

Notkun koltrefja í sementsbundnum efnum

Lokaskýrsla 2012-2013

Sunna Ólafsdóttir Wallevik
Kristján Friðrik Alexandersson

September 2013



Nýsköpunarmiðstöð Íslands

Steinsteypa - Efnisfræði

September 2013

Sunna Ólafsdóttir Wallevik
Kristján Friðrik Alexandersson



Efnisyfirlit

Efnisyfirlit	1
1 Inngangur.....	2
2 Koltrefjar	3
2.1 Sameindaruppbygging koltrefja og mismunandi koltrefjategundir.....	4
3 Notkunarmöguleikar koltrefja í sementsbundnum efnum	6
4 Ástandsgreining (skemmdaskynjun/sjálfskynjun) koltrefja	8
4.1 Notkun samfelldra koltrefja til styrktaraukningar og fyrir skemmdaskynjun sementsbundinna efna	10
4.2 Rafleiðni koltrefja.....	11
4.2.1 Koltrefja leiðnivírar í sementsbundnum efnum og steinsteypu.....	12
5 Betrubót á eiginleikum koltrefja.....	13
5.1 Yfirborðsmeðferð á koltrefjum í framleiðsluferlinu.....	13
5.1.1 Límvatnsmeðferð og áhrif hennar á koltrefjanotkun í sementsbundnum efnum.....	14
5.2 Sérstök yfirborðsmeðhöndlun á koltrefjum fyrir sementsbundin efni.....	14
5.2.1 Oxunar meðferð.....	15
5.2.2 Sílan meðferð	15
5.2.3 Dikrómat meðferð	16
5.2.4 Málmhúðun á koltrefjum.....	16
6 Flokkun koltrefja	17
6.1 Fjaðurstuðull koltrefja	17
6.2 Lengdaraukning koltrefja	17
7 Kaup á koltrefjum.....	19
7.1 Þekktir koltrefjaframleiðendur	19
7.2 Hömlur við pöntun og innkaup á koltrefjum.....	20
8 Aðrar rannsóknir á koltrefjanotkun í sementsbundnum efnum	21
8.1 Dreifing og trefjategundablöndun (e. hybridization) stuttra koltrefja	21
8.1.1 Trefjablandaðar koltrefjafjölliðu-stangir (e. hybrid CFRP rods) í steinsteypu.....	22
8.1.2 HCFRP stangir sem innihalda eina tegund af samfelldum koltrefjum	22
8.1.3 HCFRP stangir sem innihalda margar tegundir af samfelldum koltrefjum	23
8.2 Útskipting koltrefja fyrir kinrok í fjölhæfum sementsefju samsettum efnum	24
8.3 Samanburður á undir-mikrón-þvermáls koltrefjungum og koltrefjum í sementsbundnum efnum	24
8.4 Notkun kolröra í sementsbundnum efnum	26
9 Samantekt	27
10 Heimildir	28

1 Inngangur

Síðastliðna áratugi hefur notkun koltrefja í erlendum steypuiðnaði, aukist til muna. Samtímis hafa töluverðar rannsóknir verið gerðar á þeim eiginleikum sem sementsbundin efni að viðbættum koltrefjum hafa. Þar sem verð á koltrefjum fer lækkandi á heimsmarkaði, bendir allt til þess að notkun koltrefja muni halda áfram að aukast í byggingariðnaðinum á komandi árum [1-4].

Koltrefjar eru mjög þunnar trefjar sem eru samsettar úr kolefnisatómum bundnum saman í örsmáum kristöllum. Aðaleinkenni koltrefja er mjög hátt togþol, sérstaklega miðað við þyngd. Auk þess hafa trefjarnar aðra eftirsóknarverða eiginleika, eins og lágan eðlismassa, langtíma endingu, lágan varmaþenslustuðul, háan stífniustuðul og hátt tæringar-, raka- og þrýstipól. Vegna þess hversu regluleg kristalgrindin er innan trefjanna, hafa þær einnig mjög háa varma- og rafleiðni [5-7]. Þessa samblöndu af eiginleikum er ekki að finna hjá neinum öðrum trefjategundum. Þessir eftirtektarverðu eiginleikar þýða að möguleiki er að nota koltrefjar á tvöskonar hátt í steinsteypu og öðrum sementsbundnum efnum. Fyrsti möguleikinn er að nýta sér aflfræðilegu eiginleika koltrefja til að styrkja steypu. Hinn möguleikinn er að notfæra sér rafeiginleika koltrefja til að hanna steypu sem getur gefið frá sér merki þegar sprungur eða annarskonar skaði myndast, eins og sýnt hefur verið fram á í erlendum rannsóknum [3-5, 8-24]. Þetta er mögulegt þar sem leiðni koltrefja minnkar þegar trefjarnar verða fyrir skaða, sem er einstakur eiginleiki koltrefja miðað við aðrar trefjar. Þar sem allt bendir til þess að notkun á koltrefjum í sementsbundnum efnum muni gegna lykilhlutverki í þróun á bæði hefðbundinni og hágæðasteinsteypu í framtíðinni (eins og sjálfútleggjandi- og hástyrkleikasteypu) [4], er þörf á rannsóknum á hvernig Íslendingar geta nýtt sér koltrefjar í framleiðslu á þessum efnum og vita hvaða möguleika slíkar trefjar hafa upp á að bjóða.

Markmiðið með þessari skýrslu er að afla ritrýndra heimilda um notkun koltrefja í almennum sementsbundnum efnum (þ.e. hvort sem er fyrir notkun þeirra í sementsefju, múr og/eða steinsteypu) og fá upplýsingar um eðliseiginleika koltrefjastyrktra sementsbundinna efna. Í samantekt þessari er einnig farið yfir framleiðsluferli koltrefja, mismunandi koltrefjategundir og yfirborðsmeðferðir, ásamt því að farið verður yfir hvernig hægt er að panta og kaupa koltrefjar. Vonast er til að heimildarleit þessi leggi grunn að þróun á íslenskum koltrefjastyrktum sementsbundnum efnum með virka rafeiginleika, sem geta sagt til um heildstæðni efnisins varðandi skemmdir þegar það er tengt við nema sem gefur frá sér straum. Ef vel tekst til gæti þetta komið til með að reynast mikilvægt verkfæri í komandi framtíð í ástandsgreiningu mannvirkja, t.d. til að meta tjón vegna almennra skemmda og af völdum náttúruhamfara (s.s. jarðskjálfta, skriðufalla, snjóflóða, vatnsflóða og ofsaveðurs).

Samantekt þessi er að mestu byggð á heimilda- og þekkingarleit úr erlendum vísindaritum sem rituð eru á enska tungu. Í flestum tilfellum eru notuð flókin sérhæfð efna-, eðlis- og verkfræðileg orðasambönd til að lýsa viðfangsefninu sem erfitt er að þýða beint yfir á íslensku. Er það von skýrsluhöfunda að vel hafi tekist til við þá vinnu í þessu riti en þó er lesendum bent á að hafa þessa staðreynd í huga við lesturinn.



2 Koltrefjar

Koltrefjar eru einstaklega mjóar trefjar (um 0,005–0,015 mm í þvermál) sem samanstanda af kolefnisatómum tengdum saman í örsmæðar kristöllum sem liggja venjulega samsíða öxul trefjanna. Þessi lega kristallanna gerir trefjarnar einstaklega sterkar miðað við stærð þeirra. Koltrefjar má spinna saman, mörg þúsundum í hvert skipti, til að mynda girni sem notað er svo á ýmiskonar hátt, t.d. með plast resín til að mynda hið vel þekkta koltrefjastyrkta plastefni (e. carbon fibre reinforced plastic (CFRP) material), sem hefur mjög háan styrk miðað við þyngd. Fyrir utan þann einstaka eiginleika trefjanna að vera virkilega sterkar miðað við mikinn léttleika, hafa trefjarnar marga aðra kosti, svo sem: lágan eðlismassa, góða umhverfissamhæfni, góða endingu, hátt togþol, lága varmaþenslu, háan stífleika og mjög gott efna-, þrýstings- og rakapól [5-7].

Koltrefjar eru skilgreindar sem trefjar sem innihalda a.m.k. 92% (miðað við þyngd) af kolefnisatómum á meðan að trefjar sem innihalda a.m.k. 99% (miðað við þyngd) kolefnisatóma eru venjulega kallaðar grafit trefjar [6].

Koltrefjar eru nú til dags gríðarlega mikið notaðar í samsettu efnunum (e. composites) á formi: spunnins girnis, epoxívafninga (e. prepregs), samfelldra trefja og saxaðra/stuttra trefja o.fl. Samsettu efnin eru gjarnan framleidd með spuna, prófíldrætti (e. pultrusion), þrýstimótun, lofttæmisþjöppun (e. vacuum bagging), vökvamótun eða sprautuþjöppun (e. injection molding) [6, 7].

Undandarin ár hefur koltrefjaiðnaðurinn stækkað töluvert í heiminum til þess að mæta aukinni eftirspurn úr fjölmörgum áttum og ólíkra iðnaðargreina. Má þar helst nefna iðnaðar innan; flugtækni- og geimverkfræði, hernaðar og bifreiðaframleiðslu, og svo einnig vegna byggingar-, heilbrigðis- og íþróttaiðnaðarins [6, 7, 25].

Útreikninga fyrir áætlaða koltrefjanotkun í heiminum á árunum 1999-2010 eftir mismunandi iðngreinum, má sjá í töflu 1. Búist er við að stöðug aukning, á bæði framleiðslu, eftirspurn og notkun koltrefja, muni halda áfram að eiga sér stað á komandi árum og gera flestir af starfandi koltrefjaframleiðendum í heiminum í dag, ráð fyrir að stækka við sig á næstunni til að anna markaðseftirspurn [6, 7, 25, 26]. Áætlað hefur verið að heimsmarkaðseftirspurn fari upp í 70.000 tonn á árinu 2014, þar sem búist er við að eftirspurnin aukist yfir 12% árlega, næstu árin [27, 28].

Tafla 1: Koltrefjanotkun í heiminum á árunum 1999-2010, skipt eftir iðngreinum [6]

	1999 (tons)	2004 (tons)	2006 (tons)	2008 (tons)	2010 (tons)
Aerospace	4,000	5,600	6,500	7,500	9,800
Industrial	8,100	11,400	12,800	15,600	17,500
Sporting Goods	4,500	4,900	5,900	6,700	6,900
Total	16,600	21,900	25,200	29,800	34,200



Eins og staðan er í dag eru pólýakrýlónítríl (PAN) koltrefjar ríkjandi á koltrefjamarkaðinum, en afgangurinn eru mismunandi tegundir af bik-trefjum (t.d. hálfhljóttandi (e. mesophase) og jafnátta (e. isotropic) bik-trefjar) og örlítið af rayon unnum koltrefjum er einnig að finna á markaðinum. Mismunandi undanfara mynda mismunandi koltrefjar og ráðast efniseiginleikar koltrefjanna aðallega af hvaða forveri/undanfari (e. precursor) var notaður við framleiðslu þeirra [6, 7]. Jafnvel þó að framleiðsla á koltrefjum sé að einhverju leiti breytileg eftir því hvaða undanfari er notaður við koltrefjaframleiðsluna, er koltrefjaframleiðsluferlið í grundvallaratriðum alltaf eins og má lesa nánari lýsingu á framleiðsluferlinu í kafla 2.1 og í kafla 5. Í kafla 5 er einnig farið yfir sérstakar yfirborðsmeðhöndlunir koltrefja og mismunandi koltrefjahúðanir, og hvaða áhrif slíkar meðhöndlunir geta haft á efniseiginleika sementsbundinna efna.

2.1 Sameindaruppbygging koltrefja og mismunandi koltrefjategundir

Sameindaruppbygging koltrefja er mjög háð því hvaða undanfari er notaður í hvert skipti í framleiðsluferlinu, en uppbygging koltrefja er ávallt að einhverju leiti lík uppbyggingu grafíts sem er eitt af mörgum fjölgervingum (e. allotropes) kolefnis. Kolefni er nefnilega frumefni sem býr yfir fjölgerviseiginleikum og eru demantar og grafít, líklega þekktustu fjölgervingar þess. Aðrir þekktir fjölgervingar kolefnis eru kolrör (e. carbon nanotubes), glerkennt kolefni, grafín, Lonsdaleite, myndlaust kolefni (e. amorphous carbon), Buckminsterfullerín (sem hefur sameindarformúluna C_{60}) og fullerín C_{70} og C_{540} (sem hafa sameindarformúlurnar C_{70} og C_{540}).

Grafít samanstendur af lögum af þrígirtum kolefnisatómum sem mynda sexhyrnt mynstur sem staflað hefur verið á samsíða og reglulegan hátt. Þessi lög tengjast svo saman af Van der Waals kröftum, sem leiðir af sér að grafítið hefur frekar mjúka og brothætta eiginleika. Það upphafshráefni sem notað er í framleiðsluferli koltrefja mun einkenna eiginleika þeirra og segja til um hvort koltrefjarnar fái grafíts- eða iðulagskiptaeiginleika (e. turbostratic characteristics). Í iðulagskiptum koltrefjum (e. turbostratic carbon fibres), er lega kolefnistengdu laganna ekki samfelld og lögin geta verið brotin saman, beygluð og/eða krumpuð. Koltrefjar sem búnar eru til úr pólýakrýlónítríl (PAN) undanfara hafa iðulagskiptaeiginleika á meðan að koltrefjar leiddar úr hálfhljóttandi biki eru með grafítsuppbyggingu eftir hitameðhöndlun við hitastig í kringum 2200°C . Lögun kolefnislaganna í iðulagskiptum koltrefjum leiðir til þess að slíkar koltrefjar hafa hátt togþol á meðan að grafítslaga koltrefjarnar hafa háan fjaðurstuðul (Young's stuðul) ásamt því að hafa háa varma- og rafleiðni, sem rekja má til reglulegrar lögunnar kolefnislaganna og mikils fjölda af óstaðbundnum rafeindum (e. delocalised electrons) innan hvers lags. Kolefnisatóm trefjanna tengjast innbyrðis á þrígirtan hátt í plani þannig að p-svigrúm atómanna eru hornrétt á planið og skarast innbyrðis og mynda þannig óstaðbundið π -rafeindakerfi, þar sem rafeindir geta ferðast um eftir kolefnislögunum. Vegna þessara reglulegu kristalgrindarlaga sem byggja upp trefjarnar og óstaðbundna π -rafeindakerfis, hafa koltrefjar þann eiginleika að þær geta leitt rafmagn [4-7].

Koltrefjar geta líka verið framleiddar með blandaðri kolefnislaguuppbyggingu sem getur þá stuðlað að blöndu af viðkomandi eiginleikum (þ.e. blöndu af iðulagskiptum- og grafitseiginleikum koltrefjanna) [6, 7].

