Politechnika Śląska

Rozprawa Doktorska

Streszczenie

mgr inż. Małgorzata Krystek

Ocena możliwości zastosowania w konstrukcjach budowlanych kompozytów cementowych z dodatkiem grafenu otrzymanego metodą elektrochemicznego rozwarstwiania grafitu

Promotorzy:
dr hab. inż. Leszek Szojda, prof. PŚ
dr inż. Marcin Górski

Katedra Inżynierii Budowlanej
Wydział Budownictwa

19 Marca 2019

SPIS TREŚCI

SPIS TREŚCI 1

1. Wstęp 3
   1.1. Cel i zakres pracy 4
2. Grafen w kompozytach cementowych 5
   2.1. Dyspersja 5
   2.2. Właściwości 6
   2.3. Podsumowanie 7
3. Analizy doświadczalne 8
   3.1. Metoda wytwarzania kompozytów cementowych z dodatkiem grafenu 9
   3.2. Właściwości mechaniczne i odkształcalność 10
   3.3. Mikrostruktura 12
   3.4. Odporność korozyjna 14
   3.5. Właściwości elektryczne 15
   3.6. Powierzchnia graniczna 16
4. Podsumowanie 18
   4.1. Wnioski 18
   4.2. Perspektywy dalszych badań 19

BIBLIOGRAFIA 21

1. Wstęp

Globalne zużycie betonu wynosi obecnie 30 Gt na rok, co czyni go tym samym materiałem charakteryzującym się największym zużyciem spośród wszystkich materiałów wytwarzanych przez człowieka i drugim, zaraz po wodzie, spośród wszystkich stosowanych materiałów [4,33,37]. Pomimo jednak tego, iż beton jest aktualnie najbardziej popularnym materiałem konstrukcyjnym, w dalszym ciągu posiada on pewne poważne wady i ograniczenia. Przede wszystkim do głównych wad kompozytów cementowych, w tym także betonu, należy zaliczyć ich niską wytrzymałość na rozciąganie skutkującą kruchym pękaniem i dużą podatnością na zarysowanie [33]. To natomiast zwiększa zagrożenie korozyjne ograniczając znacznie trwałość betonowych elementów i całych konstrukcji [10].

Niewątpliwie wspomnieć należy również o wpływie produkcji cementu i betonu na otaczające nas środowisko. Produkcja cementu odpowiada za 7% globalnego przemysłowego zużycia energii, co stanowi 2-3% jej całkowitego globalnego zużycia [2,37]. Ten sam proces jest również odpowiedzialny za uwalnianie do atmosfery 8-9% dwutlenku węgla produkowanego każdego roku przez człowieka [37]. Sama produkcja betonu zaś odpowiada za 18% przemysłowego zużycia wody [34]. Dlatego też naukowcy na całym świecie nieustannie poszukują nowych rozwiązań mogących przyczynić się do ulepszenia betonu, tj. do zwiększenia jego wytrzymałości i trwałości, tak, aby ograniczyć emisję CO_2, zużycie wody czy też cementu.

Jednym z nowych trendów, który może niewątpliwie odmienić dzisiejsze budownictwo jest nanotechnologia betonu, a w szczególności jego nanomodyfikacja polegająca na wprowadzaniu do kompozytów cementowych różnych nanomateriałów modyfikujących ich mikrostrukturę i tym samym właściwości, bądź też zapewniających im zupełnie nowe cechy, takie jak zdolność do samo-monitoringu, samo-oczyszczania, właściwości antybakteryjne czy też antykorozyjne [4,8,9,21].

Niewątpliwie jednym z najbardziej obiecujących nanomateriałów mogących znaleźć zastosowanie w kompozytach cementowych jest grafen – dwu-wymiarowa odmiana alotropowa węgla charakteryzująca się ponadprzeciętnymi właściwościami mechanicznymi i elektrycznymi [20]. Podstawowym jednak problemem, który niesie za sobą nanomodyfikacja kompozytów cementowych, są trudności w uzyskaniu homogenicznej dyspersji nanomateriału w matrycy cementowej. Nanocząsteczki, w szczególności nanomateriały węglowe, mają tendencję do tworzenia flokulacji i aglomeratów w środowisku wodnym utrudniając tym samym ich równomiernie rozprowadzenie w zaczynie cementowym [6,47,49]. Najczęściej stosowaną metodą

pozwalającą na zapewnienie odpowiedniej konsystencji i urabialności kompozytów cementowych, a także homogeniczną dyspersję nanocząstek jest stosowanie surfaktantów i ultradźwięków podczas wykonywania ich wodnej dyspersji [57,58]. Należy jednak zwrócić uwagę, iż takie rozwiązanie może okazać się niezwykle problematyczne, jeśli rozważymy jego przemysłowe zastosowanie. Niewątpliwie obecnie brakuje technologicznie prostego i zarazem efektywnego sposobu produkcji kompozytów cementowych z dodatkiem grafenu. Co więcej, przykłady kompozytów cementowych z materiałami grafenowymi, które znaleźć można w literaturze dotyczą zastosowania głównie tlenku grafenu (GO – *graphene oxide*), a także, w pewnym stopniu, wielowarstwowego grafenu (MLG – *multilayer graphene)* [55]. Jako powód wskazać można, po pierwsze, wysoką dyspergowalność GO w wodzie, co, jak pierwotnie sądzono, miało wyeliminować problemy związane z dyspersją nanocząstek w zaczynie cementowym, a także stosunkowo niewielki koszt GO i MLG, jeśli porównamy go z kosztem jedno- lub kilkuwarstwowego grafenu. Nie mniej jednak, jeśli rozważymy odpowiednio skalowalną metodę produkcji grafenu, która mógłby w przyszłości pozwolić na syntezę tego nanomateriału w znacznych ilościach w stosunkowo krótkim czasie, to zastosowanie właśnie kilkuwarstwowego grafenu może okazać się niezwykle korzystne z punktu widzenia właściwości kompozytów cementowych.

1.1. Cel i zakres pracy

Głównym celem pracy jest ocena możliwości zastosowania w konstrukcjach budowlanych kompozytów cementowych zawierających kilkuwarstwowy grafen otrzymywany metodą elektrochemicznego rozwarstwiania grafitu (EEG – *electrochemically exfoliated graphene*), a także poszerzenie wiedzy na temat właściwości kompozytów cementowych zbrojonych grafenem.

Kierunki badań wykonanych w ramach rozprawy doktorskiej obejmowały w szczególności:

- Opracowanie technologicznie prostego i efektywnego sposobu wytwarzania kompozytów cementowych z dodatkiem grafenu.
- Przygotowanie zapraw cementowych zawierających różne ilości grafenu, GO i grafitu z jednoczesnym sprawdzeniem, jak dodatek grafenu wpływu na konsystencję wykonywanych zapraw.
- Podstawowe badania mechaniczne mające na celu sprawdzenie, jak dodatek grafenu wpływa na wytrzymałość zapraw cementowych na jednoosiowe ściskanie i rozciąganie, a także ich odkształcalność.

- Badania mikrostruktury i składu stwardniałych zapraw w celu określenia wpływu grafenu na przebieg hydratacji cementu.
- Badania odporności korozyjnej przygotowanych zapraw cementowych z dodatkiem grafenu w środowisku chlorkowym.
- Pomiary oporu właściwego zapraw zawierających grafen mające na celu oszacowanie punktu perkolacji.
- Badania wybranej zaprawy cementowej z dodatkiem grafenu w aparacie trójosiowego ściskania i opracowanie powierzchni granicznej.

