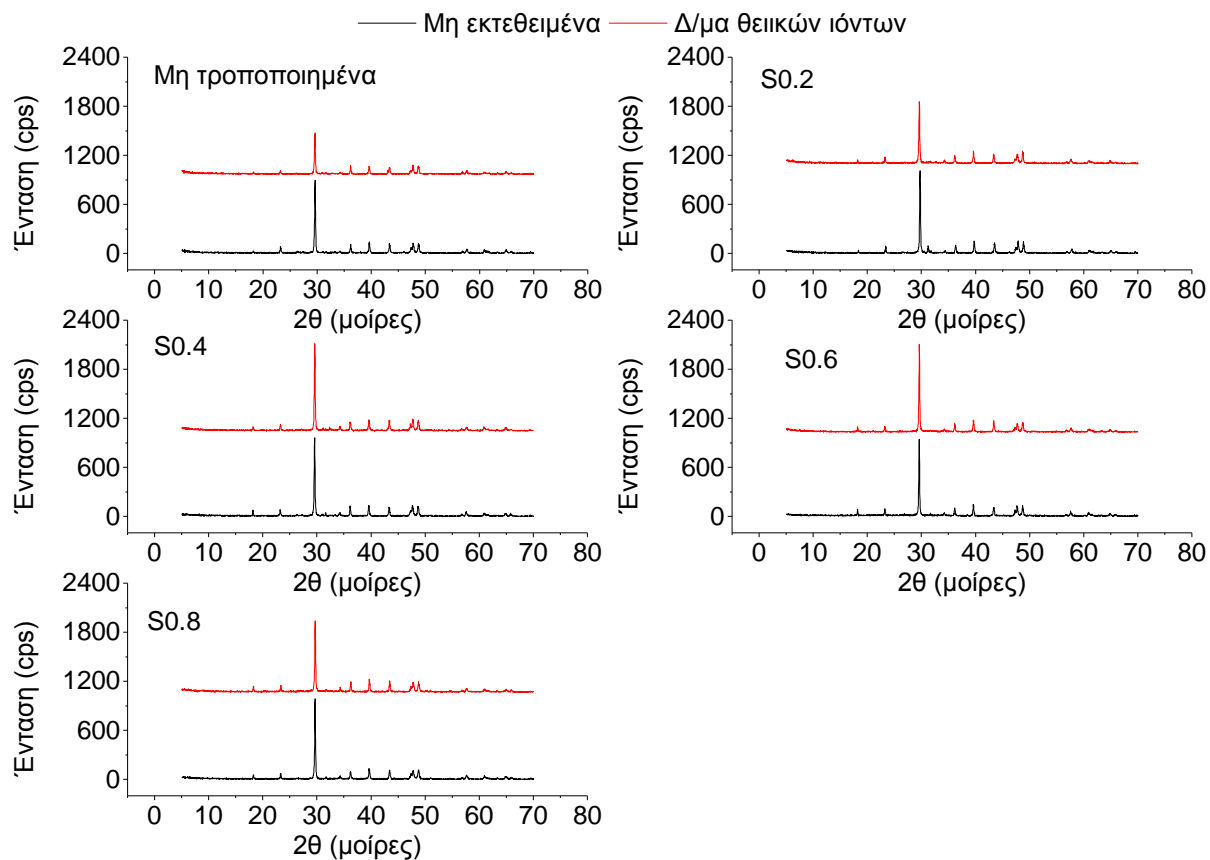
Παράλληλα, μετά από θετική προσβολή, μελετώντας την συμπεριφορά ανά ποσοστό ενίσχυσης, σε σχέση με τα μη τροποποιημένα δοκίμια, αυτά που περιείχαν V300 δεν παρουσίασαν μεγάλες διακυμάνσεις από τις προηγούμενες καταστάσεις. Τα νανο-τροποποιημένα δοκίμια του συστήματος SDBS-ΝΣΑ εμφανίζουν υψηλότερα ποσοστά απορρόφησης μόνο στην περίπτωση του μεγαλύτερου ποσοστού νανο-τροποποίησης. Βέβαια, σε σύγκριση με την μη καταπονημένη κατάσταση και εδώ, όπως και στην περίπτωση της ψύξης-απόψυξης, οι τιμές του πλατό απορρόφησης είναι αρκετά μειωμένες. Μεγαλύτερη μείωση (38%) στις συστάσεις με το V300 έδειξαν τα δοκίμια με 0.2% ΝΣΑ σε θερμοκρασία 40 °C ενώ σε αυτά που παρασκευάστηκαν με SDBS η σύσταση S0.6 σε θερμοκρασία 60 °C παρουσίασε μείωση κατά 41%.