Til eru margar mismunandi framleiðsluaðferðir til að útbúa koltrefjar og þar að leiðandi eru fjölmargar koltrefjategundir fánlegar á markaðinum. Í aðalatriðum skiptast koltrefjategundir einkum í tvo flokka; þ.e. stuttar koltrefjar (e. short carbon fibres) og langar/samfelldar koltrefjar (e. continuous carbon fibres). Notkun stuttra koltrefja hefur verið viðfangsefni fjölmargra vísindatímaritsgreina síðastliðna tvo áratugi [1-5, 29-35]. Þegar farið er yfir rannsóknir varðandi notkun koltrefja í sementsbundnum efnum (þ.e. íbót þeirra í hvort sem er í almenna sementsefju, múr eða steinsteypu), er greinilegt að notkun stuttra koltrefja er þar meira áberandi, vegna þess hversu miklu auðveldara er að nota slíkar trefjar í sementsbundin efni og vegna þeirra ýmsu eiginleika sem slíkar trefjar geta látið í té (má þar helst nefna aflfræðilega og rafefnafræðilega eiginleika), þegar þær eru notaðar sem íaukar. Til að mynda eru stuttar jafnáttá bik-koltrefjar notaðar til að auka togþolsstyrk steinsteypu, jafnvel þó togþol, fjaðurstuðull og sveigjanleiki (e. ductility) trefjanna séu lág miðað við aðrar trefjar á borð við stál, plast og glertrefjar [1, 36]. Stuttar PAN-útleiddar koltrefjar eru einnig notar með svipuðum tilgangi, þó þær séu reyndar oft frekar notaðar sem langar samfelldar trefjar frekar en stuttar trefjar. Kolefnishúðaðar glertrefjar eru hagkvæmar vegna þess hversu ódýrar þær eru miðað við aðrar koltrefjar en þær eru samt sem áður ekki mikið notar [37]. C-laga koltrefjar eru mjög áhrifaríkar þar sem þær stuðla að meiri styrktaraukningu en hringlega hliðstæða þeirra, en stórt þvermál þeirra gerir þær hins vegar minna eftirsóknarverðar [1, 38]. Undir-mikrón koltrefjungar (e. submicron carbon filaments) [39, 40], kinrok (e. carbon blacks) [41-43] og kolrör [8, 14, 15, 23, 44-60] eru aðrar kolefnisafleiður sem einnig er hægt að nota í sementsbundin efni og verður fjallað nánar um í kafla 8.

Notkun langra samfelldra koltrefja í steinsteypu og sementsbundnum efnum er heldur frábrugðin notkun stuttra koltrefja. Samfelldum trefjum er ekki hægt að bæta á einfaldan hátt sem íauka í steinsteypu, þannig að flóknari aðferðir eru nauðsynlegar til að nota samfelldar koltrefjar í steypu og sementsbundin efni [1, 30]. Samfelldum koltrefjum getur verið raðað á kerfisbundinn hátt til að styrkingar á sementsbundnum efnum [21], eða það má nota þær í; koltrefjastyrktar fjölliðustangir [13, 22, 61, 62], koltrefjajakka/vafninga (e. carbon fibre jackets) [63-72], koltrefjamottur [73-76], koltrefjaplástrun (e. carbon fibre patching) [77-79] og fleira í svipuðum dúr. Notkun samfelldra koltrefja getur verið gagnleg og hagkvæm að því leiti að samfelldar trefjar tengjast mun betur við sementsefju heldur en að stuttar trefjar gera, en samfelldar trefjar eru þó því miður dýrari trefjar [1].

3 Notkunarmöguleikar koltrefja í sementsbundnum efnunum

Eins og minnst var á í inngangi þessarar heimildarkönnunar hefur notkun koltrefja í steypugeiranum aukist til muna síðastliðna áratugi og hafa töluverðar rannsóknir verið gerðar á þeim eiginleikum sem sementsbundin efni að viðbættum koltrefjum hafa. Þar sem verð á koltrefjum fer sí lækkandi á heimsmarkaði bendir allt til þess að notkun koltrefja muni halda áfram að aukast töluvert í byggingariðnaðinum á komandi árum [1-3]. Lengi vel var stærsti ókostur koltrefja verð þeirra, sem var mun hærra en fyrir aðrar trefjategundir, svo sem fyrir stál-, gler-, plast- og basalttrefjar. Heimsverð koltrefja hefur hinsvegar farið lækkandi að undanfögnu (og kemur til með að lækka enn meira á komandi misserum), og er því tímabært að rannsaka notkun þeirra hérlendis.

Í sementsbundnum efnunum er notkun stuttra koltrefja vinsælust þar sem nota má þær sem íauka á mjög einfaldan hátt. Þessi viðbót leiðir af sér aukinn styrk og þá sérstaklega hvað beygjutogþol varðar, ásamt öðrum jákvæðum aflfræðilegum eiginleikum. Þessa jákvæðu eiginleika má rekja til þess að trefjarnar brúa örsmæðarsprungur sem finna má í allri steypu. Brúun að þessu tagi spornar gegn frekari sprungumyndun, sem gerist þegar örsmæðarsprungurnar verða fyrir álagi og vaxa, en örsmæðarsprungur eru eitt mest skráða vandamál steinsteypu og sementsbundinna efna í bæði fersku og hörðnuðu ástandi. Örsmæðarsprungur af þessu tagi finnast á fasaskilum sementsefju og fylliefna áður en álag hefur verið sett á þessi efni. Þegar steinsteypa verður fyrir umhverfisáhrifum og álagi, magnast vandamálið þegar örsmæðarsprungurnar vaxa í fjölda og stærð. Eftir því sem örsmæðarsprungum fjölgar innan sementsefjunnar, aukast líkur á samruna þeirra sem á endanum getur leitt til stórra sprungna og/eða skemmda í steinsteypunni [80, 81]. Þetta eðlislæga vandamál er hægt að fyrirbyggja með trefjaíblöndun í steinsteypu og önnur sementsbundin efni þar sem trefjarnar geta borið þunga yfir þessar örsmæðarsprungur (þ.e. brúað sprungurnar) eftir að efnið hefur harðnað. Aðal tilgangurinn með slíkri trefjaíblót er ekki að auka togþol þessara efna (þó trefjarnar geri það vissulega), heldur að hafa hemil á og hindra sprungumyndun og koma í veg fyrir stigmögnun og útbreiðslu á þeim vandamálum sem geta fylgt slíkum sprungum. Brúun örsmæðarsprungna með trefjaíblöndun getur einnig haft aðra jákvæða eiginleika fyrir steinsteypu sem fer eftir því við hvaða trefjategund er notast við í hvert skipti. Má þar helst nefna bættu aflfræðilega eiginleika og vinnanleika steinsteypu með því að seinka hörðunarferlinu og/eða koma í veg fyrir að örsmæðarsprungurnar dreifi sér og stækki [82-86].

Fjölbreytilegir eðliseiginleikar koltrefja þýða að notkunareiginleikar þeirra eru mjög miklir og þegar kemur að sementsbundnum efnunum, eru þessar trefjar því alls ekki takmarkaðar við brúun örsmæðarsprungna og til styrktaraukningar. Sem dæmi, eru kolefnisbundnar fjölliðustyrktarstangir (e. carbon fibre reinforced polymers (CFRP) bars), nú notaðar í síauknum mæli í heiminum, í stað steypustyrktarstáls [13, 22, 61, 62]. Mikill léttleiki stanganna og framúrskarandi viðnám þeirra gegn tæringu gera þær einkum hagkvæmar og eftirsóttar fyrir ýmsar sérhæfðar aðstæður á borð við neðansjársteypuvirki.



Kristallauppröðun koltrefja veldur því að koltrefjar leiða rafstraum. Þennan eiginleika má nýta sér til að hanna hágæða steinsteypu. Leiðni trefjanna er háð lögun þeirra og hvort trefjarnar eru heilar eða ekki. Með viðnámsmælingum má því segja til hvort trefjar í steypu hafa orðið fyrir hnjaski og því má segja til um heilbrigði steypuefjunnar. Þannig er hægt að meta hvort skemmdir hafa orðið á steypum einingum án þess að bora eða skaða eininguna á neinn hátt. Slík kerfi hafa mikið verið rannsökuð erlendis og lofar tæknin mjög góðu og bíður upp á nýjan möguleika til ástandsgreiningar byggingamannvirkja [3-5, 8-24].

Í næstu köflum verður farið nánar yfir þessa eiginleika koltrefja í sementsbundnum efnum og vitnað í erlendar rannsóknir sem gerðar hafa verið á þessu viðfangsefni.

4 Ástandsgreining (skemmdaskynjun/sjálfskynjun) koltrefja

Það eru margir þættir sem geta haft áhrif á uppbyggingu sementsbundina efna sem oft á tíðum eru gríðarlega mikilvægir fyrir öryggi steyptra mannvirkja. Þetta geta verið þættir á borð við; skemmdir vegna bæði fasts álags (e. static stress) og breytilegs álags (e. dynamic stress) og skemmdir vegna; frostálags, skriðs og/eða skemmdir vegna þurrkrýrnunar [9]. Meiriháttar skemmdir í steinsteypu, sem oftast leiða af sér stórar sjáanlegar sprungur, eru augljóslega frekar áhættusamar. Slíkar meiriháttar skemmdir er m.a. hægt að greina með; sjónrænu mati, vökvainnflæðismælingum (e. liquid penetrant inspection), hljóðmælingum (e. ultrasonic inspection) eða öðrum aðferðum. Samt sem áður, eru minniháttar skemmdir sem ekki fylgja sjáanlegar sprungur einnig áhættusamar þar sem þeim fylgja niðurbrot á byggingar- og örsmæðareiginleikum steinsteypu. Greining á minniháttar skemmdum sem ekki leiða af sér skaða á mannvirkjum sem verið er að rannsaka (e. non-destructive detection), er mun meira krefjandi verkefni heldur en greining á meiriháttar skemmdum á byggingarmannvirkjum [87]. Ein möguleg leið til þess er að nota rafviðnámsgreiningu, sem er mæliaðferð er ekki leiðir af sér skemmdir á mannvirkinu/byggingarefninu sem verið er að rannsaka [87, 88].

Einn mjög eftirtektarverður eiginleiki koltrefja er hæfileiki þeirra til að nema álagsspennu á áhrifaríkan hátt [10, 11, 17, 20, 89-96, 31] og/eða uppbyggingar- og örsmæðarskemmdir [9, 19, 88, 95, 96, 31, 32] sem koltrefjarnar verða fyrir, með rafviðnámsmælingum. Ástæðan fyrir þessu má rekja til þess að koltrefjar búa yfir ákveðnum eiginleika sem kalla mætti formbreytingarviðnám (e. piezoresistivity) á íslensku, sem þýðir að þegar koltrefjar brotna eða afmyndast á einhvern hátt, breytist rafviðnám trefjanna sem greina má með viðnámsmælingum. Hugtökin sjálfskynjun (e. self-sensing) og skemmdaskynjun (e. damage sensing) má almennt nota fyrir byggingarefni þegar þau eru notuð sem eigin heildstæðni-skynjarar og öll skynjarainleiðing eða viðhenging er óþörf. Þegar koltrefjar eru notaðar til þess að styrkja steyptrar einingar, er því hægt að fylgjast með streitu og álagi sem steypnan verður fyrir, þar sem að aflögun steypunnar mun einnig hafa áhrif á koltrefjarnar í samsetta efninu sem verið er að mæla (í þessu samhengi þá koltrefjastyrkt sementsbundin efni), sem leiðir til mælanlegs munar á viðnámi koltrefjanna. Jafnstraumsmælingar (e. direct current measurements) eru vinsælli nú til dags [9-11, 88, 95, 31, 97-99], heldur en AC riðstraumsmælingar (e. alternating current, AC measurements) [96, 100, 101], þar sem þær eru einfaldari í uppsetningu og framkvæmd, ásamt því að vera einnig meira rannsókuð mæliaðferð fyrir þetta viðfangsefni. Steinsteypa sem styrkt er á þennan hátt hefur gjarnan hlotið viðurnefnið “snjöll steypa” (e. “smart concrete”) [1, 9, 16, 17, 30, 88, 32, 97, 102-105].

Rafskynjunareiginleikar koltrefja eru tvennskona; þ.e. annars vegar búa koltrefjar yfir afturkræfum spennueiginleikum á rúmmálsrafviðnám (e. reversible effect of strain volume electrical resistivity) og hins vegar er viðnám koltrefja óafturkæft hvað varðar þann skaða sem þær geta orðið fyrir (e. irreversible effect of damage on the resistivity). Þessa tvenna eiginleika er aðeins hægt að aðgreina með viðnámsmælingum undir álagi og einnig þegar álagið er tekið af. Því meiri skaði sem koltrefjarnar verða fyrir, því meiri verða óafturkræfu áhrifin og þar að leiðandi verður viðnámsbreytingin meiri eftir að álagið er tekið af [106].

Breyting á grunnviðnámi er þess vegna vísbending um meiriháttar skemmd/skaða trefjanna [9, 88]. Rannsóknir á slíkum rafviðnámskemmdamælingum á koltrefjastyrktum sementsbundnum efnunum eru gjarnan rannsökuð með þrýstipols- og beygjutogþolsmælingum [88, 99]. Við þrýstiálag, minnkar viðnámið á afturkræfan hátt vegna þess að trefjarnar ganga meira inni sementsefjuna þar sem þær brúa sprungur (e. push-in of crack-bridging fibres) og því fylgir lækkun á viðnámi vegna aukins trefja/sementefju snertiflatar. Togspenna leiðir til aukins viðnáms, sem aftur er afturkræf, vegna þess að þar eru trefjarnar að ganga meira útúr sementsefjunni þar sem þær eru að brúa sprungur og því fylgir samhliða hækkun á snertiflatarviðnámi vegna minnkunar á trefja/sementefju snertifletinum. Sjálfskynjun koltrefja er einnig hægt að fá fram með beygjutogþolsmælingum sem fela í sér togálag (e. tension) á einni hlið sýnis og samtímis þrýstiálag á andstæðri hlið sýnisins, sem þýðir að nota þarf aðskilin raftengi fyrir togþols- og þrýstipolsyfirborð sýnisins [89]. Yfirborðsviðnámsmælingar eru þess vegna framkvæmdar (en ekki rúmmálsviðnámsmælingar eins og fyrir samsvarandi þrýstipolsmælingar fyrir koltrefjainnihaldandi sementsbundin efni) þegar beygjutogþolsmælingar eru notaðar til að rannsaka sjálfskynjun koltrefjasamsettra efna (e. carbon fiber composites) [103].

Mikilvægt er að greina á milli mismunandi tegunda skemmda á koltrefjastyrktum sementsbundnum efnunum og á milli þeirra aðferða sem notaðar eru til að greina þær. Skemmdir innan sementsbundinna efna eru til að mynda almennt rannsakaðar með rúmmálsviðnámsmælingum. Á meðan að yfirborðsnertiflatarskemmdir, eins og á milli steypustyrktarjárns og steinsteypu, og yfirborðsnertiflatarskemmdir á milli gamallar og nýrrar steypu o.s.frv., eru vaktaðar með snertiflatarviðnámsmælingum. Skemmdir á samskeytum steinsteypu og koltrefja-epoxí efju (þ.e. svo kallaður viðgerðarplástur), eru svo mældar með rúmmálsviðnámsmælingum á samsettu einingunni sem verið er að rannsaka [9].