2. Grafen w kompozytach cementowych

2.1. Dyspersja

Największym wyzwaniem podczas przygotowywania kompozytów cementowych zawierających nie tylko materiały grafenowe, ale także wszystkie inne nanomateriały, jest ich odpowiednie zdyspergowanie w zaczynie cementowym. Dlatego też to nie sam grafen, a jego najbardziej znana pochodna – tlenek grafenu – stał się początkowo najbardziej popularnym materiałem grafenowym wykorzystywanym w nanotechnologii betonu. Dzięki tlenowym grupom funkcyjnym znajdującym się na jego płatkach, GO jest niezwykle łatwo dyspergowalny w wodzie [15], co jak początkowo zakładano, gwarantuje jego odpowiednią dyspersję również w zaczynie cementowym [12,26,38]. Pierwszą metodą, jaką stosowano do połączenia GO z cementem było wykonanie wodnej dyspersji GO za pomocą ultradźwięków, a następnie zmieszanie jej z pozostałą ilością wody i cementem. Bardzo szybko okazało się jednak, że dodatek nawet niewielkiej ilości tego nanomateriału prowadzi do drastycznego pogorszenia konsystencji i urabialności przygotowywanych kompozytów cementowych. Jak pokazał szereg badań, dodatek GO w ilości 0,03% wag. [25], 0,04% wag. [24] czy też 0,05% wag. (w stosunku do masy cementu) [38] prowadzi do redukcji średnicy rozpływu stożka o odpowiednio 21%, 24% i 42%. GO powoduje także skrócenie początku i końca czasu wiązania [29]. Autorzy [24,29,38] początkowo tłumaczyli to zjawisko dużą powierzchnią właściwą płatków GO absorbujących znaczną ilość wody. Nie mniej jednak, kolejne badania [23,44] ujawniły, że za tak wysoki spadek urabialności odpowiada raczej zjawisko tworzenia się aglomeratów tlenku grafenu pod wpływem jonów wapnia zawartych w cemencie. Aglomeraty te zamykają w sobie wodę wolną, tym samym negatywnie wpływając na właściwości reologiczne mieszanki. Przygotowanie kompozytów cementowych z dodatkiem GO stało się ponownie wyzwaniem wymagającym opracowania metody,

która pozwoliłaby na odseparowanie płatków GO i jonów Ca^{2+}. Niewątpliwie najczęściej stosowanym rozwiązaniem stało się wykonywanie wodnej dyspersji GO za pomocą ultradźwięków z dodatkiem polikarboksylowych superplastyfikatorów umożliwiających stabilizację steryczną [28,39,45,57]. Inne opracowane metody uwzględniały np. modyfikację GO pyłem krzemionkowym [44], bądź też aminą polieterową [52].

Najpopularniejszą metodą dyspersji wielowarstwowego grafenu stało się, tak jak w przypadku GO, wykonywanie wodnej dyspersji nanocząstek przy użyciu różnego rodzaju surfaktantów i ultradźwięków [1,5,6,19,23,40]. Opracowanych zostało również kilka innych metod: Bai i in. [1] ulepszyli dyspersję grafenu pyłem krzemionkowym, Dela Vega i Vasquez [50] zaproponowali kompozyt zawierający grafen sfunkcjonalizowany plazmą tlenową, podczas gdy Silva i in. [46] wykonali kompozyt cementowy używając do dyspersji grafenu izopropanolu. Należy podkreślić, iż w literaturze znaleźć można także przykłady kompozytów cementowych zawierających wodną dyspersję wielowarstwowego [54] i jednowarstwowego [11] grafenu, jednakże kompozyty te zostały przedstawione, jako materiały o pogorszonej mikrostrukturze i właściwościach.

2.2. Właściwości

Badania zaczynów cementowych z GO pokazały, iż ten nanomateriał może zwiększyć 28-dniową wytrzymałość na ściskanie o 46,8% [22], na zginanie o 66,6% [3] i na rozciąganie o 67,0% [26]. W przypadku zapraw cementowych maksymalny uzyskany wzrost wytrzymałości wyniósł odpowiednio 47,9%, 60,7% i 78,6% [30].

Choć właściwości mechaniczne kompozytów cementowych z dodatkiem tlenku grafenu zostały szczegółowo przebadane w ciągu kilka ostatnich lat, podobne badania kompozytów zawierających MLG pozostają ograniczone. Nieliczne badania, które znaleźć można w literaturze różnią się pomiędzy sobą znacząco. Z jednej strony, Du i in. [5,6] zaprezentowali wyniki badań wskazujące na to, iż dodatek grafenu nie wpływa w żadnym stopniu na wytrzymałość badanych zapraw cementowych, a Hou i in. [11] zanotowali nawet spadek wytrzymałości w badanych przez siebie zaczynach. Z drugiej jednak strony, znaleźć można także prace [46] prezentującą niezwykle wysoki wzrost wytrzymałości zaprawy cementowej z MLG – o 95,7% i 131,6% dla odpowiednio wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie.

Oczywiście właściwości mechaniczne stwardniałych kompozytów cementowych są nierozerwalnie związane z ich mikrostrukturą, dlatego też wielu naukowców skupiło się na badaniach strukturalnych kompozytów zbrojonych grafenem i jego pochodnymi. Badania pokazują, że dodatek GO i MLG ulepsza mikrostrukturę zaczynu cementowego

czyniąc ją bardziej zwartą i równomierną [28,36,39,45], a także zmniejszając jej porowatość [6,13,14,38,43,55] i zwiększając powierzchnię właściwą [13,38]. Dodatek grafenu przyspiesza hydratację cementu i prowadzi do powstawania większej ilości fazy C-S-H (uwodnione krzemiany wapnia – *calcium silicate hydrate*) [13,14,38]. Nie wszyscy naukowcy są jednak zgodni co do wpływu materiałów grafenowych na zawartość wodorotlenku wapnia w badanych materiałach. Z jednej strony, w niektórych badanych kompozytach [41,56] zanotowano wzrost ilość $Ca(OH)_2$, co tłumaczono zwiększonym stopniem hydratacji, a więc i zwiększoną ilością wszystkich jej produktów. Z drugiej jednak strony, w wielu kompozytach zawierających GO [36,45] doszło do ograniczenia powstawania $Ca(OH)_2$, co autorzy tłumaczyli powstawaniem innych produktów hydratacji.

Redukując porowatość kompozytów cementowych, grafen i jego pochodne przyczyniają się także w znaczącym stopniu do poprawy ich trwałości i odporności korozyjnej. Zwarta, mniej porowata struktura ogranicza wnikanie i transport wody oraz agresywnych jonów. Badania różnych autorów pokazały zredukowaną nasiąkliwość zaczynów cementowych z GO i MLG [26,35], a także zmniejszoną głębokość wnikania chlorków [6,27,51].

Wiele badań kompozytów cementowych zawierających wielowarstwowy grafen dotyczy ich właściwości elektrycznych [1,18,27,42,54]. Należy jednak zaznaczyć, że poprawa przewodności badanych kompozytów wymaga zastosowania najczęściej stosunkowo dużych ilości grafenu. Liu i in. [27] zaprezentowali przewodzącą zaprawę cementową z niewielkim dodatkiem grafenu, tj. 1,6% wag., jednakże taka zawartość grafenu nie zapewniła samo-monitoringu podczas przeprowadzonych testów mechanicznych. Stałą piezorezystywną odpowiedź materiału uzyskano dopiero dla zawartości 6,4% wag. Co więcej, ilość grafenu niezbędna do zagwarantowania odpowiednio zmniejszonej oporności kompozytów cementowych badanych przez Le i in. [19] była jeszcze większa i wyniosła 10% wag. cementu.

2.3. Podsumowanie

Wiele badań przeprowadzonych i opublikowanych na przestrzeni kilku ostatnich lat pokazuje ogromny potencjał zastosowania nanotechnologii i, w szczególności, grafenu i jego pochodnych w kompozytach cementowych. Nie została jednak opracowana do tej pory technologicznie prosta i efektywna metoda produkcji tych kompozytów, nie wymagająca użycia surfaktantów czy też ultradźwięków, a to istotnie komplikuje potencjalne przemysłowe zastosowania tych kompozytów. Dodatkowo należy

podkreślić, iż badania przeprowadzone do tej pory skupiały się głównie na zastosowaniu w betonie tlenku grafenu i grafenu wielowarstwowego, a to właśnie jedno- lub kilkuwarstwowy grafen, z uwagi na swoją niewielką grubość, może okazać się niezwykle korzystny dla mikrostruktury i właściwości kompozytów cementowych.

3. Analizy doświadczalne

Celem analiz doświadczalnych było opracowanie technologicznie prostej i efektywnej metody wytwarzania kompozytów cementowych z dodatkiem grafenu, a także zbadanie wpływu dodatku grafenu na właściwości mechaniczne, elektryczne, odkształcalność, mikrostrukturę i trwałość tych kompozytów.

Badania prowadzone były w dwóch instytucjach: Laboratorium Wydziału Budownictwa Politechniki Śląskiej (badania mechaniczne i badania odkształcalności) oraz w Laboratorium Nanochemii Institute de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires Uniwersytetu w Strasburgu (badania mikrostruktury, właściwości elektrycznych i trwałości).

Badania eksperymentalne wykonywane były na zaprawach cementowych przygotowanych na bazie cementu portlandzkiego CEM I 42.5R (CI) oraz cementu portlandzkiego żużlowego CEM II B-S 32.5R-NA (CII) (Górażdże Cement S.A.), wody destylowanej i piasku.

Z uwagi na skalowalność procesu i możliwość otrzymania stosunkowo dużej ilości materiału, do badań użyto grafenu otrzymywanego poprzez elektrochemiczne rozwarstwianie grafitu [7]. Metoda ta opiera się na procesie elektrolizy zachodzącej w układzie złożonym z platynowego drucika pełniącego rolę katody i folii grafitowej pełniącej rolę anody. Oba te elementy są zanurzone w roztworze elektrolitycznym (wodny roztwór siarczanu amonu), a prąd elektryczny przepływający przez układ powoduje rozwarstwianie się folii grafitowej. Na potrzeby tych badań proces był prowadzony do całkowitego rozwarstwienia folii grafitowej, czyli ok. 3 h. Otrzymany grafen został kilkakrotnie przemyty, a następnie suszono go przez 48 h w temperaturze 60°C.