## Π.Β.2 Επίδραση των θειικών ιόντων στην κρυσταλλογραφική δομή νανο-τροποποιημένων κονιαμάτων

Με σκοπό την παρατήρηση ορυκτολογικών μεταβολών μετά την εμβάπτιση των δοκιμίων σε διάλυμα θειικών ιόντων πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ. Στο Σχήμα Π.Β.16 παρουσιάζονται τα φάσματα που προέκυψαν για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με τον υπερ-πλαστικοποιητή V300 ενώ το Σχήμα Π.Β.17 περιλαμβάνει τα αντίστοιχα φάσματα των κονιαμάτων που περιείχαν την τασιενεργή ουσία SDBS.



Σχήμα Π.Β. 16 Φάσματα XRD σε μη εκτεθειμένα και εκτεθειμένα κονιάματα σε διάλυμα θειικών ιόντων με τη χρήση V300



Σχήμα Π.Β. 17 Φάσματα XRD σε μη εκτεθειμένα και εκτεθειμένα κονιάματα σε διάλυμα θειικών ιόντων με τη χρήση SDBS



*Δημοσιεύσεις και Βιογραφικά Στοιχεία*

---

## Βιογραφικό Σημείωμα

### ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Όνοματεπώνυμο: Παναγιώτα Αλαφογιάννη  
Ημ/νία γέννησης: 21 Αυγούστου 1989  
Διεύθυνση κατοικίας: Αϊβατίδη 10, Κάτω Νεοχωρόπουλο,  
Τ.Κ.45100, Ιωάννινα, Ελλάδα  
Τηλέφωνο: (+30) 6983056158  
E-mail: pan.alafogianni@gmail.com  
Εθνικότητα: Ελληνική  
Οικογ. κατάσταση: Άγαμη  
Φύλο: Θήλυ

### Εκπαίδευση

2013- Υποψήφια διδάκτωρ Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων με θέμα: **«Μελέτη διασποράς, περιβαλλοντικής απόκρισης και ανθεκτικότητας νανοσύνθετων υλικών κατασκευών»**

2007-2013 Προπτυχιακό πρόγραμμα Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων - Βαθμός Πτυχίου 6.98 (Λίαν Καλώς)

Διπλωματική εργασία: Μηχανικές ιδιότητες νανοσύνθετου υλικού χιτοζάνης τροποποιημένης με νανο-αργίλους για βιομηχανία συσκευασίας

### Επαγγελματική εμπειρία

5/2018-9/2019 Ερευνήτρια στο Πρόγραμμα **«Επίδραση της νανο-ενίσχυσης και των μέσων διασποράς στις ιδιότητες μεταφοράς και στη διεύθυνση χλωριόντων πριν και μετά από περιβαλλοντική καταπόνηση»** του έργου **«Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση»**

9/2015- 10/2016 Ερευνήτρια στο Πρόγραμμα **“An Advanced Methodology for the Inspection and Quantification of Damage on Aerospace Composites and Metals using an Innovating Approach (CompInnova)”** του πλαισίου **“Horizon 2020 έρευνας και καινοτομίας”**

2013-2015 Ερευνήτρια στο Πρόγραμμα **«Νανο-τροποποιημένο Ευφύες Σκυρόδεμα»** του έργου **«ανταγωνιστικότητα και Επιχειρηματικότητα – ΕΠΑΝ-Π»**

10/2012 - 12/2012 Πρακτική Εργασία στο Εργαστήριο Τεχνικού Ελέγχου, Περιφέρειας Ηπείρου-Δυτικής Μακεδονίας.

Περιγραφή: Μηχανική καταπόνηση δοκιμίων σκυροδέματος και υπολογισμός αντοχής τους, ποιοτικός έλεγχος ασφαλομιγμάτων, μηχανογράφηση αποτελεσμάτων.