Einnig hefur verið sýnt fram á að skynjunareiginleikar koltrefjastyrktrar steinsteypu aukist í viðurvist steypustyrktarstáls sem oftast en ekki er notað í steiptum mannvirkjum. Umfang skynjunaraukningarinnar er breytileg eftir lögum og uppsetningu steypustyrktarjárnsins, sem leiðir til þess að nauðsynlegt er að stilla og fínþússa sjálfskynjunarviðnámsmælingarferlið fyrir hverja breytilega steypustyrktarjárnsuppsetningu [103].

Skemmdaskynjunarmælingar bygginga, eða byggingar heildstæðnivöktunarmælingar (e. structural health monitoring), er mjög eftirsóknarvert viðfangsefni fyrir nútíma byggingariðnað. Fyrir utan það að augljósa að vera mjög gagnlegar mælingar með tilliti til almennra öryggisráðstafanna og að geta komið í veg fyrir óþarfa viðhalds- og slysakostnað, eru einnig fjölmargar fleiri ástæður fyrir því af hverju steinsteypa með slíka sjálfskynjunareiginleika er áhugaverð. Þar má nefna þætti á borð við að geta greint uppruna steypuskemmda byggingamannvirkja/eininga og að geta fundið út á hvaða tímapunkti ákveðin skemmd nái ákveðnu skemmdarstigi [9, 106].

Svo kallaður gauge-stuðull (e. gauge factor) er mikið notaður þegar unnið er með sjálfskynjunarefni/formbreytingarviðnáms samsett efni (e. piezoresistive composites) á borð

við samsett koltrefjaplastefni og koltrefjastyrkt sementsbundin efni. Gauge-stuðullinn er mælieining á hlutfallslegri breytingu sem verður á DC-jafnstraumi á einingarspennu. Þessi stuðull er af stærðargráðunni 100 fyrir kolefnisstyrkt sementsbundin efni [17-19, 92, 94, 96, 31, 103, 107], og getur farið allt upp í 700, á meðan að þessi stuðull er af stærðargráðunni 2 fyrir málm strekkklappa (e. metal strain gauges) [5]. Sement verður fyrir torleiðniáhrifum (e. dielectric effect) þegar því er komið fyrir í rafsviði. Jónirnar í sementsefjunni flæða sem viðbragð við rafsviðinu sem þær skynja í kringum sig, sem leiðir til rafskautunnar í efjunni. Þessi rafskautun er línulega háð rafviðnámi efjunnar sem leiðir að minni torleiðniáhrifum í koltrefjastyrktri sementsefju heldur en í hefðbundinni sementsefju [108].

Rakainnihald sementsefju hefur áhrif á jónaleiðnigetun efjunnar og hefur þ.a.l. áhrif á sjálfskynjunareiginleika koltrefjastyrktra sementsbundinna efna. En jafnvel fyrir öfgafyllsta tilfellið (mjög hátt rakastig og mjög lágt trefjainnihald), eru þau neikvæðu áhrif sem raki hefur á sjálfskynjunareiginleika trefjanna ekki skaðleg fyrir sjálfskynjunargetu koltrefjanna [16]. Gauge stuðullinn minnkar um a.m.k. 12% og breytanleiki stuðulsins sem fall af álagsstærð og álagssögu eykst. Hins vegar eykst rafleiðni efjunnar og hlutfall merkis og mælisuðs (e. signal to noise ratio) helst hátt. Samband eðlisviðnáms og álagsspennu heldur einnig áfram að vera línulegt. Út frá þessu má því áætla að hægt sé að nota koltrefjastyrkt sementsbundin efni fyrir sjálfskynjunarmælingar, án þess að taka þurfi tillit til rakainnihalds þess sements sem notast er við í hvert skipti [16].

Sjálfskynjunarmælingar á borð við þær sem talað hefur verið um hér fyrir ofan, hafa einnig verið mikið framkvæmdar og rannsakaðar fyrir koltrefjastyrkt plastefni (e. carbon fibre reinforced plastics: CFRP) [4, 5, 109-112] og önnur koltrefja-samsett efni.

4.1 Notkun samfelldra koltrefja til styrktaraukningar og fyrir skemmdaskynjun sementsbundinna efna

Árið 1999, rannsakaði Chung et al. [36] notkun samfelldra koltrefja bæði til styrktaraukningar og til skemmdaskynjunar sementsbundinna efna, með 2,6–7,4% rúmmálshlutfalli af samfelldum koltrefjum. Sjálfskynjunareiginleiki koltrefjanna var hér aftur forsendan fyrir að hægt var að framkvæma skemmdaskynjunarmælingar sementsbundnu efnanna. Yfirborðsraftengi voru notuð til að mæla rafviðnám í stefnu koltrefjanna í sementsefjunni [36].

Sjálfskynjun koltrefjanna var tveggja skrefa ferli. Við lága spennu var álags/spennu ferillinn (e. stress-strain curve) línulegur upp að 0,2% togspennu. Á því svæði var smávægileg viðnámsaukning talin mega rekja til koltrefjasementsefju samskeyta-niðurbrots, sem að hluta til var afturkræft ferli. Það var engin breyting á fjaðurstuðlinum á þessu svæði. Þrátt fyrir að engin breyting hafi verið á togþols-fjaðurstuðlinum þýðir ekki endilega að enginn skaði hafi orðið á sementsbundna koltrefjaefninu, þar sem að koltrefjasementsefju-niðurbrot er ákveðin

tegund af skemmd sem fylgir ekki alltaf lækkun á fjaðurstuðli. Þetta tiltekna niðurbrot er einkum mikilvægt þegar kemur að beygjutogþoli og þrýstipólsstyrk í stefnu koltrefjanna í efjunni, þannig þetta niðurbrot tengist á beinan hátt aflfræðilegum eiginleikum koltrefjastyrktra sementsbundinna efna.

Fyrir spennugildi yfir 0,2% varð skyndileg aukning á viðnámi jafnframt því að lækkun varð á togþolsstuðli samsetta efnisins. Þessa skyndilegu viðnámsbreytingu má rekja til meiriháttar brotskemmda á koltrefjunum (e. fibre breakage).

Sjálfskynjun þessara sementsbundnu efna gaf því í té sjálfskynjun á afturkræfum skemmdum við lág spennugildi (sem höfðu þó lága upplausn, sem er svipað því sem sást fyrir stuttar koltrefjar), jafnframt því að vara við verulegum skaða þegar koltrefjarnar byrja að gefa sig og brotna. Jafnvel þó að trefjalögunin hafi ekki verið eins og best var á kosið, náði togþolsstyrkurinn upp í 86 MPa, sem bendir til þess að koltrefjastyrkt sementsbundin efni á borð við þessi virðast vera virkilega eftirsóknarverð efni fyrir notkun í byggingariðnaðinum. Taka skal fram að eftir því sem rúmmálshlutfall trefjanna var aukið jókst sveigjanleiki, fjaðurstuðull og styrkur efnisins jafnframt í kjölfarið, sem eykur því möguleika á enn fjölbreyttara notagildi [36].

4.2 Rafleiðni koltrefja

Efniseiginleikar og efnafræðileg uppbygging koltrefja gerir þær einkar eftirsóknarverðar fyrir notkun í sementsbundnum efnum, í samanburði við aðrar trefjategundir. Af öllum þeirra efniseiginleikum eru það einna helst varmafræðilegir og rafefnafræðilegir eiginleikar þeirra sem gerir þær mest heillandi fyrir notkun í steinsteypu og öðrum sementsbundnum efnum. Það væri hægt að álykta að rafefnafræðilegir eiginleikar koltrefja væru líkari eiginleikum gler- og fjölliðutrefja/plasttrefja heldur en eiginleikum stáltrefja. Þetta er hins vegar ekki rétt þar sem að gler- og plasttrefjar búa ekki yfir rafleiðnieiginleikum eins og koltrefjar gera. Stáltrefjar eru einnig leiðandi, en hafa mun meira þvermál (~60 μm) en koltrefjar hafa (~15 μm), sem takmarkar notkunareiginleika stáltrefja í samanburði við koltrefjar sérstaklega hvað varðar álagsskynjun (e. strain sensing) og rafleiðni í steinsteypu og öðrum sementsbundnum efnum [1]. Stáltrefjar henta hins vegar betur í hitarafmagns-samsett efni (e. thermoelectric composites) vegna þess hversu háan rafeindapétteleika þær hafa, á meðan að koltrefjar hafa aðeins lágan holupétteleika (e. hole density) uppá að bjóða [1]. Þegar kemur að varmafræðilegri leiðni, eru koltrefjar mjög frábrugðnar stáltrefjum. Koltrefjaíbot í sementsbundin efni, veldur auknu loftinnihaldi [1, 2]. Fyrir rafleiðni er það ekki mikið vandamál þar sem að rafleiðni koltrefja er u.þ.b. átta sinnum meiri en rafleiðni hefðbundinnar sementsefju, sem leiðir til aukinnar leiðni efjunnar þrátt fyrir loftinnihaldið. Að auki, er varmafræðileg leiðni koltrefja aðeins um einni stærðargráðu meiri en varmafræðileg leiðni sementsefju. Þetta, ásamt aukningu á loftinnihaldi með auknu íbóti af koltrefjum í sementsbundin efni veldur því að varmafræðileg leiðni snar minnkar [34]. Þetta gerir það að verkum að hægt er að nota koltrefjar þegar útbúa þarf varmafræðilega einangrun [1].

Ástæðan fyrir því að koltrefjar leiða rafmagn er vegna mjög reglulegra kristalgrindarlaga sem byggja upp trefjarnar. Kolefnisatóm trefjanna tengjast innbyrðis á þrígirtan hátt í plani og mynda kolefnislög og gerir þetta tengjanetkerfi það að verkum að p-svigrúm eru hornrétt á planið sem skarast þannig innbyrðis og mynda óstaðbundið π -rafeindakerfi, þar sem rafeindir geta ferðast um eftir kolefnislögunum. Í raun hefur grafít lágliggjandi leiðniband (e. low lying conduction band) sem útskýrir rafleiðni eiginleika þess.

Þó nokkuð margar rannsóknir hafa leitt það í ljós að PAN- koltrefjar, sem samanstanda af graffíts-kristallögum með u.þ.b. 23° snúningi frá ás hverjar trefjar, hafa háa rafleiðni og þar að leiðandi lágt rafviðnám ($\sim 1500 \mu\Omega \text{ cm}$) áslægt eftir stefnu hverjar trefjar. Einnig var ályktað að PAN-koltrefjar hafi rafleiðni á borð við hálfleiðandi efni, þ.e. geta virkað sem hálfleiðarar (e. semiconducting materials) [113, 114].

4.2.1 Koltrefja leiðnivírar í sementsbundnum efnum og steinsteypu

Almennt séð telst steinsteypa ekki rafleiðandi efni sem takmarkar möguleika þess til þess að vera fjölhæft efni og takmarkast notkunareiginleikar þess því að mestu við að vera byggingarefni. Af þessari ástæðu, þarf að bæta íblöndunarefnum og í aukum við steypu og önnur sementsbundin efni til þess að öðlast þá rafeiginleika sem sóst er eftir í hvert skipti.

Uppi hafa verið hugmyndir um hvort ekki sé hægt að nota koltrefjar í steinsteypu og sementsbundin efni í hlutverki leiðnivíra (e. carbon fibre wiring in concrete), með því að koma þeim fyrir í steiptum einingum þannig trefjarnar geti spannað ákveðið krítískt svæði innan einingarinnar. Þannig væri hægt að nota koltrefjar til að greina skemmdir á steiptu einingunni, þar sem að skemmdir af þessu tagi myndu leiða til þess að koltrefjaleiðnivírin myndi rofna og þ.a.l. eyðileggja eiginleika vírsins til að geta borið rafstraum. Aðrar leiðnivírategundir, eins og kopar, myndu ekki geta uppfyllt þetta hlutverk þar sem að aflfræðilegir eiginleikar slíkra leiðnivíra (og sérstaklega lengdaraukning þeirra) myndu koma í veg fyrir að vírin myndi gefa sig og þannig nema skemmdir.

Í heimildarleit þessari tókst ekki að finna heimildir um sérstakar rannsóknir um koltrefjar sem hafa þann eina tilgang að vera merkisberar í steinsteypu, þó vitað sé til þess að verið sé að rannsaka og hanna slík kerfi erlendis. Samt sem áður fundust fjöldi heimilda um rannsóknir á borð við þær sem áður er búið að minnast á í þessari heimildarleit þar sem að sjálfskynjunareiginleikar koltrefjar eru notaðir til þess að útbúa steinsteypu og önnur sementsbundin efni, með skemmda- og sjálfskynjunar eiginleika. Oftar en ekki, eru koltrefjarnar samhliða notaðar til styrkingar á byggingarefninu í þessum rannsóknum.

5 Betrumbót á eiginleikum koltrefja

Koltrefjar er hægt að meðhöndla á ýmsa mismunandi vegu til þess að fá fram breytilega eiginleika trefjanna eða bæta eiginleika trefjanna fyrir mismunandi aðstæður. Í þessum kafla verður farið yfir mismunandi koltrefjameðhöndlunir og hvaða áhrif slíkar meðhöndlunir geta haft á steinsteypu og sementsbundin efni.

5.1 Yfirborðsmeðferð á koltrefjum í framleiðsluferlinu

Hægt er að skipta grunn koltrefjaframleiðsluferlinu í þrjá hluta. Fyrsti hlutinn er spunaferlið, þar sem undanfarinn er spunninn í trefjar. Í öðrum hluta eru trefjarnar stöðgaðar (e. stabilized) með efnahvörfum sem eiga sér stað þegar trefjarnar eru hitaðar upp í 200-300°C í súrefnisríku umhverfi. Efnahvörfin leiða af sér efnatengi milli súrefnis og trefjanna (oxunarefnahvörf) ásamt því að breyta efnatengjum kolefnisatómanna frá því að vera línuleg yfir í svo kallaða stigaefnatenginu (tenging milli fjölliðukeðja). Þessi hluti er oftast þekktur sem stöðgunarhluti eða oxunarhluti framleiðsluferlisins. Loka hlutinn er þekktur sem mettnarhlutinn þar sem trefjarnar eru hitaðar að 1000-3000°C í súrefnislausu umhverfi. Þetta veldur því að kolefnislausar eindir losna úr trefjunum og að kolefnisatómin sem eftir sitja kristallast. Þessir þétt tengdu kristallar eru áttaðir áslægt eftir trefjunum [6, 7].

Eftir mettnarhlutann er framleiðsluferlinu nokkurn veginn lokið. Hinsvegar eru flestar af þeim koltrefjum sem fáanlegar eru á markaðnum í dag ekki á þessu hráa formi. Eftir mettnarhluta framleiðslunnar fylgir oftast yfirborðsmeðhöndlun á trefjunum og að lokum svo límvatnsmeðhöndlun (e. sizing). Yfirborðs- og límvatnsmeðhöndlun gefur trefjunum mikið af þeim eiginleikum sem viðskiptavinir krefjast og eru því mikilvægur partur af framleiðsluferlinu. Þess vegna eru nákvæmar upplýsingar um þessar meðhöndlunir eignaréttur framleiðanda, því þetta aðgreinir mismunandi vörur á markaðinum. Það er því sjaldnast hægt að vita nákvæmlega hvernig trefjar eru meðhöndlaðar þegar verið er að kaupa þær.