Analiza AFM (Mikroskopia Sił Atomowych – *Atomic Force Microscopy*) wykazała, że głównym produktem rozwarstwiania grafitu jest dwuwarstwowy grafen (grubość ok. 1 nm) o rozmiarze płatków od 1 do 5 µm, przy czym 50% otrzymanych płatków miała rozmiar 2 µm. Spektrometria XPS (Rentgenowska Spektrometria Fotoelektronów – *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) pozwoliła na oszacowanie stopnia utleniania otrzymanego materiału na poziomie ok. 22% [18].

Dodatkowo, w celach porównawczych, do wykonania zapraw użyto tlenku grafenu w postaci gotowej dyspersji wodnej o stężeniu 4 mg/ml (Graphenea), a także płatków grafitu (Sigma Aldrich).

3.1. Metoda wytwarzania kompozytów cementowych z dodatkiem grafenu

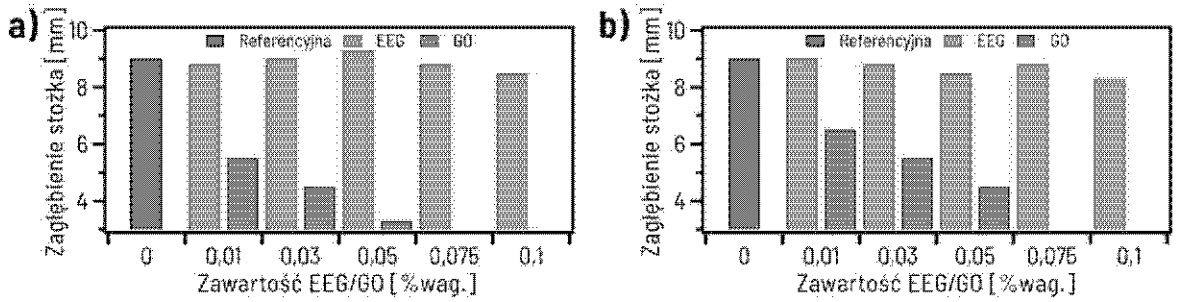
Przed opracowaniem metody wytwarzania kompozytów cementowych z dodatkiem grafenu, sprawdzona została stabilność dyspersji grafenu i GO w obecności jonów Ca^{2+}. W tym celu do 3,0 ml wodnej dyspersji obu nanomateriałów o stężeniu 0,07 mg/ml wprowadzono 100 µl nasyconego wodnego roztworu $Ca(OH)_2$. Jak pokazano na Rys. 1, dodatek roztworu $Ca(OH)_2$ nie wpłynął na dyspersję grafenu, natomiast w przypadku tlenku grafenu spowodował natychmiastową flokulację i wytworzenie się aglomeratów tlenku grafenu.

RYSUNEK 1 Stabilność dyspersji EEG i GO w obecności $Ca(OH)_2$ (od lewej: wodna dyspersja GO, wodna dyspersja GO po dodaniu nasyconego roztworu $Ca(OH)_2$, wodna dyspersja EEG, wodna dyspersja EEG po dodaniu nasyconego roztworu $Ca(OH)_2$) [18].

Na tej podstawie opracowano technologicznie prostą i efektywną metodę przygotowywania kompozytów cementowych z dodatkiem grafenu [17]. Do dalszych badań stworzono 19 różnych zapraw cementowych z następującymi zawartościami grafenu (zaprawy oznaczone jako G): 0,01 % wag. (w stosunku do masy cementu), 0,03 % wag., 0,05 % wag., 0,075 % wag. oraz 0,1 % wag.; tlenku grafenu (GO): 0,01 % wag., 0,03 % wag., 0,05 % wag. i grafitu (GF): 0,05 % wag. Wskaźnik wodno-cementowy wszystkich zapraw był taki sam i wynosił 0,5. W przypadku zapraw zawierający grafen, suchy grafen został najpierw przetarty przez zestaw sit o najmniejszym wymiarze oczka sita równym 0,25 mm, a następnie zmieszany mechanicznie z cementem. Do cementu z grafenem dodano następnie wodę, a w kolejnych krokach zaprawę wykonywano już zgodnie

z PN-EN 196-1: 2016. W przypadku zaprawy z płatkami grafitu, płatki te również zmieszano z cementem przed dodaniem wody, natomiast dyspersję tlenku grafenu wprowadzono do cementu równocześnie z wodą.

Konsystencję wykonywanych zapraw sprawdzono przy użyciu penetrometru. Rezultaty tego testu przedstawiono na Rys. 2. Badanie to ujawniło, że dodatek grafenu nie zmienia konsystencji zapraw cementowych umożliwiając tym samym wykonanie zapraw ze wszystkimi wcześniej założonymi ilościami nanomateriału bez dodatku superplastyfikatorów. Tlenek grafenu natomiast spowodował gwałtowne pogorszenie się konsystencji i urabialności przygotowanych zapraw uniemożliwiając wykonanie zaprawy z dodatkiem GO większym niż 0.05% wag.



RYSUNEK 2 Rezultaty badania konsystencji dla zapraw wykonanych z a) CEM I i b) CEM II [18].

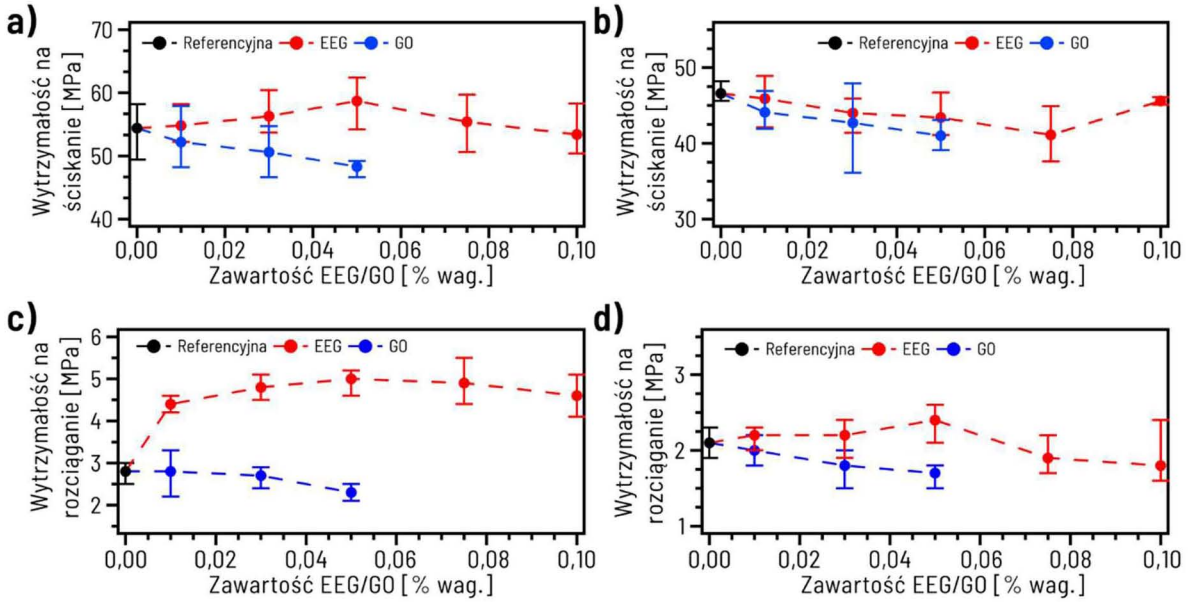
3.2. Właściwości mechaniczne i odkształcalność

Następnym etapem pracy było wykonanie testów jednoosiowego ściskania i rozciągania dla wszystkich przygotowanych wcześniej zapraw. Badania te przeprowadzono na cylindrycznych 28-dniowych próbkach o średnicy 60 mm i wysokości 120 mm. Dodatkowo, w trakcie testu ściskania, próbki były wyposażone w cztery tensometry rejestrujące ich osiowe i poprzeczne odkształcenia, które pozwoliły na ustalenie wartości Modułu Young'a i współczynnika Poisson'a.

W przypadku kompozytów wykonanych z CEM I można zauważyć wyraźny związek pomiędzy właściwościami mechanicznymi i odkształcalnością, a zawartością EEG w zaprawach (Rys. 3a i c). Zarówno wytrzymałość na jednoosiowe ściskanie, jak i rozciąganie wzrasta wraz ze wzrostem dodatku grafenu do wartości 0,05% wag. Taki dodatek grafenu okazał się najbardziej korzystny także w przypadku zarejestrowanych odkształceń niszczących, modułu Young'a, jak i współczynnika Poisson'a. Przy wyższych zawartościach EEG, takich jak 0,075% wag. i 0,1% wag., wartości badanych właściwości ponownie zaczęły maleć, osiągając wartości nawet mniejsze niż te uzyskane dla zaprawy referencyjnej.