#### Διδακτική και λοιπή εμπειρία

2013-Σήμερα	Βοηθός προπτυχιακού μαθήματος « <b>Εργαστήριο Πειραματικής Μηχανικής Συμπεριφοράς &amp; Ποιοτικού Ελέγχου</b> » του Εργαστηρίου Μηχανικής, Ευφύων Αισθητήρων και Μη Καταστροφικής Αξιολόγησης
Κύριες δραστηριότητες:	Μηχανικές δοκιμές μεταλλικών υλικών
2014-Σήμερα	Βοηθός προπτυχιακού μαθήματος « <b>Εργαστήριο Συνθέτων Υλικών-Χαρακτηρισμός και Ιδιότητες</b> » του Εργαστηρίου Μηχανικής Σύνθετων και Ευφύων Υλικών
Κύριες δραστηριότητες:	Παρασκευή και χαρακτηρισμός πολυμερικών ινών
2014-Σήμερα	Βοηθός προπτυχιακού μαθήματος « <b>Εργαστήριο Τεχνολογίας Σκυροδέματος</b> » του Εργαστηρίου Μηχανικής, Ευφύων Αισθητήρων και Μη Καταστροφικής Αξιολόγησης
Κύριες δραστηριότητες:	Παρασκευή δοκιμίων κονιάματος και χαρακτηρισμός φυσικών ιδιοτήτων
2015-2016	Μέλος οργανωτικής επιτροπής 7 <sup>ου</sup> Πανελλήνιου Συνεδρίου Θερμικής Ανάλυσης (ΘΕΡΜΑ 2016)

#### Δημοσιεύσεις σε Διεθνή Περιοδικά με κριτές

1. **Alafogianni, P.**, Tragazikis I., Balaskas A. Barkoula N.M., *Structural Properties and Damage Detection Capability of Carbon Nanotube Modified Mortars after Freeze-Thaw*. Materials, 2019. 12(11): p. 1747.
2. **Alafogianni, P.**, Dassios, K., Tsakiroglou, C.D., Matikas, T.E., Barkoula, N.M., *Effect of CNT addition and dispersive agents on the transport properties and microstructure of cement mortars*. Construction and Building Materials, 2019. 197: p. 251-261.
3. **Alafogianni P.**, Dassios K., Farmaki S., Antiohos S., Matikas T.E., Barkoula N.-M., *On the efficiency of UV-vis spectroscopy in assessing the dispersion quality in sonicated aqueous suspensions of carbon nanotubes*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016. 495, p.118-124.
4. Dassios K., **Alafogianni P.**, Antiohos S., Leptokaridis C., Barkoula N.-M., Matikas T. E., *Optimization of sonication parameters for homogeneous surfactant assisted dispersion of multiwalled carbon nanotubes in aqueous solutions*. J. Phys. Chem. C, 2015. 119, p. 7506–7516.
5. **Alafogianni, P.**, Dassios, K., Tsakiroglou, C.D., Matikas, T.E., Barkoula, N.M., *On the transport properties and micro-structure of CNT-modified mortars after Freeze-Thaw and Sulfate attack using different dispersive agents* (ΕΠΙ ΣΥΓΓΡΑΦΗ)