Víxlverkunin milli koltrefja og sementsefju er mjög mikilvæg í notkun þeirra í sementsbundnum efnum og yfirborðsmeðhöndlun er framkvæmd til að bæta þessa tengingu (og þar af leiðandi trefja-efju skerstyrkinn), þar sem ómeðhöndlaðar trefjar bindast ekki vel við önnur samsett efni. Margar aðferðir eru notaðar, en almenna framkvæmdin snýst um að setja trefjarnar í raflausn sem inniheldur oxandi efni, t.d. saltpéturssýru. Þetta leiðir að ætingu og aukningu á yfirborðsgrófleika trefjanna, ásamt því að bæta virkum hópum á yfirborð trefjanna, til dæmis -COOH sýruhópnum. Þetta eykur virkt yfirborð koltrefjanna sem getur tekið þátt í tengingu við sementsefjuna [6, 7].

Venjulega fylgir yfirborðsmeðhöndluninni límvatnsmeðferð. Í grundvallaratriðum veitir límvatnsmeðferð trefjunum verndarhúð sem bætir vinnanleika trefjanna. Límvatnsmeðferðin er valin þannig að samræming styrktartrefjanna og efju kerfisins er sem best. Oftast er húðin byggð á epoxí þar sem koltrefjar eru oftast notaðar í epoxí efju. Í rauninni hafa



límvatnsmeðferðir tvennan tilgang; vörn trefjanna fyrir utanaðkomandi áhrifum og efju-samræmingu. Þessi húð er venjulega milli 0,5 – 5% af þyngd koltrefjanna [4, 6, 7].

Sambandið milli yfirborðsmeðhöndlunar, límvatnsmeðferðar og samsettu trefjaefjunnar er flókið. Hver þáttur getur haft samverkandi áhrif á hvern annan og því þarf að huga að samræmanleika. Þrátt fyrir það, er hefðbundið að tengja yfirborðmeðferðina við tengieiginleika trefjanna og límvatnsmeðferðina við vinnanleika. Sjónarmiðið er það, að ef allt er eins og best er á kosið, hafi límvatnsmeðferðin engin áhrif á bindistyrk milli trefja og efju og að í versta tilfelli þurfi að fjarlægja límvatnsyfirborðið til þess að ásættanlegur bindistyrkur eigi sér stað [115].

5.1.1 Límvatnsmeðferð og áhrif hennar á koltrefjanotkun í sementsbundinum efnum

Þar sem límvatnsmeðferð á koltrefjum í dag er oftast byggð á epoxí lími þarf að íhuga áhrif meðferðarinnar á sementsbundin efni. Slík epoxí húð er líklegast virk í samsettum fjölliðuefnum (þ.e. getur hvarfast við efju samseta efnisins), en er líklegast ekki mjög hvarfgjörn þegar hún er í sementsefju, sérstaklega þar sem sementsefja upplifir sjaldnast hátt hitastig.

Í dag er ekki til mikið af heimildum um áhrif epoxí límvatnsmeðferðar koltrefja á styrk bindingar á koltrefjum í sementsefju. Hinsvegar hafa rannsóknir á hvernig epoxí húðun bendinga hefur áhrif á steypu-bendinga tengistyrkinn verið framkvæmdar. Þessar rannsóknir leiddu í ljós að óvirka epoxí húðin minnkaði efnafræðilega bindingu og núningskrafta milli bendinga og steinsteypu efjunnar [116]. Tengjastyrkurinn var 10% til 50% lægri [117-119]. Þó að þetta staðfesti ekki að epoxí límvatnsmeðferð hafi neikvæð áhrif á koltrefjanotkun í steinsteypu, þá bendir það til að takmörkuð límvatnsmeðferð væri betri fyrir samloðun við sementsefjuna.

Annar möguleiki sem vert er að íhuga er að fjarlægja límvatnsyfirborðið ef að ekki er hægt að kaupa ómeðhöndlaðar koltrefjar. Með því að hita trefjarnar upp í nógu hátt hitastig brennur húðin og ójafna yfirborð trefjanna situr eftir [120]. Hinsvegar mun slík oxun líka hafa neikvæð áhrif á aðra yfirborðsmeðhöndlun og því þarf að fara varlega í slíkar aðgerðir.

5.2 Sérstök yfirborðsmeðhöndlun á koltrefjum fyrir sementsbundin efni

Betrumbót á tengieiginleikum trefja við efju í samsettum efnum er oft náð fram með yfirborðsmeðhöndlun trefjanna. Slík yfirborðsmeðhöndlun felur oftast í sér oxun á yfirborði trefjanna, þar sem virkir hópar sem innihalda súrefni eru myndaðir. Þar sem koltrefjar hafa hingað til mestmegnis verið notaðar í samsettum efnum í fjölliðuefju, hafa flestar aðferðir til yfirborðsmeðhöndlunar verið þróaðar fyrir slíka efju (þá sérstaklega epoxí efju). Nýlega hefur notkun á koltrefjum aukist í sementsefju, en þrátt fyrir það eru fáar yfirborðsmeðhöndlunir til

fyrir slíka notkun þó svo að binding trefjanna í sementsefju er töluvert veikari en í samsvarandi fjölliðukerfum.

Þær yfirborðsmeðhöndlunir sem þróaðar hafa verið fyrir koltrefjar til notkunar í sementsbundnum efnunum eru m.a. byggðar á meðhöndlun með; ósoni [92, 121, 122], sílani [123, 124], SiO₂ eindum [125], peroxíði (H₂O₂) [92], saltpéturssýru [92], ediksýru [92], heitri NaOH lausn [126], hitun [127] eða dikrómat meðhöndlun [92]. Staðlaðar yfirborðsmeðhöndlaðar trefjar eru á boðstólnum hjá sumum koltrefjaframleiðendum á meðan aðrir framleiðendur bjóða upp á slíka meðhöndlun aukalega, ef sérstaklega er um það beðið.

Þegar yfirborðsmeðhöndlun er framkvæmd með ósoni og sílani eykst bleytanleiki¹ (e. wettability) sem bætir tengjastyrk milli trefjanna og sementsefjunnar [92, 103]. Íblöndunarefni geta einnig aukið tengjastyrkinn. Notkun þeirra eru mun einfaldari en yfirborðsmeðhöndlun og besti árangur fyrir koltrefjasementsefju-tengingu hefur fengist með samverkun íblöndunarefna og yfirborðsmeðhöndlunar. Íblöndunarefni sem hafa verið notuð eru meðal annars; latex [121, 128], metýlsellulósi [121] og kísilryk [129]. Eftirfylgjandi undirkaflar innihalda frekari upplýsingar um valdar yfirborðsmeðhöndlunir.

5.2.1 Oxunar meðferð

Oxun á yfirborði koltrefja má ná fram með hitun, efnameðferð, forskautsmeðferð, eða rafgasmeðferð. Hitunina má framkvæma í lofti, súrefni (O₂) eða ósoni (O₃). Efnameðferðin snýst um meðhöndlun með sýru eða basa lausn eða meðhöndlun með peroxíði (H₂O₂). Óson meðhöndlun á trefjum, sem hefur oft verið talið árangursríkasta meðferðin, má framkvæma með því að þurrka fyrst trefjarnar í lofti í eina klukkustund og síðan koma þeim fyrir í O₃ gasi (0,6%, í O₂) í fimm mínútur við 160°C [92]. Sýnt hefur verið fram á að slík meðferð getur aukið töluvert tengjastyrkinn milli koltrefja og sementsefju ásamt því að bæta togþol, fjaðurstuðul og vinnanleika efnisins. Að auki hafa tilraunir sýnt að óson meðhöndlun hefur ekki áhrif á form, togþol eða rafviðnám trefjanna sjálfra. Þegar stuttar trefjar er um að ræða hefur verið sýnt fram á að dreifing trefjanna í sementsefju er betri eftir óson meðhöndlun og þurrkrýrnun var einnig lægri með óson meðhöndluðum trefjum [92, 121, 122].

5.2.2 Sílan meðferð

Í þessari heimildaleit fundust nokkrar heimildir um sílan meðferð á koltrefjum. Eitt afbrigði af sílan meðferð er notkun á tveim sílan afleiðum í 1:1 þyngdarhlutfalli, leystar upp í etýlacetati. Sílan afleiðunur eru H₂NCH₂CH₂NHCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃ og OCH₂CHCH₂OCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃, sem báðar hafa trimetýlsiloxí hópa á öðrum endanum

¹ Bleytanleiki lýsir tilhneigingu vökva til að haldast í snertingu við fast yfirborð vegna víxlverkunar milli sameinda efnana. Bleytustigið ákvarðast af kraftajafnvægi milli aðdráttar og fráhrindikrafta.

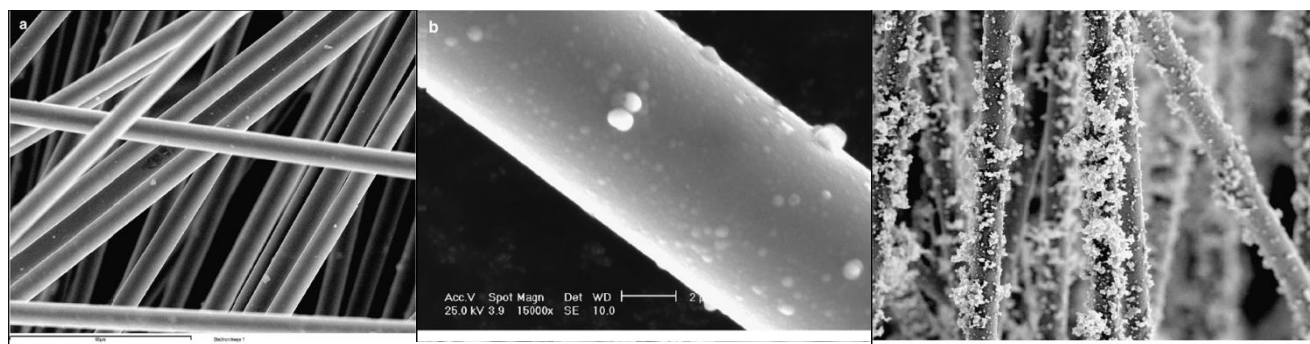
á keðjunum. Fyrri sameindin hefur amín hóp á hinum enda keðjunnar og sá seinni hefur epoxí hóp á endanum. Yfirborðsmeðhöndlunin er framkvæmd með því að dýfa koltrefjunum í lausn af sílan afleiðunum. Lausnin er síðan hituð upp í 75°C í eina klukkustund. Hvatinn fyrir meðferðina er amín hópurinn á fyrri keðjunni sem veldur það að epoxí hópurinn á seinni keðjunni bindist fyrri keðjunni. Trimetýlsiloxí endarnir bindast síðan virka alkóhól -OH hópnunum á yfirborði trefjanna. Eftir eina klukkustund er lausnin síuð og trefjarnar þrifnar með etýlacetati og síðan þurrkaðar. Lokaskref meðferðarinnar er hitun í ofni við 110°C í 12 klukkustundir [123, 124].

5.2.3 Díkrómat meðferð

Ein leið til að ná fram oxun á yfirborði trefjanna er díkrómat meðferð, þar sem trefjunum er dýft í díkrómat lausn ($K_2Cr_2O_7$, 30 wt%) og brennisteinsýru (H_2SO_4 , 40 wt%) við 60 °C í tvo tíma. Trefjarnar eru síðan síaðar frá og þrifnar með vatni og svo þurrkaðar við 110°C í sex klukkustundir [92].

5.2.4 Málmhúðun á koltrefjum

Málmhúðun á trefjum er möguleiki þegar ná þarf fram sérstökum eiginleikum sem hefðbundnar aðferðir geta ekki veitt. Til dæmis hefur verið sýnt fram á að koltrefjar, húðaðar með nikkeli hafa aukna rafleiðni og vörn gegn utanaðkomandi rafsegulbylgjum bæði í sements- og fjölliðuefju [130]. Á mynd 1 má sjá rafeindasmásjá (SEM) myndir af ómeðhöndluðum koltrefjum og nikkelhúðuðum koltrefjum.



Mynd 1: SEM myndir af; a) ómeðhöndluðum koltrefjum, b) nikkelhúðuðum koltrefjum (5 min) og c) nikkelhúðuðum koltrefjum (10 min) [131].

6 Flokkun koltrefja

Koltrefjum er venjulega skipt niður í flokka eftir mismunandi togþols-fjaðurstuðli (e. tensile modulus) trefjanna sem er mælieining á hversu mikinn togkraft þarf til að lengja trefjarnar. Koltrefjar með lágan togþols-fjaðurstuðul hafa stuðul undir 240 GPa, en koltrefjar eru flokkaðar í eftirfarandi flokka: „koltrefjar með hefðbundinn togþols-fjaðurstuðul“, „koltrefjar með millistigs togþols-fjaðurstuðul“, „koltrefjar með háan togþols-fjaðurstuðul“ og „koltrefjar með mjög háan togþols-fjaðurstuðul“. Koltrefjar sem flokkaðar eru sem „koltrefjar með mjög háan togþols-fjaðurstuðul“, hafa stuðul á bilinu 500-1000 GPa.

Stál hefur togþols-fjaðurstuðul af stærðargráðunni 200 GPa, þannig í samanburði við mismunandi togþols-fjaðurstuðulgildi koltrefja má sjá að sterkustu koltrefjarnar eru u.þ.b. fimm sinnum sterkari en stál. Grafít-trefjar sem framleiddar eru út frá jarðolíu biki (e. petroleum pitch) hafa gjarnan mjög háan togþols-fjaðurstuðul. Efnafræðileg uppbygging slíkra trefja minnir mikið á þrívíddar kristaluppbyggingu grafíts.

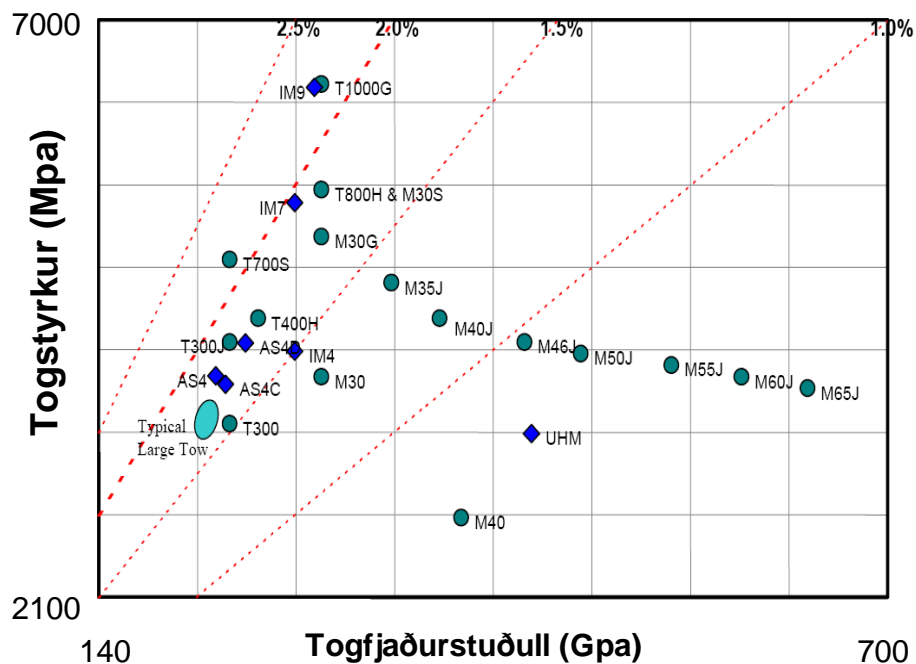
6.1 Fjaðurstuðull koltrefja

Koltrefjar eru flokkaðar sem línulegt efni sem ætti að fylgja lögmáli Hooke, þar sem að fjaðurstuðull efnisins er í grundvallaratriðum stöðugur fyrir breytileg spennugildi. Koltrefjar eru líka misátta efni (e. anisotropic materials), sem þýðir að fjaðurstuðull þeirra mun breytast eftir því í hvaða átt krafti er beitt á trefjarnar, á meðan að jafnátta efni (e. isotropic materials) hafa alltaf sömu aflfræðilega eiginleika í allar stefnur. Eftirtektarvert er að koltrefjar hafa mun hærri fjaðurstuðul (eru mun stífari) þegar krafti er beitt í stefnu trefjanna.