Co najistotniejsze, dodatek grafenu w ilości 0,05% wag. spowodował znaczący wzrost wytrzymałości na rozciąganie o 78,6% dla zapraw wykonanych z CEM I (Rys. 3c). Ta sama ilość EEG przyczyniła się także do wzrostu wytrzymałości na ściskanie (Rys. 3a), modułu Young'a i współczynnika Poisson'a o odpowiednio 8,0%, 8,5% i 5,6%. Dodatkowo podkreślić należy, iż podłużne i poprzeczne odkształcenia niszczące w próbkach zaprawy CI-G-0,05 były o 10,2% i 21,3% większe od odkształceń zarejestrowanych dla zaprawy referencyjnej.

Niezwykle interesujący jest fakt, iż zupełnie inne rezultaty zaobserwowano w zaprawie wykonanej z CEM II. Po pierwsze, w przypadku tych kompozytów, związek pomiędzy zawartością EEG w zaprawach, a wynikami testów ściskania i rozciągania nie jest już tak bardzo widoczny (Rys. 3b i d). Z jednej strony, dodatek grafenu w ilości 0,05% wag. spowodował nieznaczny wzrost wytrzymałości na rozciąganie (o 14,3%, Rys. 3d). Z drugiej natomiast strony, ta sama ilość EEG spowodowała spadek wytrzymałości na ściskanie o 7,3% (Rys. 3b). Wpływ grafenu na odkształcalność badanych zapraw wykonanych z CEM II okazał się znikomy.



RYSUNEK 3 Rezultaty badań mechanicznych: a) i b) jednoosiowa wytrzymałość na ściskanie zapraw wykonanych z a) CEM I i b) CEM II oraz c) i d) jednoosiowa wytrzymałość na rozciąganie zapraw wykonanych z c) CEM I i d) CEM II [18].

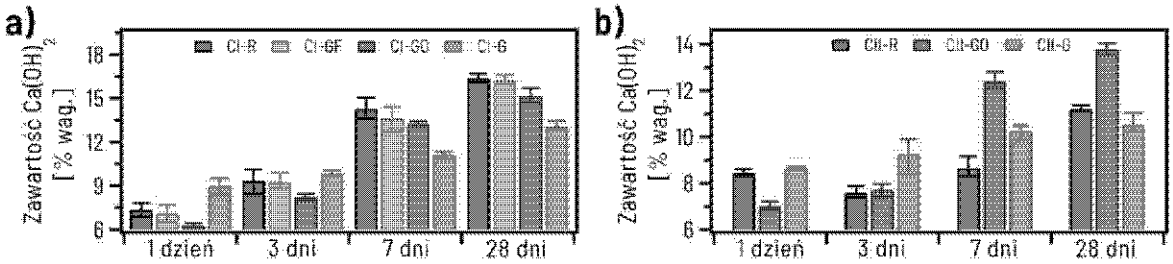
Dodatkowo, wszystkie badania mechaniczne wykonane na próbkach zawierających tlenek grafenu ukazały negatywny efekt, jaki flokulacje i aglomeraty GO wywierają na właściwości zaprawy cementowej, tym samym podkreślając jak ważne jest zapewnienie odpowiedniej konsystencji, urabialności i należytego, równomiernego rozprowadzenia składników zaprawy. Wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie próbek zaprawy

zawierających GO w ilości 0,05% wag. spadła o odpowiednio 11,3% i 17,9% w przypadku zapraw wykonanych z CEM I (Rys. 3a i c) oraz o 12,2% i 19,0% w przypadku zapraw wykonanych z CEM II (Rys. 3b i d).

Podkreślić należy również, iż dodatek płatków grafitu nie wpłynął ani na wytrzymałość na ściskanie zaprawy cementowej, ani na jej odkształcalność, zwiększył natomiast o 21,4% jej wytrzymałość na rozciąganie.

3.3. Mikrostruktura

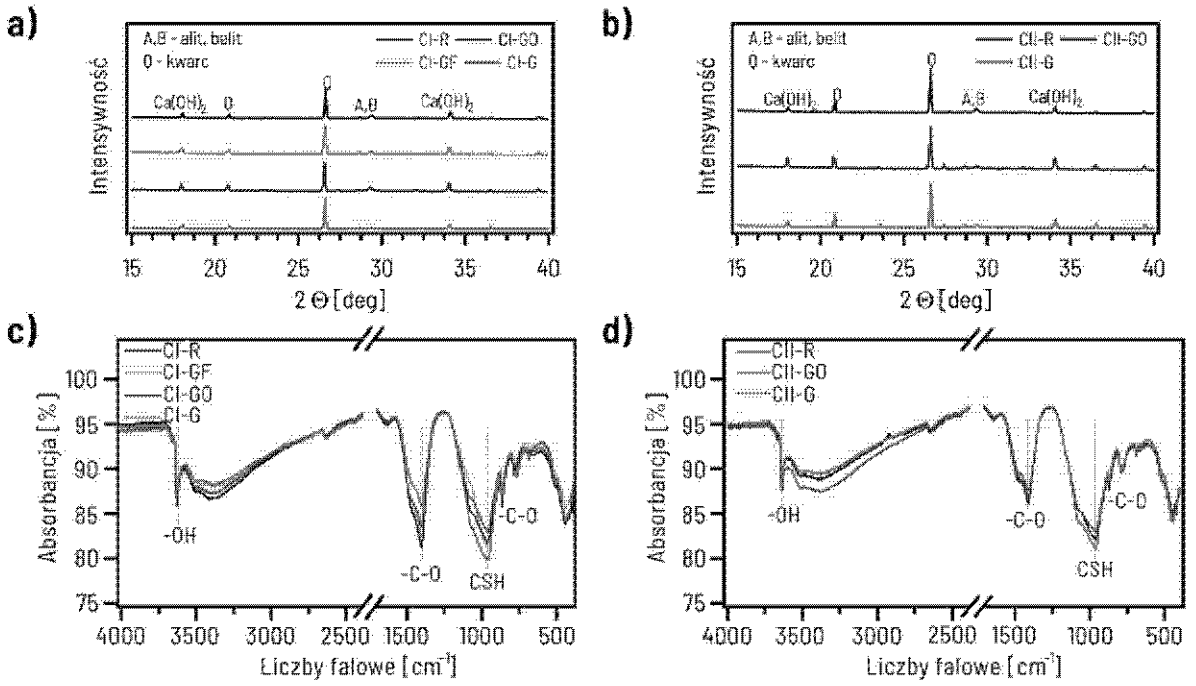
Badania strukturalne przygotowanych wcześniej zapraw cementowych zostały wykonane przy użyciu takich technik, jak termograwimetria (TGA – *Thermogravimetric Analysis*), rentgenografia strukturalna (XRD – *X-Ray Diffraction*), spektroskopia w podczerwieni (FT-IR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), izoterma BET (*Brunauer–Emmett–Teller*) i skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM – *Scanning Electrone Microscopy*). W pierwszej kolejności wykonano TGA dla wszystkich zapraw po 28 dniach dojrzewania, a następnie dla kilku wybranych zapraw badania uzupełniono o analizy próbek 1-, 3- i 7-dniowych. Dodatkowo, dla wybranych 28-dniowych zapraw przeprowadzono także analizy XRD, FT-IR, BET i SEM.