## Συμμετοχές σε διεθνή και ελληνικά συνέδρια

1. **P. Alafogianni**, I. Tragazikis, A. Balaskas, N-M. Barkoula “Effect of freeze-thaw on compressive and fracture properties of CNT-modified cement mortars” 12<sup>th</sup> International Conference on Composite Science and Technology (ICCST-12) May 8 - 10 2019, Sorrento, Italy.
2. I. Tragazikis, A. Balaskas, **P. Alafogianni**, N-M. Barkoula “Effect of CNTs dispersion on the structural integrity and damage detection capability of cement mortars after exposure to environmental loadings” International Conference on experimental mechanics (ICEM 2018) 1-5 July 2018, Brussels, Belgium.
3. **P. Alafogianni**, I. Tragazikis, A. Balaskas, N-M. Barkoula “Effect of environmental loading on the transport properties of CNT modified cement mortars” 5<sup>th</sup> International Conference of Engineering Against Failure (ICEAF IV) 20-22 June 2018, Chios, Greece.
4. Dassios, K.G., Barkoula, N.-M., **Alafogianni, P.**, Bonnefont, G., Fantozzi, G., Matikas, T.E. Ensuring near-optimum homogeneity and densification levels in nano-reinforced ceramics (2016) Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 9806, art. no. 98060N.
5. P. T. Dalla, **P. Alafogianni**, I. K. Tragazikis, D. A. Exarchos, K. G. Dassios, N.-M. Barkoula, T. E. Matikas "Electrical sensing of nano-modified cement mortars" 2015 4<sup>th</sup> International Conference of Engineering Against Failure (ICEAF, Skiathos, GR, 24-26 June 2015).
6. G. Foteinidis, **P. Alafogianni**, N.-M. Barkoula, T.E. Matikas, A. S. Paipetis, “Using impedance spectroscopy for CNTs dispersion monitoring in dielectric media”, 2015 4<sup>th</sup> International Conference of Engineering Against Failure (ICEAF, Skiathos, GR, 24-26 June 2015).
7. **P. Alafogianni**, I. Tragazikis, P. T. Dalla, T. E. Matikas, N.-M. Barkoula, "Freeze/thaw and wet/dry durability of CNTs modified mortars", 2015 4<sup>th</sup> International Conference of Engineering Against Failure (ICEAF, Skiathos, GR, 24-26 June 2015).
8. **P. Alafogianni**, P. Dalla, T. E. Matikas, N.-M. Barkoula, “Effect of Water Absorption and Sorptivity on the Durability of CNTs modified mortars”, 2015 18<sup>th</sup> International Conference on Composite Structures (ICCS18, Lisbon, 15-18 June 2015).
9. P.T. Dalla, **P. Alafogianni**, I. Tragazikis, D. Exarxos, K. Dassios, N.-M. Barkoula, T. E. Matikas, "The effect of different surfactants/plastisizers on the electrical behavior of CNT nano-modified cement mortars”, 2015 SPIE Smart Structures/NDE Symposium, Conference on Smart Sensor Phenomena, Technology, Networks, and Systems Integration, accepted, (SPIE - The International Society for Optical Engineering, San Diego, CA, 8-12 March 2015).
10. **P. Alafogianni**, P.T. Dalla, N.-M. Barkoula, T. E. Matikas, “Rapid Chloride permeability test for durability study of carbon nanoreinforced mortar”, 2015 SPIE Smart Structures/NDE Symposium, Conference on Smart Sensor Phenomena, Technology, Networks, and Systems Integration, accepted, (SPIE - The International Society for Optical Engineering, San Diego, CA, 8-12 March 2015).



11. G. Foteinidis, **P. Alafogianni**, T. E. Matikas, N.-M. Barkoula, A. Paipetis, "Study of the dispersion of CNTs in aqueous media using Dielectric Spectroscopy Techniques". 2014 6th Hellenic Conference on Thermal Analysis (THERMA 2014, Larissa, GR, Sept 26-29 2014) (*βραβείο αναρτημένης εργασίας*).
12. I.K. Tragazikis, **P. Alafogianni**, P. Dalla, D. Exarxos, K. Dassios, N.-M. Barkoula, T. E. Matikas, "Acoustic Emission Monitoring of the Mechanical Behavior of cement nanocomposites under bending", 22nd Annual International Conference on Composites or Nano Engineering (ICCE-22), Malta, July 13-19, 2014.
13. **P. Alafogianni**, K. Dassios, P. Dalla, I. Tragazikis, D. Exarxos, A. Paipetis, T. E. Matikas, N.-M. Barkoula, "The effect of dispersion conditions and the use of surfactants/plasticizers on the physical properties of CNT nanomodified mortars", 22nd Annual International Conference on Composites or Nano Engineering (ICCE-22), Malta, July 13-19, 2014.
14. D.A. Exarxos, P.T. Dalla, I.K. Tragazikis, **P. Alafogianni**, N.-M. Barkoula, A.S. Paipetis, K.G. Dassios, T.E. Matikas, "CNT modified cement mortar: Thermal and electrical characterization", 2014 6th Hellenic Conference on Thermal Analysis (THERMA 2014, Larissa, GR, Sept 26-29 2014)
15. D.A. Exarxos, P.T. Dalla, I.K. Tragazikis, **P. Alafogianni**, N.-M. Barkoula, A.S. Paipetis, K.G. Dassios, T.E. Matikas, "Thermal and Electrical Behavior of Nano-Modified Cement Mortar", Proc. of the 2014 SPIE Smart Structures/NDE Symposium, Conference on Smart Sensor Phenomena, Technology, Networks, and Systems Integration, Vol. 9062, doi: 10.1117/12.2052865, (SPIE - The International Society for Optical Engineering, San Diego, CA, 9-13 March 2014).

### Γνώση ξένων γλωσσών

Αγγλικά

- 1) Επίπεδο B2 Κρατικό πτυχίο Αγγλικής Γλωσσομάθειας
- 2) EDEXCEL level 3 **Advanced Diploma**

Γνώσεις Η/Υ

FORTRAN 77, C++, AutoCAD, Mat lab  
 Λογισμικά: Windows, Office, Linux  
 Πιστοποίηση Άριστης Γνώσης Ηλεκτρονικών Υπολογιστών  
 και Συναφών Προγραμμάτων