6.2 Lengdaraukning koltrefja

Þar sem að fjaðurstuðull koltrefja er stöðugur yfir stórt spennubil, er spennu/álags ferillinn nokkuð nálægt því að vera línulegur. Þetta þýðir að fyrir gefið styrkgildi, er koltrefjalenging í öfugu hlutfalli við fjaðurstuðul trefjanna. Með öðrum orðum, því stífari sem koltrefjarnar eru (þ.e. því hærri sem fjaðurstuðull trefjanna er), því minni er lengdaraukning (e. elongation) trefjanna þegar þær gefa sig og rofna.

Mynd 2 sýnir togþolsstyrk og togþols-fjaðurstuðulgildi nokkra þeirra koltrefjategunda sem til eru á markaðinum í dag. Sjá má að meirihluti trefjanna hafa lengdaraukningu á stærðargráðunni 1,5-2%. Þróun í koltrefjaiðnaðinum hefur orðið meir og meir á þann veginn að þróa trefjar með meiri lengdaraukningu (sjá efsta hluta grafsins til hægri).



Mynd 2: Togstyrkur og fjaðurstuðulsgildi fyrir nokkrar af þeim koltrefjategundum sem til eru á markaðinum í dag. Brotnu línurnar á grafinu/myndinni sýna hámarks lengdaraukningu trefjanna.

Hægt er að notast við mynd 2, til að reyna að velja hentugar koltrefjar fyrir hvert viðfangsefni. Til þess að ná fram sem bestum sjálfskynjunareiginleikum samsettra efna, er best að velja trefjar með svipaða aflfræðilega eiginleika og steinsteypan/sementsbundna efnið sem verið er að rannsaka hefur, þannig að trefjarnar fylgi hegðunarmynstri steypunnar. Það sama á við um þegar önnur samsett efni, á borð við fjölliðubundin efni, eru rannsökuð.

7 Kaup á koltrefjum

7.1 Þekktir koltrefjaframleiðendur

Hér fyrir neðan í töflu 2, má sjá lista af stærstu koltrefjaframleiðendum heims ásamt lista yfir framleiðsluafköst þeirra á árinu 2010. Upplýsingar þessar eru byggðar á aðgengilegum upplýsingum á vefslóðinni: <http://www.compositesworld.com/articles/the-making-of-carbon-fiber.aspx> í september 2013 [115].

Tafla 2: Stærstu koltrefjaframleiðendur heims og áætluð framleiðsluafköst þeirra á árinu 2010 [115].

Manufacturer	Small tow (metric tonnes)	Small tow (lb)	Large tow (metric tonnes)	Large tow (lb)
AKSA	1.800	4.000.000		
Cytec Industries	2.300	5.000.000		
Dalian Xingke carbon fibre	600	1.320.000		
Formosa Plastics	7.300	16.000.000		
Grafil Inc.	2.000	4.400.000		
Hexcel	7.300	16.000.000		
Kemrock	650	1.430.000		
Mitsubishi Rayon	6.150	13.530.000	2.750	6.060.000
SGL Carbon			6.500	14.300.00
Toho Tenax	13.500	29.620.000		
Toray Industries Inc.	17.900	39.440.000	300	660.000
Yingyou Group	220	484.000		
Zoltek Corp.			8.750	19.300.000
TOTAL	59.700	131.240.000	18.300	40.320.000

Eins og fram kom í kafla 2, hefur verið áætlað að stöðug aukning á framleiðslu, eftirspurn og notkun koltrefja muni halda áfram að eiga sér stað á komandi árum og gera flestir af starfandi koltrefjaframleiðendum í heiminum í dag ráð fyrir að stækka við sig á næstu árum, til að anna

markaðseftirspurn [6, 7]. Búist er við að heimsmarkaðseftirspurn fari upp í 70,000 tonn á árinu 2014 þar sem búist er við að eftirspurnin aukist yfir 12% á ári [27, 28].

Aðrir koltrefjarframleiðendur sem fundust í heimildaleit þessari, en eru ekki að finna í töflu 2 hér að ofan, eru Sika AG og Nippon Steel Composite Co.

7.2 Hömlur við pöntun og innkaup á koltrefjum

Innkaup á koltrefjum er flóknara ferli en fyrir flest önnur iðnaðarhráefni. Koltrefjar eru nefnilega flokkaðar sem hátækni framleiðsluvörur sem hægt er að nota við framleiðslu á hátækni vopnabúnaði. Pöntun og kaup á koltrefjum fylgja því sömu reglum og gilda fyrir hátækni búnað sem hægt er að nota til hernaðar. Þar af leiðandi geta koltrefjaframleiðendur ekki selt framleiðsluvörur sínar án þess að fá fullgilda staðfestingu hjá kaupanda um hver loka-leiðarenda trefjanna er, og verða þeir einnig að fá undirritaða staðfestingu á því í hvað trefjarnar verði notaðar. Koltrefjaframleiðendur þurfa því að meta hvern kúnna ítarlega áður en hægt er að ganga frá kaupum á trefjunum og þeir þurfa einnig að halda nákvæmt bókhald á hverjum kúnna og mögulegum kúnum. Ferlið er þess vegna augljóslega flóknara en fyrir aðrar trefjategundir eða iðnaðarhráefni, og framleiðendurnir munu ekki endilega meðhöndla allar fyrirspurnir sem berast á borð til þeirra.

Hér fyrir neðan má sjá almennt kaupferli hjá Toray Industries Inc. koltrefjaframleiðandanum sem dæmi um koltrefjakaupferli. Toray er hér notað sem dæmi þar sem Nýsköpunarmiðstöð Íslands hefur verið í sambandi við þá, á síðastliðnum árum varðandi kaup á ýmsum koltrefjategundum. Toray fer fram á eftirfarandi atriði verði uppfyllt af viðskiptavinum þeirra áður en þeir festa kaup á koltrefjum frá þeirra framleiðslu:

1. Opinbert undirritað skjal um fyrirtækið (sem festa ætlar kaup á trefjunum) og starfsemi þess.
2. Undirrituð yfirlýsing frá væntanlegum kaupanda fyrir hverja framleiðsluvöru sem pöntuð er, þar sem staðhæft er að varan og eftirlíking hennar og það sem hún verður notuð í, verði ekki notuð til þróunar eða framleiðslu á neinum vopnabúnaði og á það einnig við um kjarnorkuvopn, efnafræðileg vopn, flugskeyti, skotvopn og eldflaugar o.s.frv.
3. Undirrituð yfirlýsing frá væntanlegum kaupanda fyrir hverja framleiðsluvöru sem pöntuð er, þar sem staðhæft er að varan (koltrefjarnar), né eftirlíking hennar og það sem trefjarnar verða notaðar í, verði ekki seldar, afsalaðar eða endursendar. Ef hins vegar, vegna óhjákvæmilegra aðstæðna, kaupandi vilji/þurfi að selja, flytja eða afsala sér vörunum, þarf Toray að fá undirritað samþykki frá útflytjandanum eða seljanda.

8 Aðrar rannsóknir á koltrefjanotkun í sementsbundnum efnunum

8.1 Dreifing og trefjategundablöndun (e. hybridization) stuttra koltrefja

Taka þarf tillit til margra þátta þegar stuttum koltrefjum er blandað saman við steinsteypu og sementsbundin efni. Dreifing trefjanna innan sementsefjunnar og sementsefju-víxlverkun, gegna lykilhlutverki í framleiðslu á hágæða samsettum efnunum á borð við sementsbundin efni. Sem dæmi má nefna, er erfitt að ná jafnri trefjadreifingu þegar rúmmálshlutfall trefjanna er hátt, en á sama tíma er það gríðarlega mikilvægt til þess að hámarka þann ávinning sem hægt er að fá út úr trefjunum fyrir samsettu efnin [81, 132].

Árið 2005 rannsakaði Chung áhrif dreifingar stuttra trefja í sementsbundnum efnunum og rannsakaði einnig áhrif mismunandi húðunar og yfirborðsmeðhöndlunar til að auka afköst og þann ávinning sem hægt er að fá út úr trefjunum fyrir sementsefju sementsbundinna efna [30]. Niðurstaða rannsóknarinnar var að þegar rúmmálshlutfall trefjanna var fyrir neðan ákveðinn þröskuld (e. percolation threshold), þ.e. það rúmmálshlutfall sem þarf til að fá fram ákveðnum krítískum styrk af trefjunum í efjunni, var hægt að auka dreifingu trefjanna með íbóti af íblöndunarefnum. Þau íblöndunarefni sem stuðluðu að bestri dreifingu trefjanna voru; metýlsellulósa lausn, kísilryk, sílan og akrýl agnadreifing. Akrýl agnadreifing reyndist vera mun betri heldur er latex agnadreifing. Viðbót af kísilryki saman við metýlsellulósa lausn hefur einnig sannreynt sig sem mjög góð leið til þess að stuðla að góðri trefjadreifingu í sementsbundnum efnunum og öðrum samsettum efnunum á borð við trefjasamsett plastefni, í fjölda annarra rannsókna [12, 30, 103, 33, 133]. Einnig var sýnt fram á að rannsókn á dreifingu stuttra koltrefja með smásjá gaf ekki góða útkomu og þurfti því að beita öðrum aðferðum til að rannsaka trefjadreifinguna.

Með því að notast við nokkrar mismunandi koltrefjategundir og/eða mismunandi trefjategundablöndun (e. fiber hybridization) í samsett efni á borð við sementsbundin efni, er hægt að fá fram efniseiginleika-aukningu sem getur reynst miklu betri en ein stök trefjategund getur veitt. Slík trefjategundablöndun getur verið mjög gagnleg þar sem að tilvist einnar trefjategundar getur virkjað og auðveldað notkun á annarri trefjategund með öðrum efniseiginleikum, sem getur leitt af sér mun margbrotnari og háþróaðri verkfræðilega eiginleika [81, 85, 134]. Koltrefjar og stáltrefjar geta virkað mjög vel saman í sementsbundnum efnunum, og sýndi t.d. rannsókn á íblöndun stuttra koltrefja í stáltrefjastyrktar múr- og steypublöndur, að brotstyrkur fasaskilasvæðisins á milli stáltrefjanna og sementsefjunnar hafi aukist [1]. Rannsókn á slíkri trefjategundablöndun samfelldra koltrefja verður lýst nánar í næsta undirkafla.

8.1.1 Trefjablandaðar koltrefjafjölliðu-stangir (e. hybrid CFRP rods) í steinsteypu

Í dag eru trefjastyrkt fjölliðu samsett efni (e. fibre reinforced polymer (FRP) composites) til styrkingar steinsteypu víða til á markaðinum og þá oft á formi stanga sem hafa svipaða aflfræðilega eiginleika og bendistál. Slíkar fjölliðustangir hafa hátt hlutfall milli styrks og þyngdar og hafa hátt viðnám gegn efnafræðilegri tæringu. Samt sem áður eru samsett efni af þessum toga í eðli sínu stökk og eiga þess vegna hættu á skyndilegum bresti, sem þýðir að taka þarf tillit til alls konar öryggisþátta þegar þau eru notuð. Til þess að koma í veg fyrir þennan stökkleika og gera þessi efni minna brothætt, er einmitt hægt að notast við trefjategundablöndun. Með því að notast bæði við trefjar með háan fjaðurstuðul og trefjar sem hafa mikinn sveigjanleika, er hægt að fá fram svo kallaðan sýndar-sveigjanleika (e. pseudo-ductility) sem leiðir að sama álagsferli og stál gerir.

Sjálfskynjunareiginleika er einnig hægt að fá fram fyrir fjölliðu/plast samsett efni með koltrefjum. Með því að nota koltrefjastyrkt fjölliðu-samsett efni til styrkingar og bendingar steinsteypu, er hægt að fylgjast með álagsferli þegar straumur er sett á sýni, þar sem að afmyndun á steypusýnunum mun einnig afforma koltrefjastyrktu bendistöngina. Þetta leiðir til breytinga á viðnámi efnisins sem hægt er að mæla.

Með því að sameina trefjategundablöndun og notkun koltrefja er þannig hægt að stuðla að mjög áhrifaríkri styrktaraukningu sem einnig býður upp á ástandsskynjunar möguleika steinsteypunnar sem verið er að styrkja. Í næstu tveimur undirköflum verður fjallað um rannsóknir á tveimur mismunandi blönduðum koltrefja-fjölliðu stöngum (e. hybrid carbon fibre reinforced polymer (HCFRP) rods) [13, 22].

8.1.2 HCFRP stangir sem innihalda eina tegund af samfelldum koltrefjum

Árið 2001 rannsakaði Bakis [13] og rannsóknahópur hans, sjálfskynjunareiginleika trefjategundablandaðra fjölliðustanga í steinsteypu með sýndar-sveigjanleika eiginleika (e. self-monitoring, pseudo-ductile, hybrid FRP reinforcement rods) sem innihéldu eina tegund af samfelldum koltrefjum ásamt öðrum trefjategundum. Stangirnar, sem voru 11 mm að þvermáli, voru útbúnar í Pennsylvaníu ríkis Háskólanum í Bandaríkjunum og innihéldu mismunandi samsetningar af; E-glertrefjum, PVA trefjum, aramíðtrefjum og samfelldum koltrefjum. Tvær resíntegundir voru einnig notaðar, en það voru nánar tiltekið ómettuð polyester- og vinylesterresín. Trefjategundirnar höfðu breitt lengdaraukningarbíl (1,6-4,9%) til að fá fram sýndar-sveigjanleika. Samfelldu koltrefjarnar sem notaðar voru, höfðu minnstu lengdaraukninguna (1,6%) til þess að fá fram sem besta sjálfskynjunareiginleika hjá efninu. Sjálfskynjunareiginleikar stanganna voru síðan rannsakaðir með togþolsmælingum. Eins og búast mátti við var fyrsta brotið fyrir allar stangirnar með lengdaraukningu sem var sem næst lengdaraukningargildi koltrefjanna. Stangirnar höfðu togþolsgildi uppá 485 MPa til 706 MPa, sem er mun hærra en fyrir stál (~410 MPa). Fjaðurstuðulsgildin voru á milli 42,3 GPa og 57,2 GPa, miðað við 210 GPa fyrir stál. Næstum allar stangirnar sýndu burðargetueiginleika eftir

fyrsta brot sem benti til þess að sannarlega getur verið hægt að útbúa sýndar-sveigjanleika með trefjategundaíblöndun [13].