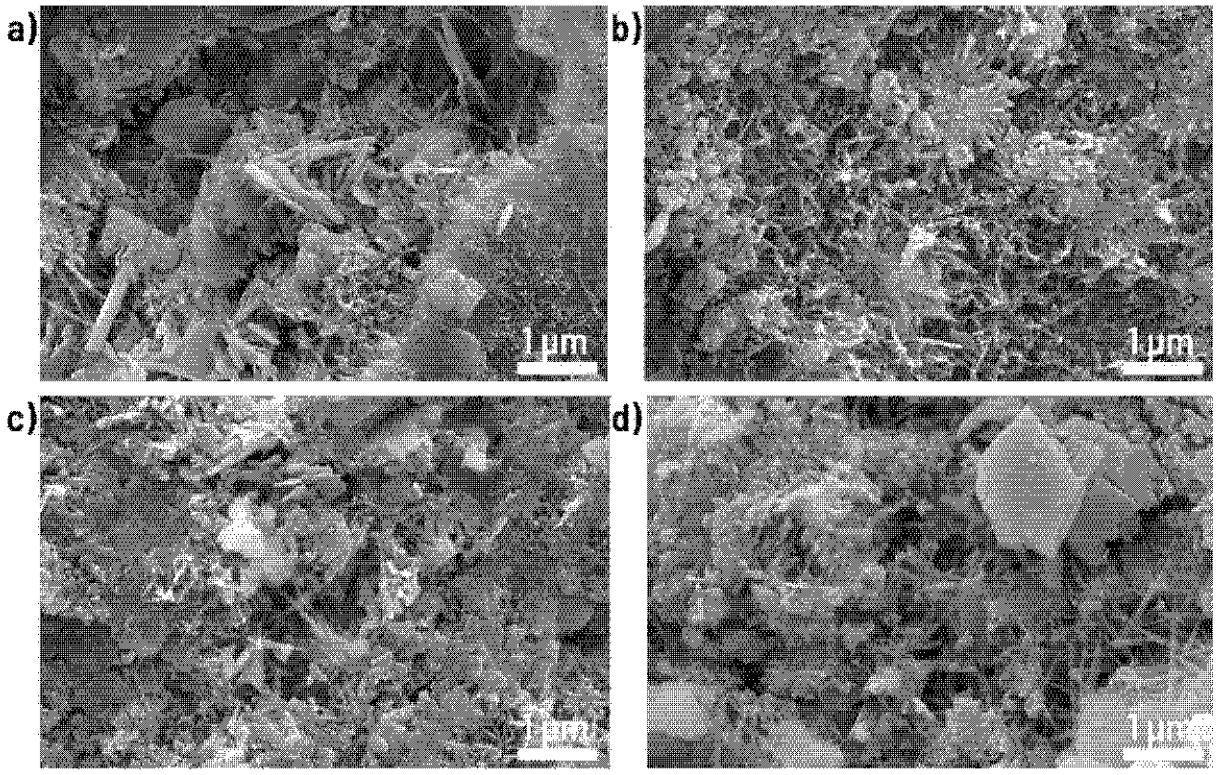
RYSUNEK 4 Zawartość wodorotlenku wapnia w zaprawach cementowych wykonanych z a) CEM I oraz b) CEM II [18].

Dla wszystkich badanych zapraw należy podkreślić widoczny związek pomiędzy wynikami testów mechanicznych, a badaniami strukturalnymi. W przypadku zapraw wykonanych z CEM I zawierających EEG, dodatek grafenu spowodował znaczący spadek zawartości wodorotlenku wapnia w próbkach 28-dniowych, przy czym jego najmniejsza zawartość została zanotowana dla zaprawy CI-G-0,05 (Rys. 4a). Analizy XRD (Rys. 5a) i FT-IR (Rys. 5c) przeprowadzone dla tej zaprawy potwierdziły zmniejszoną zawartość $Ca(OH)_2$ z jednoczesnym wzrostem zawartości wytrzymałej fazy C-S-H. Co więcej, na podstawie wyników XRD, można wywnioskować zwiększony stopień hydratacji próbek z dodatkiem EEG, w których piki reprezentujące kryształy alitu i belitu zniknęły

całkowicie. Na zdjęciach SEM (Rys. 6) próbek z dodatkiem grafenu dostrzec można wyraźnie zwartą mikrostrukturę z wysoką zawartością fazy C-S-H bez widocznych aglomeratów kryształów etryngitu i wodorotlenku wapnia.



RYSUNEK 5 a) i b) Wyniki XRD dla próbek a) CI-R, CI-G-0,05, CI-GO-0,05, CI-GF-0,05 i b) CII-R, CII-G-0,05, CII-GO-0,05. c) i d) Spektra FT-IR dla próbek c) CI-R, CI-G-0,05, CI-GO-0,05, CI-GF-0,05 i d) CII-R, CII-G-0,05, CII-GO-0,05 [18].



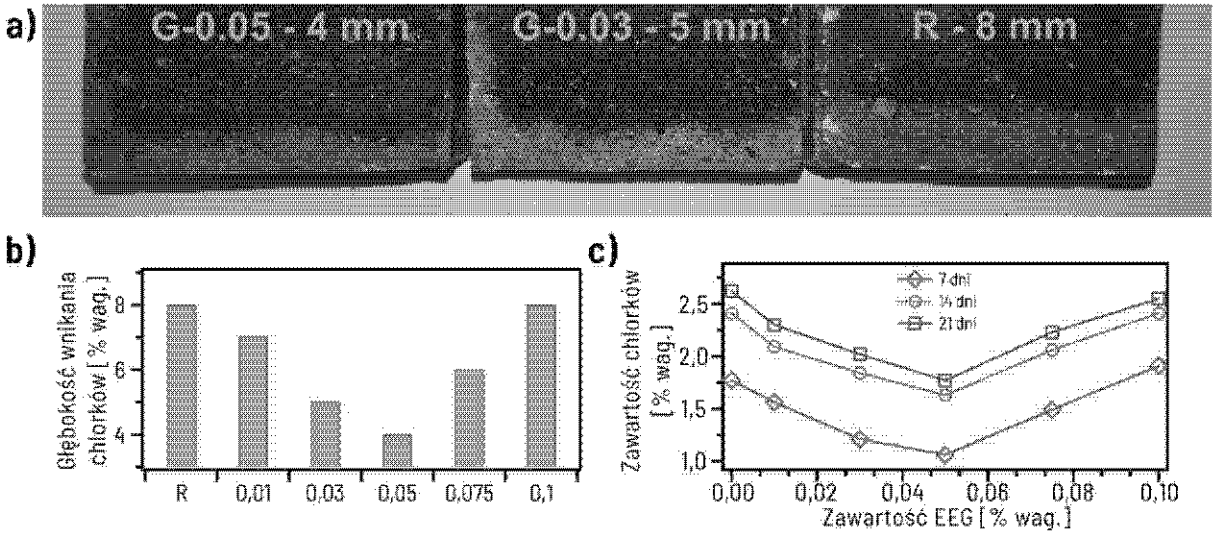
RYSUNEK 6 Zdjęcia SEM próbek: a) CI-R, b) CI-G-0,05, c) CI-GO-0,05 oraz d) CI-GF-0,05 [18].

Badania przeprowadzone na próbkach wykonanych z CEM II (Rys. 4b, 5bi d) potwierdzają wprawdzie z jednej strony, że dodatek EEG promuje znacznie hydratację klinkieru portlandzkiego, jednakże z drugiej strony każą przypuszczać, iż grafen w pewnym stopniu hamuje aktywację i reakcje żużla wielkopiecowego. W efekcie, wpływ grafenu na właściwości zapraw cementowych wykonanych z CEM II pozostał niewielki.

Dodatkowo, badania strukturalne przeprowadzone na zaprawach CI-GO-0,05 oraz CII-GO-0,05 potwierdziły zahamowaną i niepełną hydratację spowodowaną występowaniem aglomeratów GO, niewłaściwą urabialnością i nieprawidłowym rozprowadzeniem składników zaprawy. Natomiast wpływ płatków grafitu na mikrostrukturę zapraw cementowych jest znikomy.

3.4. Odporność korozyjna

Trwałość kompozytów cementowych jest nierozerwalnie związana z ich mikrostrukturą, a w szczególności porowatością, która decyduje o transporcie cieczy i gazów w matrycy cementowej. W związku z ulepszoną i bardziej zwartą mikrostrukturą zapraw cementowych z cementu portlandzkiego z dodatkiem grafenu, kolejnym krokiem badań była ocena odporności korozyjnej tych kompozytów w środowisku chlorków.



RYSUNEK 7 Rezultaty badań odporności korozyjnej w środowisku chlorkowym. a) Próbki CI-R, CI-G-0,03 oraz CI-G-0,05 po 21 dniach przechowywania w roztworze NaCl z widocznym srebrno-białym osadem chlorku srebra ujawniającym głębokość wniknięcia jonów chlorkowych. b) Głębokość wniknięcia chlorków dla wszystkich próbek przechowywanych w roztworze NaCl przez 21 dni. c) Zawartość chlorków we wszystkich badanych próbkach.

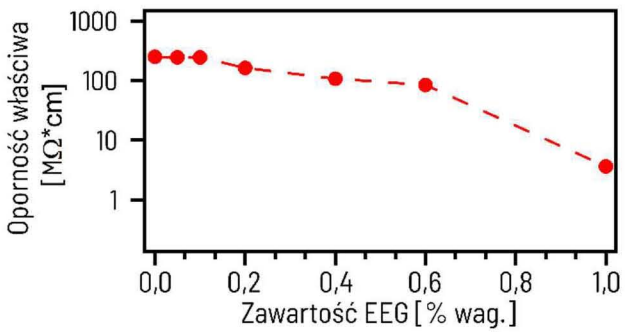
Do badań stworzono sześcienne próbki o wymiarach 40 mm x 40 mm x 40 mm, które po 28 dniach dojrzewania w wodzie były przechowywane przez 7, 14 i 21 dni w roztworze NaCl. Po tym czasie zbadano głębokość wniknięcia jonów chlorkowych przy użyciu azotanu srebra oraz oznaczono dokładną zawartość chlorków stosując miareczkowanie odwrotne Volharda.

Rezultaty badań przedstawiono na Rys. 7. Najbardziej korzystny dodatek EEG na poziomie 0,05% wag. spowodował zmniejszenie głębokości wnikania jonów chlorkowych o 50% - z 8 mm do 4 mm. Co więcej, zawartość chlorków w próbkach tej zaprawy przechowywanych w roztworze NaCl przez 7, 14 i 28 dni była o odpowiednio 40%, 33% i 32% niższa niż w próbkach zaprawy referencyjnej.

3.5. Właściwości elektryczne

W następnym etapie badań wykonano pomiary elektryczne mające na celu zweryfikowanie wpływ grafenu na oporność właściwą zapraw cementowych i oszacowanie punktu perkolacji dla tych zapraw. Do badań wykonano próbki o wymiarach 40 mm x 40 mm x 40 mm z cementu portlandzkiego CEM I z różnymi zawartościami EEG, od 0,05% wag. do 1,0% wag. W trakcie wykonywania zaprawy do próbek wprowadzono po cztery miedziane elektrody. Pomiary elektryczne prowadzone były na 28-dniowych próbkach nasyconych wodą, a następnie suszonych w temperaturze pokojowej przez 1 dzień i 7 dni, a także suszonych przez kolejne 7 dni w temperaturze 40°C do ustabilizowania się masy próbek.

Badania przeprowadzone na próbkach zaprawy referencyjnej potwierdziły silny wpływ wilgotności i przewodności jonowej na oporność kompozytów cementowych. Dodatkowo, pomiary przeprowadzone na próbkach suszonych w temperaturze 40°C uwidoczniły efekt polaryzacji, który spowodował konieczność rejestrowania pomiarów przez ponad 600 s.



RYSUNEK 8 Oporność właściwa zapraw cementowych z różnymi zawartościami EEG po 7 dniach suszenia w temp. 40°C.

Pomiary elektryczne suchych próbek zawierających różne zawartości grafenu ukazały znaczny spadek oporności właściwej zapraw przy dodatku EEG w ilości powyżej 0,6% wag. Na podstawie zarówno kalkulacji analitycznych, jak i pomiarów laboratoryjnych wykonanych w ramach rozprawy doktorskiej punkt perkolacji dla kompozytów cementowych zawierających EEG został oszacowany na 1,0% wag. Dla takiej zawartości grafenu oporność właściwa zapraw zmalała z 246.26 MΩ*cm do 3.64 MΩ*cm (Rys. 8).

3.6. Powierzchnia graniczna

W dzisiejszych czasach projektowanie konstrukcji budowlanych jest nierozerwalnie związane z wykonywaniem symulacji i analiz numerycznych. W trakcie tego typu analiz, jednym z najważniejszych czynników decydujących o poprawnym odwzorowaniu rzeczywistego zachowania konstrukcji jest odpowiedni dobór modelu materiałowego. Z tego właśnie względu, nowo stworzony materiał powinien zostać przebadamy nie tylko w badaniach jednoosiowych pozwalających na wyznaczenie jego wytrzymałości, ale także w złożonym stanie naprężeń, co pozwoli na opracowanie jego powierzchni granicznej.

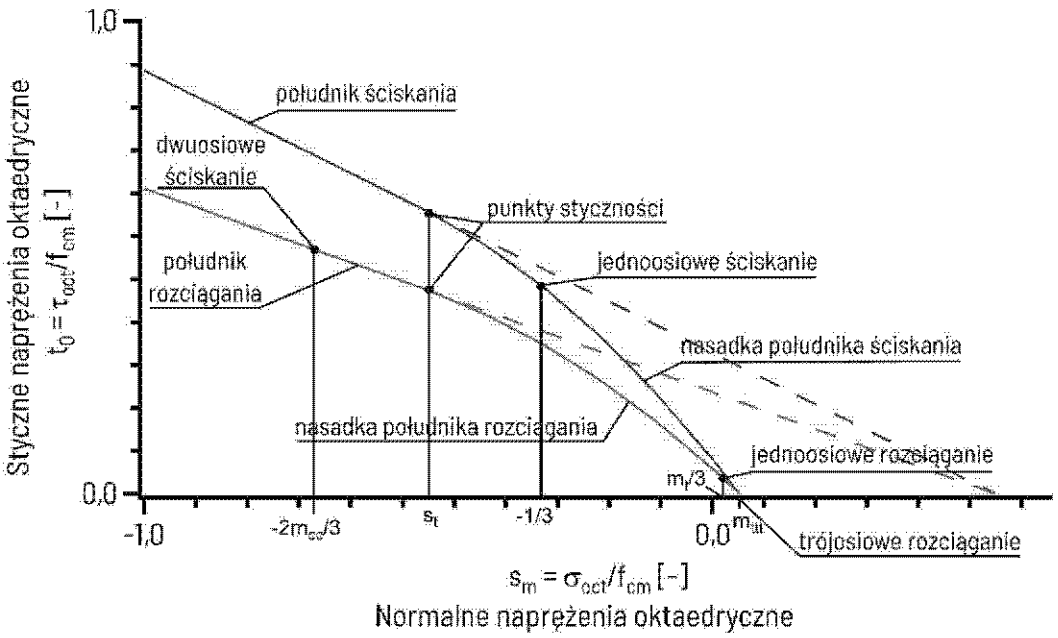
W kolejnym etapie badań przeprowadzono badania trójosiowego ściskania cylindrycznych próbek (średnica ok. 60 mm i wysokość 120 mm) wykonanych z zaprawy CI-G-0,05. Badania były wykonywane przy stałym ciśnieniu na pobocznicę próbki i wzrastającym do zniszczenia obciążeniu osiowym próbki. Zarejestrowane w ten sposób naprężenia pozwoliły na wyznaczenie naprężeń oktaedrycznych niezbędnych do opisu powierzchni granicznej.

W niniejszej pracy powierzchnię graniczną stworzono na podstawie kryterium zniszczenia Willam'a-Warnke [53] zmodyfikowanego przez Majewskiego [32] (Rys. 9). Pierwszym krokiem było wyznaczenie prostoliniowego południka ściskania tak, aby południk ten możliwie jak najdokładniej wpasowywał się w wyniki badań trójosiowych:

$$t_o^c = -0.5975 s_m + 0.2985 \tag{1}$$

Równanie prostoliniowego południka rozciągania zostało wyznaczone zakładając, iż ten południk przecina oś poziomą w tym samym punkcie, co południk ściskania, a także przechodzi przez punkt reprezentujący wytrzymałość na dwuosiowe ściskanie (poczyniono następujące założenie $m_{cc} = \frac{f_{cc}}{f_{cm}} = 1.17$):

$$t_o^t = -0.4310 s_m + 0.2153 \tag{2}$$



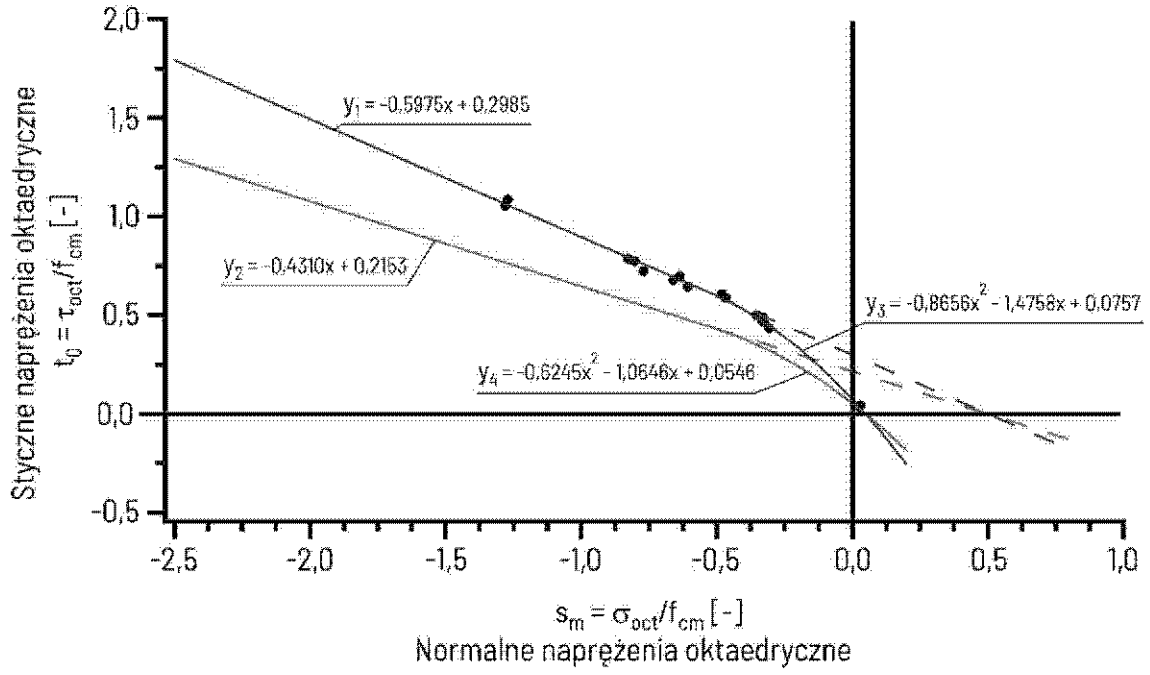
RYSUNEK 9 Południki powierzchni granicznej według zmodyfikowanego kryterium zniszczenia Willam'a-Warnke z parabolicznymi nasadkami (σ_{oct} oznacza normalne naprężenia oktaedryczne, τ_{oct} - styczne naprężenia oktaedryczne, a f_{cm} - średnią wytrzymałość na jednoosiowe ściskanie)[31].