Viðnám stanganna jókst verulega sem viðbragð við fyrsta broti þeirra. Þar að leiðandi bjóða stangirnar uppá raffræðilega sönnun brots og geta því verið notaðar í skemmda- og ástandsgreiningu steinsteypu og steyptra eininga. Hins vegar, breyttist viðnámið ekki verulega mikið sem fall af álagi fyrir fyrsta brot stanganna, sem takmarkar skemmdaskynjunarnotkun stanganna, að einhverju leiti [13].

8.1.3 HCFRP stangir sem innihalda margar tegundir af samfelldum koltrefjum

Árið 2006 birti rannsóknarhópur Yang, rannsóknarniðurstöður sínar um sjálfskynjunareiginleika blandaðra CFRP stanga og sýndi fram á styrktaraukningareiginleika þeirra fyrir steinsteypu og sementsbundin efni. HCFRP stangirnar voru útbúnar með þremur tegundum af samfelldum bik-koltrefjum bundnum saman af epoxí (e. prepregs): C1, C5 og C8, ásamt aramíðtrefjum til þess að gefa hærri sveigjanleika. Koltrefjarnar höfðu mismunandi; fjaðurstuðulgildi, togþolsgildi og höfðu mismikla lengdaraukningu til þess að fá fram þá aflfræðilega eiginleika sem sóst var eftir til þess að koma í veg fyrir skyndilegt rof stanganna. Matrixan sem var notuð, var FR-E3P resín.

Spennu/álagsprófun sýndi að stangirnar sýndu svipaðan sýndar-sveigjanleika og stangirnar í kafla 8.1.2 gerðu. Álagsprófunin sýndi einnig fram á að stangirnar hafi framúrskarandi rafeiginleika og þ.a.l. mjög góða sjálfskynjunareiginleika. Þær koltrefjar í stöngunum sem höfðu hæðstu fjaðurstuðulgildin (C8) brotnuðu jafnt og þétt þegar spennuálagið hafði náð ákveðnu marki, sem greinilegur viðnámsgildismunur gaf til kynna. Viðnámið hækkaði svo verulega mikið þegar miðgildisfjaðurstuðuls koltrefjarnar C5 rofnuðu að hluta til. Viðnámið hækkaði svo enn meira byrjuðu svo koltrefjarnar með hæsta fjaðurstuðulgildið (C8, hástyrkleikatrefjarnar) byrjuðu að rofna. Það hafði einnig vel sjáanleg áhrif á rafviðnámið.

Dæmigert er að HCFRP samsett efni sem inniheldur eina tegund af koltrefjum sýni breytingu á rafviðnámi uppá minna en 1% áður en trefjarnar gefa sig, sem leiðir að sér litla skynjunarupplausn þegar að breitt spennuálagsbil er rannsakað. Í almennri steinsteypu, eiga rýrnun og skemmdir sér stað í nokkrum mismunandi stigum (vegna mismunandi skemmdaferla). Með því að hafa meira en eina tegund af virkum koltrefjum í kerfinu var hægt að bjóða upp á áhrifameiri ástands- og skemmdagreiningu en möguleg væri með einni koltrefjategund, þar sem að skrefaskipt rof trefjanna auðveldar skemmda- og gæðaeftirlit [22].

8.2 Útskipting koltrefja fyrir kinrok í fjölhæfum sementsefju samsettum efnum

Rafleiðandi agnir á borð við grafítduft hafa ekki reynst jafn árangursríkar og t.d. koltrefjar og stáltrefjar til að gefa sementsbundnum efnum rafleiðandi eiginleika, en hins vegar eru duftkennd efni mun ódýrari. Árið 2007 gerðu Wen et al. [41] rannsókn á því hvort kinrok (e. carbon blacks) væri vænlegt til að betrubæta sementsbundin efni, í samanburði við koltrefjar. Sýnt var fram á að hlutfallsútskipting (e. partial replacement) koltrefja fyrir kinrok, getur snar lækkað kostnað sementsbundinna efna (þar sem að lágur kostnaður er krítískur uppá hagnýtt notagildi fyrir steypuiðnaðinn) á meðan að vinnanleiki efnanna jókst einnig. Í rannsókninni kom einnig í ljós að sementsbundnu efnin viðhéldu rafsegulstruflunar skermunaráhrifum sínum (e. electromagnetic interference (EMI) shielding effectiveness) og rafleiðni eiginleikum sínum, upp að allt að 50% útskiptingu koltrefja fyrir kinrok. Útskiptingin olli þó hins vegar neikvæðum áhrifum á sjálfskynjunareiginleika sementsbundnu efnanna [41]. Kísilryk var einnig notað í rannsókninni (15% miðað við massa sements), þar sem það hefur áður verið sýnt fram á að auka og jafna dreifingu koltrefja í sementsbundnum efnum, ásamt því að tryggja einsleitni samsetta efnisins [30]. Koltrefjar voru mun áhrifameiri þegar kom að aukningu á DC leiðni efnisins og EMI skermunaráhrifum sementsbundnu efnanna en kinrok hafði þó einnig aukandi áhrif þar á [41]. Þegar koltrefjum var algjörlega skipt út fyrir kinrok í sementsbundnum efnum, minnkuðu hins vegar; EMI skermunaráhrifin, rafleiðnin, sjálfskynjunareiginleikar og þrýstistuðull sementsbundnu efnanna á meðan að þrýstistyrkur efnisins hélst sá sami og þrýstiálagið við brot jókst. Wen et al. komust einnig að því að þegar þessu var snúið við, þ.e. þegar koltrefjum var bætt í sementsbundin efni sem innihéldu kinrok, minnkaði þrýstistyrkur, álagsspenna við brot og eðlismassi efnanna [41]. Xiao et al. komust einnig að svipaðri niðurstöðu í grein sem þeir birtu árið 2010 þar sem þeir sýndu einnig fram á að kinrok í sementsbundnum efnum gefur lágan gauge stuðul [42].

8.3 Samanburður á undir-mikrón-þvermáls koltrefjungum og koltrefjum í sementsbundnum efnum

Árið 2001 gerði Chung [39] samanburðarrannsókn á undir-mikrón-þvermáls koltrefjungum (e. submicron-diameter carbon filaments) og hefðbundnum koltrefjum, í ritrýndri yfirlitsgrein um þessar tvær trefjategundir í samsettum efnum (þ.e. í þessu tilfelli bæði fyrir sementsbundin efni og fyrir fjölliðu/plastbundin efni). Eins og áður hefur verið minnst á, innihalda létt fjölliðu/plastbundin efni nú í síauknum mæli koltrefjar unnar með hitasundrun (e. pyrolysis) biks sem fylliefni [135-137]. Koltrefjungar (e. carbon filaments) eru mun sjaldgæfari örsmæðar útgáfa af koltrefjum, sem eru útbúin með hvötuðum efnahvörfum kolefnisríkra gastegunda (e. carbonaceous gases) við 500–700°C [138, 139]. Koltrefjungar eru aðeins til á ósamfelldu formi og hafa venjulega holótt göng að innanverðu eftir ás sínum. Hefðbundnar koltrefjar, fyrirfinnast bæði sem samfelldar og ósamfelldar trefjar og innihalda ekki holótt göng af þessu tagi.

Ein tegund koltrefjunga, sem er algengasta tegundin á Bandaríkjamarkaði, eru svo kallaðir fiskibeinakoltrefjungar (e. fishbone-like carbon filaments) sem draga nafn sitt af örsmæðar uppbyggingu sinni. Þessi tegund koltrefjunga hafa kolefnislög sín þvert á ás trefjanna, á meðan að kolefnislög hefðbundinna koltrefja liggja almennt í stefnubundna átt eftir trefjaásnum. Annað algengt form koltrefjunga hefur kolefnislög sín í stefnu sem minnir á „tréhring“ (e. tree ring). Út frá þessum dæmum, má sjá að koltrefjar og koltrefjungar eru frábrugðnir hvor öðrum þegar kemur að örsmæðarbyggingu kolefniskerfa þar sem að örsmæðarbyggingin er háð framleiðsluáðferð trefjanna [39].

Koltrefjungar eru einnig frábrugðnir örsmæðaruppbyggingu svo kallaðra kolröra, sem verður fjallað nánar um í næsta undirkafla, er hafa sammiðja sívalningslögun (e. concentric cylinder orientation) kolefnislaga sinna eftir ás kolrörsins. Jafnvel þó kolrör búi yfir holóttum göngum að innanverðu líkt og koltrefjungar gera, hafa þau þvermál á nm skala sem er minni en koltrefjungar hafa og kolrör eru einnig framleidd með hvataðri kristallaræktun, ásamt öðrum aðferðum. Koltrefjungar svipa einnig til gufuræktaðra trefja (e. vapour grown carbon fibres (VGCF)), jafnvel þó að þvermál VGCF trefja sé jafnan stærra en þvermál koltrefjunga og er stundum það sama eða svipað því þvermáli sem hefðbundnar koltrefjar hafa. VGCF trefjar eru almennt framleiddar með hitasundrun kolefnisríkra gastegunda/gasa við 950–1100°C með þeim tilgangi að trefjarnar vaxi á yfirborði undir-mikrón-þvermáls koltrefjunganna [84, 140-144]. Mat á ágæti koltrefjunga er mjög gagnlegt, þar sem að koltrefjar eru næstum eingöngu notaðir í samsett efni. Yfirlitsgrein Chung gefur gott yfirlitt á samanburði rafsegulfræðilegra, raffræðilegra og aflfræðilegra eiginleika bæði steypu, og sements- og fjölliðubundinna efna er innihalda koltrefjar og koltrefjunga [39].

Höfundur greinarinnar kemst að þeirri niðurstöðu að koltrefjar sem eru $\geq 400 \mu\text{m}$ að lengd, séu betri en koltrefjungar þegar þessi efni eru notuð sem fylliefni í fjölliðubundnum efnum þegar kemur að DC rafleiðnimælingum (þ.e. m.t.t. sjálfsskynjunareiginleika) og einnig m.t.t. aflfræðilegra skilvirkni bæði fjölliðu- og sementsbundinna efna. Samt sem áður, reyndust 0,1 mm þvermáls koltrefjungarnir sem útbúnir voru með hvataðri kristallaræktun, betri en koltrefjar þegar það kom að EMI skermun, rafsegulfræðilegri speglun og rafleiðni í þessum samsettu efnum. Þessir eiginleikar verða jafnvel enn meira áberandi þegar koltrefjungarnir eru húðaðir með nikkeli. Rafafllfræðilegir eiginleikar koltrefjunga (þ.e. línuleiki og endurtekningarleiki sjálfsskynjunaráhrifanna), reyndust verri en fyrir koltrefjar í sementsbundnum efnum, en voru hins vegar betri í fjölliðubundnum efnum miðað við koltrefjar [39].

8.4 Notkun kolröra í sementsbundnum efnum

Eins og fram hefur komið eru nanóskala kolrör (carbon nanotubes) ein af fjölmörgum fjölgervingum kolefnis, en kolrör eru líka ákveðin tegund svo kallaðra nanóvíra eða nanóþráða. Kolrör eru sívalningsrör byggð eru upp af einu grafítlagi og hafa holótt göng að innanverðu líkt og koltrefjungar hafa. Kolrör geta verið allt frá mjög mjóum atómkeðjum upp í þræði/rör með þvermál mælt í hundruðum nanómetra og geta kolrör einnig orðið mjög löng eða jafnvel 1000 sinnum lengri en þvermál þeirra. Kolrör hafa þvermál á nm skala sem er minna en þvermál koltrefjunga, og geta kolrör verið útbúin með hvataðri kristallaræktun eins og koltrefjungar, en þeir geta einnig orðið til í sóti á yfirborði kolefnisrafskauta eða með öðrum aðferðum [23, 60, 145-147].

Sýnt hefur verið fram á að sprungumyndun í sementbundnum efnum byrjar á nanóskala, þar sem að hefðbundnar trefjar og styrkingarefni eru ekki árangursrík. Innleiðing nanóskala trefja og rannsóknir þeirra á síðustu árum hefur opnað nýjan vettvang nanóstærðar styrkingarefna sem geta hindrað bæði myndun og útbreiðslu á nanósprungum eins og mikið hefur verið sýnt fram á undanförunum árum fyrir nanóskala kolrör í stað stuttra koltrefja í sementsbundnum efnum [8, 14, 15, 23, 44-59]. Kolrör í sementsefju bjóða nefnilega líka uppá sjálfskynjunareiginleika með auknu viðnámi við togspennu [58] og minnkandi viðnámi við þrýstispennu [14, 23, 47, 59]. Þessi tilhneiging er í samræmi við það sem þekkt er fyrir sementsefju sem inniheldur stuttar koltrefjar. Sýnt hefur einnig verið fram á að þegar samblanda af stuttum koltrefjum og kolrörum eru notuð í sementsbundin efni, magnist sjálfskynjunareiginleikar efnanna miðað við að notast bara við kolrör [15]. Eins og staðan er í dag eru kolrör þó heldur dýrari en koltrefjar eru, sem er ókostur fyrir steinsteypuíðnaðinn.

9 Samantekt

Þeir eftirtektarverðu eiginleikar koltrefja sem hér hefur verið lýst, skara langt fram úr eiginleikum annarra trefja og er því ekki að undra að notast sé við koltrefjar í sumum af vönduðustu hátækni mannvirkjum og faratækjum í heiminum í dag (s.s. þotur, geimflaugar, kappakstursbíla og skýjakljúfa). Framúrskarandi eiginleikar koltrefjanna gera það að verkum að notkun þeirra í mannvirkjagerð, sem og notkun þeirra til viðhalds og endurbóta byggingamannvirkja, stuðlar að mjög endingargóðum og jarðskjálftaþolnum byggingum sem einnig bjóða upp á heildstæðnivöktunarmælingar, eins og sýnt hefur verið fram á í fjölmörgum erlendum rannsóknum og vísindaritum.

Markmiðið með heimildaleit þessari, var að afla ritrýndra heimilda um notkun koltrefja í sementsbundnum og að kanna möguleikann á því að nota koltrefjar til að styrkja og bæta gæði steinsteypra mannvirkja hérlendis. Fyrirhugað er því, í framhaldi af heimildarleit þessari, að koltrefjaþætt sementsbundin efni verði þróuð og útbúin, og flotfræðilegir og aflfræðilegir eiginleikar þeirra verði rannsakaðir. Tilgangurinn verður þá m.a. að sýna fram á að brotorka sementsbundinna efna aukist talsvert með notkun koltrefja, ef miðað er við brotorku í hefðbundnum trefjalausum efnum eða efnum sem nota annarskonar trefjar, og verður formbreytingarviðnám þeirra rannsakað. Þetta verður t.d. sérstaklega mikilvægt fyrir mannvirki á jarðskjálfta- og öðrum náttúruhamfarasvæðum og fyrir mannvirki sem þurfa að bera mjög mikinn þunga. Því verða viðnámsmælingar framkvæmdar á einingum, sem innihalda koltrefjar, á meðan álag er sett á þær í brotþolspressu. Auk þess er markmiðið að geta sýnt fram á að notkun á koltrefjum minnki verulega rýrnun og sprungumyndun. En rýrnun ásamt ófullnægjandi eftirmeðhöndlun steypu er meginorsök sprungumyndunar í steiptum mannvirkjum hérlendis.