Następnie na podstawie wytrzymałości zaprawy na jednoosiowe ściskanie i rozciąganie oraz pewnych charakterystycznych punktów, przez które powinny przechodzić paraboliczne nasadki, wyznaczono ich równania jako:

$$t_o^t = -0.6245s_m^2 - 1.0646s_m + 0.0546 \quad (3)$$

$$t_o^c = -0.8656s_m^2 - 1.4758s_m + 0.0757 \quad (4)$$

Powierzchnia graniczna wyznaczona na podstawie zmodyfikowanego kryterium zniszczenia Willam'a-Warnke z parabolicznymi nasadkami została przedstawiona na Rys. 10. Powierzchnia graniczna została następnie porównana z powierzchniami otrzymanymi wcześniej dla betonu [16,32] i zaprawy cementowo-wapiennej [48]. Porównanie to ukazało bardzo podobny przebieg wszystkich analizowanych południków, co pozwala przypuszczać, że dodatek EEG ma niewielki wpływ na zachowanie kompozytów cementowych w złożonym stanie naprężeń. Największe rozbieżności między opracowaną w tej pracy powierzchnią graniczną, a przytoczonymi wcześniej powierzchniami są widoczne dla nasadki południka rozciągania, ze względu na istotnie zwiększoną wytrzymałość na jednoosiowe rozciąganie kompozytów z dodatkiem EEG przy jednoczesnym niewielkim wzroście wytrzymałości na jednoosiowe ściskanie. W celu dokładniejszego zdefiniowania południka rozciągania powinny zostać wykonane dokładniejsze badania.



RYSUNEK 10 Opracowana na podstawie badań powierzchnia graniczna na podstawie zmodyfikowanego kryterium zniszczenia Willam'a-Warnke z parabolicznymi nasadkami.

4. Podsumowanie

4.1. Wnioski

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej była ocena możliwości zastosowania w konstrukcjach budowlanych kompozytów cementowych z dodatkiem kilkuwarstwowego grafenu otrzymywanego metodą elektrochemicznego rozwarstwiania grafitu. Celem rozprawy było także poszerzenie wiedzy na temat właściwości kompozytów cementowych zawierających grafen.

Badania przeprowadzone w ramach niniejszej rozprawy pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- Użycie EEG pozwoliło na opracowanie technologicznie prostej i efektywnej metody przygotowywania kompozytów cementowych z dodatkiem grafenu. Wspomniana metoda opiera się na mechanicznym zmieszaniu grafenu z cementem przed dodaniem wody i nie wymaga dodatkowego użycia surfaktantów ani ultradźwięków.

- EEG nie tworzy flokulacji i aglomeratów pod wpływem jonów wapniowych i tym samym nie wpływa na konsystencję badanych zapraw, w przeciwieństwie do stosowanego najczęściej w kompozytach cementowych tlenku grafenu.

- Badania strukturalne zapraw cementowych z dodatkiem EEG pokazały, że grafen zwiększa stopień hydratacji cementu i prowadzi do powstawania zwiększonej ilości fazy C-S-H przy jednoczesnym ograniczonym powstawaniu wodorotlenku wapnia. Ulepszona i bardziej zwarta mikrostruktura zapraw cementowych wykonanych z CEM I z dodatkiem grafenu na poziomie 0,05% wag. doprowadziła do istotnie zwiększonej wytrzymałości na jednoosiowe rozciąganie, tj. o ok. 79%. W przypadku zapraw na bazie CEM II okazało się, że EEG hamuje do pewnego stopnia aktywację i reakcje żużla wielkopiecowego, i tym samym jego efekt na mikrostrukturę i właściwości zapraw pozostaje niewielki.
- Badania odporności korozyjnej w środowisku chlorkowym ujawniły, że dodatek EEG w ilości 0,05% wag. w znaczący sposób zmniejsza głębokość wnikania jonów chlorkowych w zaprawach wykonanych z cementu portlandzkiego.
- Dodatek grafenu na poziomie ok. 1,0% wag. istotnie zredukował oporność właściwą badanych zapraw i został wyznaczony jako punkt perkolacji dla zapraw wykonanych z CEM I.
- Badania trójosiowego ściskania, a także opracowana w ramach tej pracy powierzchnia graniczna pokazały niewielki wpływ EEG na zachowanie się zaprawy cementowej w złożonym stanie naprężeń. Można przypuszczać, iż modele materiałowe dostępne dla betonu i kompozytów cementowych mogą zostać użyte do analiz numerycznych kompozytów cementowych z dodatkiem EEG. Nie mniej jednak, z uwagi na istotnie zwiększoną wytrzymałość na rozciąganie, powinny zostać przeprowadzone dodatkowe badania pozwalające na dokładniejsze zdefiniowanie południka rozciągania, a w szczególności jego parabolicznej nasadki.

4.2. Perspektywy dalszych badań

Niniejsza rozprawa stanowi jedynie pierwszy krok w ocenie możliwości zastosowania grafenu w kompozytach cementowych. Badania prezentowane w rozprawie skoncentrowane były na wybranych właściwościach zapraw cementowych. Wiele aspektów wymaga dalszych badań i lepszego zrozumienia. W szczególności potencjalne użycie EEG w konstrukcjach betonowych wymaga testów wytrzymałościowych przeprowadzonych na betonowych próbkach i wielkoskalowych elementach. Należy

także podkreślić, że badania prezentowane w niniejszej rozprawie dotyczyły tylko próbek 28-dniowych, dlatego też konieczne jest ustalenie wpływu EEG na wytrzymałość kompozytów cementowych po dłuższym czasie. Zbadać należy również wpływ grafenu na skurcz, pełzanie i zmęczenie kompozytów cementowych.

Aby w pełni ocenić wpływ EEG na trwałość kompozytów cementowych, powinny zostać przeprowadzone dodatkowe badania korozyjne weryfikujące wyniki otrzymane w tej rozprawie, a także badania takie, jak: badanie nasiąkliwości, mrozoodporności czy karbonatyzacji. Oceniona zostanie także możliwość zastosowanie EEG w ochronie katodowej zbrojenia.

Choć przeprowadzone w ramach niniejszej rozprawy pomiary elektryczne pozwoliły na oszacowanie punktu perkolacji, kolejnym istotnym krokiem będą badania piezorezystywne mające na celu sprawdzenie czy wybrana ilość grafenu pozwala na stabilny monitoring betonowych próbek i elementów. Przeprowadzone zostaną także badania piezorezystywne wielkoskalowych betonowych elementów z przewodzącą jedynie otuliną po stronie rozciąganej. Oceniona zostanie także możliwość zastosowania grafenu w zaprawach naprawczych, które mogłyby pełnić jednocześnie funkcje samo-monitorujących się materiałów do zastosowania w monitoringu strukturalnym konstrukcji budowlanych.

Dodatkowo, badania trójosiowe powinny zostać uzupełnione o badania pozwalające na dokładniejsze zdefiniowanie południka rozciągania, a więc powinno się przeprowadzić badania przy stałym obciążeniu osiowym próbki i zwiększającym się do zniszczenia ciśnieniu na pobocznicę. Opracowana w ten sposób powierzchnia graniczna powinna zostać zaimplementowana do oprogramowania pozwalającego na przeprowadzenie symulacji numerycznych badanych elementów.

BIBLIOGRAFIA

[1] Bai, S., Jiang, L., Xu, N., Jin, M., and Jiang, S., Enhancement of mechanical and electrical properties of graphene/cement composite due to improved dispersion of graphene by addition of silica fume, *Constr. Build. Mater.* 164 (2018) 433–441.

[2] Cahen, D., and Lubomirsky, I., Energy, the global challenge, and materials, *Mater. Today* 11 (2008) 16–20.

[3] Chuah, S., Li, W., Chen, S. J., Sanjayan, J. G., and Duan, W. H., Investigation on dispersion of graphene oxide in cement composite using different surfactant treatments, *Constr. Build. Mater.* 161 (2018) 519–527.