Þekking á trefjastyrkingu á íslenskum sementsbundnum efnum er mjög mikilvæg, þar sem trefjastyrking mun færast í aukana á næstu árum. Koltrefjar eru með þeim vinsælustu hátækniefnum í heiminum í dag og því er nauðsynlegt fyrir Íslendinga að búa yfir vitneskju hvað þetta varðar. Þessar rannsóknir eru sérstaklega nytsamlegar þar sem fyrirhugað hefur verið að setja á laggirnar koltrefjaverksmiðju á Norðurlandi og þar með yrði aðgengi að koltrefjum á Íslandi greiðara. Verkefni þetta mun einnig leggja grunn að þróun á hátækni einingum með innbyggðum ástandsgreiningarmöguleika. Ef vel tekst til gæti slík ástandsgreining komið til með að vera mjög gangleg til að meta tjón af völdum náttúruhamfara (s.s. jarðskjálfta, skriðufalla, snjóflóða, vatnsflóða og ofsaveðurs) sem og tjón af völdum almennra skemmda.

10 Heimildir

- [1] D. D. L. Chung. Cement reinforced with short carbon fibers: a multifunctional material. *Composites Part B-Engineering*, 31: 511–526, 2000.
- [2] D. D. L. Chung. Cement-matrix composites for smart structures. *Smart Materials & Structures*, 9: 389–401, 2000.
- [3] S. F. Huang, D. Y. Xu, C. Jun, R. H. Xu, L. C. Lu, and C. Xin. Smart properties of carbon fiber reinforced cement-based composites. *Journal of Composite Materials*, 41: 125–131, 2007.
- [4] D. D. L. Chung. *Composite materials: science and applications*. Springer, 2010.
- [5] D. D. L. Chung. Carbon materials for structural self-sensing, electromagnetic shielding and thermal interfacing. *Carbon*, 50 (9): 3342–3353, 2012.
- [6] X. Huang. Fabrication and properties of carbon fibers. *Materials*, 2 (4): 2369–2403, 2009.
- [7] S. Chand. Review carbon fibers for composites. *Journal of Materials Science*, 35 (6): 1303–1313, 2000.
- [8] F. Azhari and N. Banthia. Cement-based sensors with carbon fibers and carbon nanotubes for piezoresistive sensing. *Cement and Concrete Composites*, 34 (7): 866–873, 2012.
- [9] D. D. L. Chung. Damage in cement-based materials, studied by electrical resistance measurement. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 42 (1): 1–40, 2003.
- [10] D. D. L. Chung. Electrical conduction behavior of cement-matrix composites. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 11: 194–204, 2002.
- [11] D. D. L. Chung. Piezoresistive cement-based materials for strain sensing. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 13: 599–609, 2002.
- [12] D. D. L. Chung. Review: Improving cement-based materials by using silica fume. *Journal of Materials Science*, 37: 673–682, 2002.
- [13] C. E. Bakis, A. Nanni, J. A. Terosky, and S. W. Koehler. Self-monitoring, pseudo-ductile, hybrid frp reinforcement rods for concrete applications. *Composites Science and Technology*, 61: 815–823, 2001.
- [14] B. Han, X. Yu, E. Kwon, and J. Ou. Piezoresistive multi-walled carbon nanotubes filled cement-based composites. *Sensor Letters*, 8 (2): 344–348, 2010.
- [15] J. L. Luo, Z. D. Duan, T. J. Zhao, and Q. Y. Li. Hybrid effect of carbon fiber on piezoresistivity of carbon nanotube cement-based composite. *Advanced Materials Research*, 143: 639–643, 2011.
- [16] S. Wen and D. D. L. Chung. Effect of moisture on piezoresistivity of carbon fiber-reinforced cement paste. *Aci Materials Journal*, 105: 274–280, 2008.
- [17] S. Wen and D. D. L. Chung. Strain-sensing characteristics of carbon fiber-reinforced cement. *Aci Materials Journal*, 102: 244–248, 2005.
- [18] S. H. Wen and D. D. L. Chung. Piezoresistivity-based strain sensing in carbon fiber-reinforced cement. *Aci Materials Journal*, 104: 171–179, 2007.
- [19] S. H. Wen and D. D. L. Chung. Effects of strain and damage on strain-sensing ability of carbon fiber cement. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 18: 355–360, 2006.

- [20] S. H. Wen and D. D. L. Chung. A comparative study of steel- and carbon-fibre cement as piezoresistive strain sensors. *Advances in Cement Research*, 15: 119–128, 2003.
- [21] S. H. Wen and D. D. L. Chung. Piezoresistivity in continuous carbon fiber cement-matrix composite. *Cement and Concrete Research*, 29: 445–449, 1999.
- [22] C. Q. Yang, Z. S. Wu, and L. P. Ye. Self-diagnosis of hybrid cfrp rods and as-strengthened concrete structures. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 17: 609–618, 2006.
- [23] X. Yu and E. Kwon. A carbon nanotube/cement composite with piezoresistive properties. *Smart Materials and Structures*, 18 (5): 055010, 2009.
- [24] J. Ou and B. Han. Piezoresistive cement-based strain sensors and self-sensing concrete components. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 20 (3): 329–336, 2009.
- [25] G. Marsh. Reclaiming value from post-use carbon composite. *Reinforced Plastics*, 52 (7): 36–39, 2008.
- [26] J Sloan. Carbon fiber 2007 looks forward with optimism. *HIGH PERFORMANCE COMPOSITES*, 16 (1): 26, 2008.
- [27] S. Pimenta and S. T. Pinho. Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook. *Waste management*, 31 (2): 378–392, 2011.
- [28] A Roberts. The carbon fibre industry worldwide 2008–2014. *Tony Roberts, ISBN, 1871677599*, 2009.
- [29] R. Barhum and V. Mechtcherine. Effect of short, dispersed glass and carbon fibres on the behaviour of textile-reinforced concrete under tensile loading. *Engineering Fracture Mechanics*, 92: 56–71, 2012.
- [30] D. D. L. Chung. Dispersion of short fibers in cement. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 17: 379–383, 2005.
- [31] W. Yao, B. Chen, and K. Wu. Smart behavior of carbon fiber reinforced cement-based composite. *Journal of Materials Science & Technology*, 19: 239–242, 2003.
- [32] X. L. Fu and D. D. L. Chung. Self-monitoring of fatigue damage in carbon fiber reinforced cement. *Cement and Concrete Research*, 26: 15–20, 1996.
- [33] J. Y. Cao and D. D. L. Chung. Carbon fiber reinforced cement mortar improved by using acrylic dispersion as an admixture. *Cement and Concrete Research*, 31: 1633–1637, 2001.
- [34] X. L. Fu and D. D. L. Chung. Effect of admixtures on thermal and thermomechanical behavior of cement paste. *Aci Materials Journal*, 96: 455–461, 1999.
- [35] J. Kaufmann and D. Hesselbarth. High performance composites in spun-cast elements. *Cement & Concrete Composites*, 29: 713–722, 2007.
- [36] P. W. Chen and D. D. L. Chung. A comparative study of concretes reinforced with carbon, polyethylene, and steel fibers and their improvement by latex addition. *Aci Materials Journal*, 93: 129–133, 1996.
- [37] C. M. Huang, D. Zhu, X. D. Cong, W. M. Kriven, R. R. Loh, and J. Z. Huang. Carbon-coated-glass-fiber-reinforced cement composites .1. fiber pushout and interfacial properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 80: 2326–2332, 1997.

- [38] T. J. Kim and C. K. Park. Flexural and tensile strength developments of various shape carbon fiber-reinforced lightweight cementitious composites. *Cement and Concrete Research*, 28: 955–960, 1998.
- [39] D. D. L. Chung. Comparison of submicron-diameter carbon filaments and conventional carbon fibers as fillers in composite materials. *Carbon*, 39: 1119–1125, 2001.
- [40] X. L. Fu and D. D. L. Chung. Submicron carbon filament cement-matrix composites for electromagnetic interference shielding. *Cement and Concrete Research*, 26: 1467–1472, 1996.
- [41] S. H. Wen and D. D. L. Chung. Partial replacement of carbon fiber by carbon black in multifunctional cement-matrix composites. *Carbon*, 45: 505–513, 2007.
- [42] H. Xiao, H. Li, and J. Ou. Modeling of piezoresistivity of carbon black filled cement-based composites under multi-axial strain. *Sensors and Actuators A: Physical*, 160 (1): 87–93, 2010.
- [43] Y.-M. Gao, H.-S. Shim, R. H. Hurt, E. M. Suuberg, and N. Y. C. Yang. Effects of carbon on air entrainment in fly ash concrete: The role of soot and carbon black. *Energy & Fuels*, 11 (2): 457–462, 1997.
- [44] B. M. Tyson, R. K. Abu Al-Rub, A. Yazdanbakhsh, and Z. Grasley. Carbon nanotubes and carbon nanofibers for enhancing the mechanical properties of nanocomposite cementitious materials. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 23 (7): 1028–1035, 2011.
- [45] F. Cota, T. H. Panzera, M. A. Schiavon, A. L. Christoforo, P. H. R. Borges, C. Bowen, and F. Scarpa. Full factorial design analysis of carbon nanotube polymer-cement composites. *Materials Research*, 15 (4): 573–580, 2012.
- [46] B. Han, Z. Yang, X. Shi, and X. Yu. Transport properties of carbon-nanotube/cement composites. *Journal of materials engineering and performance*, 22 (1): 184–189, 2013.
- [47] B. Han, X. Yu, and E. Kwon. A self-sensing carbon nanotube/cement composite for traffic monitoring. *Nanotechnology*, 20 (44): 445501, 2009.
- [48] Z. S. Metaxa, M. S. Konsta-Gdoutos, and S. P. Shah. Carbon nanofiber cementitious composites: Effect of debulking procedure on dispersion and reinforcing efficiency. *Cement and Concrete Composites*, 2012.
- [49] Z. S. Metaxa, J.-W. T. Seo, M. S. Konsta-Gdoutos, M. C. Hersam, and S. P. Shah. Highly concentrated carbon nanotube admixture for nano-fiber reinforced cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*, 34 (5): 612–617, 2012.
- [50] Z. S. Metaxa, M. S. Konsta-Gdoutos, and S. P. Shah. Carbon nanofiber-reinforced cement-based materials. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 2142 (1): 114–118, 2010.
- [51] M. S. Konsta-Gdoutos, Z. S. Metaxa, and S. P. Shah. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. *Cement and Concrete Research*, 40 (7): 1052–1059, 2010.
- [52] A. L. Materazzi, F. Ubertini, and A. Dâ Alessandro. Carbon nanotube cement-based transducers for dynamic sensing of strain. *Cement and Concrete Composites*, 37: 2–11, 2013.
- [53] J. M. Makar, J. Margeson, and J. Luh. Carbon nanotube/cement composites—early results and potential applications. In *Proceedings of the 3rd International Conference on*

Construction Materials: Performance, Innovations and Structural Implications, Vancouver, Canada, pages 1–10, 2005.

- [54] I. W. Nam, H. K. Kim, and H. K. Lee. Influence of silica fume additions on electromagnetic interference shielding effectiveness of multi-walled carbon nanotube/cement composites. *Construction and Building Materials*, 30: 480–487, 2012.
- [55] A. P. Singh, B. K. Gupta, M. Mishra, A. Chandra, R. B. Mathur, and S. K. Dhawan. Multiwalled carbon nanotube/cement composites with exceptional electromagnetic interference shielding properties. *Carbon*, 2013.
- [56] B. Wang, Z. Guo, Y. Han, and T. Zhang. Electromagnetic wave absorbing properties of multi-walled carbon nanotube/cement composites. *Construction and Building Materials*, 46: 98–103, 2013.
- [57] X. Yu and E. Kwon. Carbon nanotube based self-sensing concrete for pavement structural health monitoring. *Final report for the US Federal Highway Administration*, 2012.
- [58] M. Saafi. Wireless and embedded carbon nanotube networks for damage detection in concrete structures. *Nanotechnology*, 20 (39): 395502, 2009.
- [59] G. Y. Li, P. M. Wang, and X. Zhao. Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites. *Cement and Concrete Composites*, 29 (5): 377–382, 2007.
- [60] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, and A. J. Hart. Carbon nanotubes: present and future commercial applications. *Science*, 339 (6119): 535–539, 2013.
- [61] L. J. Malvar, J. V. Cox, and K. B. Cochran. Bond between carbon fiber reinforced polymer bars and concrete. i: Experimental study. *Journal of composites for construction*, 7 (2): 154–163, 2003.
- [62] F. Sayed Ahmad, G. Foret, and R. Le Roy. Bond between carbon fibre-reinforced polymer (cfrp) bars and ultra high performance fibre reinforced concrete (uhpfrc): Experimental study. *Construction and Building Materials*, 25 (2): 479–485, 2011.
- [63] Y. Xiao and H. Wu. Compressive behavior of concrete confined by carbon fiber composite jackets. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 12 (2): 139–146, 2000.
- [64] T. Turgay, Z. Polat, H. O. Koksall, B. Doran, and C. Karakoc. Compressive behavior of large-scale square reinforced concrete columns confined with carbon fiber reinforced polymer jackets. *Materials & Design*, 31 (1): 357–364, 2010.
- [65] F. Seible, M. J. N. Priestley, and D. Innamorato. Earthquake retrofit of bridge columns with continuous carbon fiber jackets. volume 2. design guidelines. 1995.
- [66] F. Seible, M. J. N. Priestley, G. A. Hegemier, and D. Innamorato. Seismic retrofit of rc columns with continuous carbon fiber jackets. *Journal of Composites for Construction*, 1 (2): 52–62, 1997.
- [67] R. Sause, K. A. Harries, S. L. Walkup, S. Pessiki, and J. M. Ricles. Flexural behavior of concrete columns retrofitted with carbon fiber-reinforced polymer jackets. *ACI Structural Journal*, 101 (5), 2004.
- [68] B. K. Purba and A. A. Mufti. Investigation of the behavior of circular concrete columns reinforced with carbon fiber reinforced polymer (cfrp) jackets. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 26 (5): 590–596, 1999.

- [69] D. A. Bournas and T. C. Triantafillou. Bond strength of lap-spliced bars in concrete confined with composite jackets. *Journal of Composites for Construction*, 15 (2): 156–167, 2011.
- [70] C. G. Bailey and M. Yaqub. Seismic strengthening of shear critical post-heated circular concrete columns wrapped with frp composite jackets. *Composite Structures*, 94 (3): 851–864, 2012.
- [71] M. Yaqub and C. G. Bailey. Repair of fire damaged circular reinforced concrete columns with frp composites. *Construction and Building Materials*, 25 (1): 359–370, 2011.
- [72] A. M. ElSouri and M. H. Harajli. Seismic repair and strengthening of lap splices in rc columns: Carbon fiber–reinforced polymer versus steel confinement. *Journal of Composites for Construction*, 15 (5): 721–731, 2011.
- [73] Z. Q. Li, H. S. Zheng, S. R. Zhu, and L. Ye. Whole field structural health monitoring by polymer-matrix carbon fiber smart layer. *Advanced Materials Research*, 148: 812–817, 2011.
- [74] C. S. Sharma, A. Sharma, and M. Madou. Multiscale carbon structures fabricated by direct micropatterning of electrospun mats of su-8 photoresist nanofibers. *Langmuir*, 26: 2218–2222, 2010.
- [75] C. Chang, M. Ho, G. Song, Y. L. Mo, and H. Li. Improvement of electrical conductivity in carbon fiber-concrete composites using self consolidating technology. In *Proceedings of the 12th international conference on engineering, science, construction, and operation in challenging environments. USA: Honolulu*, pages 3553–8, 2010.
- [76] J. D. Schiffman and M. Elimelech. Antibacterial activity of electrospun polymer mats with incorporated narrow diameter single-walled carbon nanotubes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3: 462–468, 2011.
- [77] M. Tavakkolizadeh and H. Saadatmanesh. Fatigue strength of steel girders strengthened with carbon fiber reinforced polymer patch. *Journal of Structural Engineering*, 129: 186–196, 2003.
- [78] Z. B. Haber, K. R. Mackie, and L. Zhao. Mechanical and environmental loading of concrete beams strengthened with epoxy and polyurethane matrix carbon fiber laminates. *Construction and Building Materials*, 26 (1): 604–612, 2012.
- [79] A. Peiris and I. Harik. Field testing of steel bridge girders strengthened using ultra high modulus (uhm) carbon fiber reinforced polymer (cfrp) laminates. In *The 6 th International Conference on FRP Composites in Civil Engineering*, pages 13–15, 2012.
- [80] P. Soroushian and M. Elzafraney. Damage effects on concrete performance and microstructure. *Cement and Concrete Composites*, 26 (7): 853–859, 2004.
- [81] A. C. Aydin. Self compactability of high volume hybrid fiber reinforced concrete. *Construction and Building Materials*, 21: 1149–1154, 2007.
- [82] V. C. Li. Large volume, high-performance applications of fibers in civil engineering. *Journal of Applied Polymer Science*, 83: 660–686, 2002.
- [83] P. Garces, J. Fraile, E. Vilaplana-Ortego, D. Cazorla-Amoros, E. G. Alcocel, and L. G. Andion. Effect of carbon fibres on the mechanical properties and corrosion levels of reinforced portland cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 35: 324–331, 2005.

- [84] M. Ishioka, T. Okada, and K. Matsubara. Mechanical properties of vapor-grown carbon fibers prepared from benzene in linzâ€“donawitz converter gas by floating catalyst method. *Journal of Materials Research*, 7: 3019–3022, 1992.
- [85] M. Sahmaran and I. O. Yaman. Hybrid fiber reinforced self-compacting concrete with a high-volume coarse fly ash. *Construction and Building Materials*, 21: 150–156, 2007.
- [86] O. A. Duzgun, R. Gul, and A. C. Aydin. Effect of steel fibers on the mechanical properties of natural lightweight aggregate concrete. *Materials Letters*, 59: 3357–3363, 2005.
- [87] A. K Pandey and M. Biswas. Damage detection in structures using changes in flexibility. *Journal of sound and vibration*, 169 (1): 3–17, 1994.
- [88] D. M. Bontea, D. D. L. Chung, and G. C. Lee. Damage in carbon fiber-reinforced concrete, monitored by electrical resistance measurement. *Cement and Concrete Research*, 30: 651–659, 2000.
- [89] P. W. Chen and D. D. L. Chung. Concrete as a new strain stress sensor. *Composites Part B-Engineering*, 27: 11–23, 1996.
- [90] S. H. Wen and D. D. L. Chung. Uniaxial compression in carbon fiber-reinforced cement, sensed by electrical resistivity measurement in longitudinal and transverse directions. *Cement and Concrete Research*, 31: 297–301, 2001.
- [91] S. H. Wen and D. D. L. Chung. Uniaxial tension in carbon fiber reinforced cement, sensed by electrical resistivity measurement in longitudinal and transverse directions. *Cement and Concrete Research*, 30: 1289–1294, 2000.
- [92] X. L. Fu, W. M. Lu, and D. D. L. Chung. Ozone treatment of carbon fiber for reinforcing cement. *Carbon*, 36: 1337–1345, 1998.
- [93] X. L. Fu and D. D. L. Chung. Effect of curing age on the self-monitoring behavior of carbon fiber reinforced mortar. *Cement and Concrete Research*, 27: 1313–1318, 1997.
- [94] S. H. Wen and D. D. L. Chung. Carbon fiber-reinforced cement as a strain-sensing coating. *Cement and Concrete Research*, 31: 665–667, 2001.
- [95] Q. Z. Mao, B. Y. Zhao, D. R. Sheng, and Z. Q. Li. Resistance chagement of compression sensible cement specimen under different stresses. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, 11: 41–45, 1996.
- [96] F. Reza, G. B. Batson, J. A. Yamamuro, and J. S. Lee. Resistance changes during compression of carbon fiber cement composites. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 15: 476–483, 2003.
- [97] J. Cao, S. Wen, and D. D. L. Chung. Defect dynamics and damage of cement-based materials, studied by electrical resistance measurement. *Journal of materials science*, 36 (18): 4351–4360, 2001.
- [98] S. Wen and D. D. L. Chung. Damage monitoring of cement paste by electrical resistance measurement. *Cement and concrete research*, 30 (12): 1979–1982, 2000.
- [99] B. Chen, J. Y. Liu, and K. R. Wu. Electrical responses of carbon fiber reinforced cementitious composites to monotonic and cyclic loading. *Cement and Concrete Research*, 35: 2183–2191, 2005.
- [100] A. Peled, J. M. Torrents, T. O. Mason, S. P. Shah, and E. J. Garboczi. Electrical impedance spectra to monitor damage during tensile loading of cement composites. *Aci Materials Journal*, 98: 313–322, 2001.

- [101] X. L. Fu, E. M. Ma, D. D. L. Chung, and W. A. Anderson. Self-monitoring in carbon fiber reinforced mortar by reactance measurement. *Cement and Concrete Research*, 27: 845–852, 1997.
- [102] X. P. Shui and D. D. L. Chung. A piezoresistive carbon filament polymer-matrix composite strain sensor. *Smart Materials & Structures*, 5: 243–246, 1996.
- [103] S. H. Wen and D. D. L. Chung. Self-sensing of flexural damage and strain in carbon fiber reinforced cement and effect of embedded steel reinforcing bars. *Carbon*, 44: 1496–1502, 2006.
- [104] D. Y. Wu, S. Meure, and D. Solomon. Self-healing polymeric materials: A review of recent developments. *Progress in Polymer Science*, 33: 479–522, 2008.
- [105] C. Q. Yang, Z. S. Wu, and H. Huang. Electrical properties of different types of carbon fiber reinforced plastics (cfrps) and hybrid cfrps. *Carbon*, 45: 3027–3035, 2007.
- [106] S. H. Wen and D. D. L. Chung. Electrical-resistance-based damage self-sensing in carbon fiber reinforced cement. *Carbon*, 45: 710–716, 2007.
- [107] M. Chiarello and R. Zinno. Electrical conductivity of self-monitoring cfrc. *Cement & Concrete Composites*, 27: 463–469, 2005.
- [108] S. H. Wen and D. D. L. Chung. The role of electronic and ionic conduction in the electrical conductivity of carbon fiber reinforced cement. *Carbon*, 44: 2130–2138, 2006.
- [109] R. F. Gibson. A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures. *Composite structures*, 92 (12): 2793–2810, 2010.
- [110] C. E. Bakis, L. C. Bank, V. Brown, E. Cosenza, J. F. Davalos, J. J. Lesko, A. Machida, S. H. Rizkalla, and T. C. Triantafillou. Fiber-reinforced polymer composites for construction-state-of-the-art review. *Journal of Composites for Construction*, 6 (2): 73–87, 2002.
- [111] Y. Qingrui. Present status of research and application of strengthening and repairing technology with carbon fibre reinforced plastics (cfrp) and its outlook in china. *Industrial Construction*, 10: 004, 2000.
- [112] U. Meier. Strengthening of structures using carbon fibre/epoxy composites. *Construction and Building Materials*, 9 (6): 341–351, 1995.
- [113] S. Saq'an, A. M. Zihlif, R. S. Al-Ani, and G. Ragosta. A study on the dc electrical properties of pan-based carbon fiber/polycarbonate composites. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 18: 1203–1209, 2007.
- [114] S. Saq'an, A. M. Zihlif, S. R. Al-Ani, and G. Ragosta. Thermoelectric power and ac electrical properties of pan-based carbon fiber composites. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 19: 1079–1085, 2008.
- [115] V. McConnell. The making of carbon fiber, 2008. Available from <http://www.compositesworld.com/articles/the-making-of-carbon-fiber>.
- [116] J. J. Chang, W. Yeih, and C. L. Tsai. Enhancement of bond strength for epoxy-coated rebar using river sand. *Construction and Building Materials*, 16 (8): 465–472, 2002.
- [117] D. G. Manning. Corrosion performance of epoxy-coated reinforcing steel: North american experience. *Construction and Building Materials*, 10 (5): 349–365, 1996.
- [118] B. S. Hamad. Comparative bond strength of coated and uncoated bars with different rib geometries. *ACI materials journal*, 92 (6), 1995.

- [119] O. A. Kayyali and S. R. Yeomans. Bond and slip of coated reinforcement in concrete. *Construction and Building Materials*, 9 (4): 219–226, 1995.
- [120] B. Li, C-R. Zhang, F. Cao, S-Q. Wang, B. Chen, and J-S. Li. Effects of fiber surface treatments on mechanical properties of t700 carbon fiber reinforced bn-si3n4 composites. *Materials Science and Engineering: A*, 471: 169–173, 2007.
- [121] X. L. Fu, W. M. Lu, and D. D. L. Chung. Improving the bond strength between carbon fiber and cement by fiber surface treatment and polymer addition to cement mix. *Cement and Concrete Research*, 26: 1007–1012, 1996.
- [122] X. Fu, W. Lu, and D. D. L. Chung. Improving the strain-sensing ability of carbon fiber-reinforced cement by ozone treatment of the fibers. *Cement and Concrete Research*, 28: 183–187, 1998.
- [123] Y. S. Xu and D. D. L. Chung. Carbon fiber reinforced cement improved by using silane-treated carbon fibers. *Cement and Concrete Research*, 29: 773–776, 1999.
- [124] Y. S. Xu and D. D. L. Chung. Silane-treated carbon fiber for reinforcing cement. *Carbon*, 39: 1995–2001, 2001.
- [125] T. Yamada, K. Yamada, R. Hayashi, and T. Herai. Adhesion at the interface between carbon fiber and cementitious matrix. In J. Stinson, R. Adsit, and F. Gordaninejad, editors, *36th International Symp and Exhibition of the Soc for the Advancement of Material and Process Engineering*, pages 362–371. Soc Advancement Material & Process Engineering, 1991.
- [126] T. Sugama, L. E. Kukacka, N. Carciello, and B. Galen. Oxidation of carbon fiber surfaces for improvement in fiber-cement interfacial bond at a hydrothermal temperature of 300°C. *Cement and Concrete Research*, 18: 290–300, 1988.
- [127] T. Sugama, L. E. Kukacka, N. Carciello, and D. Stathopoulos. Interfacial reactions between oxidized carbon fibers and cements. *Cement and Concrete Research*, 19: 355–365, 1989.
- [128] B. K. Larson, L. T. Drzal, and P. Sorousian. Carbon fibre-cement adhesion in carbon fibre reinforced cement composites. *Composites*, 21: 205–215, 1990.
- [129] A. Katz, V. C. Li, and A. Kazmer. Bond properties of carbon fibers in cementitious matrix. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 7: 125–128, 1995.
- [130] M. S. Ahmad, A. M. Zihilif, E. Martuscelli, G. Ragosta, and E. Scafora. The electrical conductivity of polypropylene and nickel-coated carbon fiber composite. *Polymer Composites*, 13: 53–57, 1992.
- [131] M. Sanchez, J. Rams, and A. Urena. Oxidation mechanisms of copper and nickel coated carbon fibers. *Oxidation of Metals*, 69: 327–341, 2008.
- [132] S. Grunewald and J. C. Walraven. Parameter-study on the influence of steel fibers and coarse aggregate content on the fresh properties of self-compacting concrete. pages 1793–1798. Pergamon-Elsevier Science Ltd, 2001.
- [133] X. Fu and D. D. L. Chung. Combined use of silica fume and methylcellulose as admixtures in concrete for increasing the bond strength between concrete and steel rebar. *Cement and concrete research*, 28 (4): 487–492, 1998.
- [134] W. Yao, J. Li, and K. Wu. Mechanical properties of hybrid fiber-reinforced concrete at low fiber volume fraction. *Cement and Concrete Research*, 33: 27–30, 2003.



- [135] S. Subramoney. Carbon nanotubes—a status report. *Interface-Electrochemical Society*, 8 (4): 34–41, 1999.
- [136] D. D. L. Chung. *Carbon fiber composites*. Butterworth-Heinemann, Boston, MA, 1994.
- [137] L. H. Peebles. *Carbon fibers*. CRC Press, Boca Raton, 1994.
- [138] N. M. Rodriguez. A review of catalytically grown carbon nanofibers. *Journal of Materials Research*, 8: 3233–3250, 1993.
- [139] P. Chitrapu, C. R. F. Lund, and J. A. Tsamopoulos. A model for the catalytic growth of carbon filaments. *Carbon*, 30 (2): 285–293, 1992.
- [140] M. Endo. Grown carbon fibers in the vapor phase. *Chemtech*, 18: 568–576, 1988.
- [141] G. G. Tibbetts. Vapor-grown carbon fibers: Status and prospects. *Carbon*, 27: 745–747, 1989.
- [142] G. G. Tibbetts, D. W. Gorkiewicz, and R. L. Alig. A new reactor for growing carbon fibers from liquid- and vapor-phase hydrocarbons. *Carbon*, 31: 809–814, 1993.
- [143] T. Kato, T. Matsumoto, T. Saito, J. I. Hayashi, K. Kusakabe, and S. Morooka. Effect of carbon source on formation of vapor-grown carbon fiber. *Carbon*, 31: 937–940, 1993.
- [144] S. R. Mukai, T. Masuda, T. Harada, and K. Hashimoto. Dominant hydrocarbon which contributes to the growth of vapor grown carbon fibers. *Carbon*, 34: 645–648, 1996.
- [145] P. M. Ajayan and J. M. Tour. Materials science: nanotube composites. *Nature*, 447 (7148): 1066–1068, 2007.
- [146] M. H. Al-Saleh and U. Sundararaj. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites. *Carbon*, 47 (1): 2–22, 2009.
- [147] T.-W. Chou, L. Gao, E. T. Thostenson, Z. Zhang, and J.-H. Byun. An assessment of the science and technology of carbon nanotube-based fibers and composites. *Composites Science and Technology*, 70 (1): 1–19, 2010.