[4] Czarnecki, L., and Kurdowski, W., Tendencje kształtujące przyszłość betonu, *Budownictwo, Technol. Archit.* 37 (2007) 50–55.

[5] Du, H., Gao, H. J., and Pang, S. D., Improvement in concrete resistance against water and chloride ingress by adding graphene nanoplatelet, *Cem. Concr. Res.* 83 (2016) 114–123.

[6] Du, H., and Pang, S. D., Enhancement of barrier properties of cement mortar with graphene nanoplatelet, *Cem. Concr. Res.* 76 (2015) 10–19.

[7] Eredia, M., Bertolazzi, S., Leydecker, T., El Garah, M., Janica, I., Melinte, G., et al., Morphology and Electronic Properties of Electrochemically Exfoliated Graphene, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017) 3347–3355.

[8] Hager, I., Materiały budowlane i zrównoważony rozwój, *Nasza Politech.* 12 (2016) 26–28.

[9] Hanus, M. J., and Harris, A. T., Nanotechnology innovations for the construction industry, *Prog. Mater. Sci.* 58 (2013) 1056–1102.

[10] Hobbs, D. W., Concrete deterioration: causes, diagnosis, and minimising risk, *Int. Mater. Rev.* 46 (2001) 117–144.

[11] Hou, D., Lu, Z., Li, X., Ma, H., and Li, Z., Reactive molecular dynamics and experimental study of graphene-cement composites: Structure, dynamics and reinforcement mechanisms, *Carbon* 115 (2017) 188–208.

[12] Kang, D., Seo, K. S., Lee, H., and Chung, W., Experimental study on mechanical strength of GO-cement composites, *Constr. Build. Mater.* 131 (2017) 303–308.

[13] Kang, X., Zhu, X., Qian, J., Liu, J., and Huang, Y., Effect of graphene oxide (GO) on hydration of tricalcium silicate (C3S), *Constr. Build. Mater.* 203 (2019) 514–524.

[14] Kaur, R., and Kothiyal, N. C., Comparative effects of sterically stabilized functionalized carbon nanotubes and graphene oxide as reinforcing agent on physico-mechanical properties and electrical resistivity of cement nanocomposites, *Constr. Build. Mater.* 202 (2019) 121–138.

[15] Kim, J., Cote, L. J., and Huang, J., Two dimensional soft material: New faces of graphene oxide, *Acc. Chem. Res.* 45 (2012) 1356–1364.

[16] Klemczak, B., Adapting of the Willam-Warnke failure criteria for young concrete, *Arch. Civ. Eng.* 53 (2007) 323–338.

[17] Krystek, M., Górski, M., Szojda, L., Ciesielski, A., Pakulski, D., Patroniak, V., et al., Sposób wytwarzania kompozytu cementowego z dodatkiem grafenu [Preparation method of cementitious composite with the addition of graphene], Patent application P.424610, 2018.

[18] Krystek, M., Pakulski, D., Patroniak, V., Górski, M., Szojda, L., Ciesielski, A., et al., High-Performance Graphene-Based Cementitious Composites, *Adv. Sci.* (2019) 1801195.

[19] Le, J.-L., Du, H., and Pang, S. D., Use of 2D Graphene Nanoplatelets (GNP) in cement composites for structural health evaluation, *Compos. Part B Eng.* 67 (2014) 555–563.

[20] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., and Hone, J., Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* 321 (2008) 385–388.

[21 Lee, J., Mahendra, S., and Alvarez, P. J. J., Nanomaterials in the construction industry: A review of their applications and environmental health and safety considerations, *ACS Nano* 4 (2010) 3580–3590.

[22] Li, W., Li, X., Chen, S. J., Liu, Y. M., Duan, W. H., and Shah, S. P., Effects of graphene oxide on early-age hydration and electrical resistivity of Portland cement paste, *Constr. Build. Mater.* 136 (2017) 506–514.

[23] Li, X., Korayem, A. H., Li, C., Liu, Y., He, H., Sanjayan, J. G., et al., Incorporation of graphene oxide and silica fume into cement paste: A study of dispersion and compressive strength, *Constr. Build. Mater.* 123 (2016) 327–335.

[24] Li, X., Li, C., Liu, Y., Chen, S. J., Wang, C. M., Sanjayan, J. G., et al., Improvement of mechanical properties by incorporating graphene oxide into cement mortar, *Mech. Adv. Mater. Struct.* 25 (2018) 1313–1322.

[25] Li, X., Liu, Y. M., Li, W. G., Li, C. Y., Sanjayan, J. G., Duan, W. H., et al., Effects of graphene oxide agglomerates on workability, hydration, microstructure and compressive strength of cement paste, *Constr. Build. Mater.* 145 (2017) 402–410.

[26] Li, X., Lu, Z., Chuah, S., Li, W., Liu, Y., Duan, W. H., et al., Effects of graphene oxide aggregates on hydration degree, sorptivity, and tensile splitting strength of cement paste, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 100 (2017) 1–8.

[27] Liu, Q., Xu, Q., Yu, Q., Gao, R., and Tong, T., Experimental investigation on mechanical and piezoresistive properties of cementitious materials containing graphene and graphene oxide nanoplatelets, *Constr. Build. Mater.* 127 (2016) 565–576.

[28] Long, W.-J., Wei, J.-J., Xing, F., and Khayat, K. H., Enhanced dynamic mechanical properties of cement paste modified with graphene oxide nanosheets and its reinforcing mechanism, *Cem. Concr. Compos.* 93 (2018) 127–139.

[29] Lu, Z., Li, X., Hanif, A., Chen, B., Parthasarathy, P., Yu, J., et al., Early-age interaction mechanism between the graphene oxide and cement hydrates, *Constr. Build. Mater.* 152 (2017) 232–239.

[30] Lv, S., Ma, Y., Qiu, C., Sun, T., Liu, J., and Zhou, Q., Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites, *Constr. Build. Mater.* 49 (2013) 121–127.

[31] Majewski, S., *Mechanika betonu konstrukcyjnego w ujęciu sprężysto-plastycznym*, (Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2003).

[32] Majewski, S., MWW3 -Elasto-plastic model for concrete, *Arch. Civ. Eng.* 50 (2004) 11–42.

[33] Manzano, H., Enyashin, A. N., Dolado, J. S., Ayuela, A., Frenzel, J., and Seifert, G., Do cement nanotubes exist?, *Adv. Mater.* 24 (2012) 3239–3245.

[34] Miller, S. A., Horvath, A., and Monteiro, P. J. M., Impacts of booming concrete production on water resources worldwide, *Nat. Sustain.* 1 (2018) 69–76.

[35] Mohammed, A., Sanjayan, J. G., Duan, W. H., and Nazari, A., Incorporating graphene oxide in cement composites: A study of transport properties, *Constr. Build. Mater.* 84 (2015) 341–347.

[36] Mokhtar, M. M., Abo-El-Enein, S. A., Hassaan, M. Y., Morsy, M. S., and Khalil, M. H., Mechanical performance, pore structure and micro-structural characteristics of graphene oxide nano platelets reinforced cement, *Constr. Build. Mater.* 138 (2017) 333–339.

[37] Monteiro, P. J. M., Miller, S. A., and Horvath, A., Towards sustainable concrete, *Nat. Mater.* 16 (2017) 698–699.

[38] Pan, Z., He, L., Qiu, L., Korayem, A. H., Li, G., Zhu, J. W., et al., Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide-cement composite, *Cem. Concr. Compos.* 58 (2015) 140–147.

[39] Peng, H., Ge, Y., Cai, C. S., Zhang, Y., and Liu, Z., Mechanical properties and microstructure of graphene oxide cement-based composites, *Constr. Build. Mater.* 194 (2019) 102–109.

[40] Plassais, A., Pomiès, M.-P., Lequeux, N., Boch, P., Korb, J.-P., and Petit, D., Micropore size analysis in hydrated cement paste by NMR, *Comptes Rendus l'Académie Des Sci. - Ser. IIC - Chem.* 4 (2001) 805–808.

[41] Qureshi, T. S., Panesar, D. K., Sidhureddy, B., Chen, A., and Wood, P. C., Nano-cement composite with graphene oxide produced from epigenetic graphite deposit, *Compos. Part B Eng.* 159 (2019) 248–258.

[42] Rehman, S. K. U., Ibrahim, Z., Memon, S. A., Javed, M. F., and Khushnood, R. A., A sustainable graphene based cement composite, *Sustain.* 9 (2017) 1–20.

[43] Richardson, I. G., Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1733–1777.

[44] Shang, Y., Zhang, D., Yang, C., Liu, Y., and Liu, Y., Effect of graphene oxide on the rheological properties of cement pastes, *Constr. Build. Mater.* 96 (2015) 20–28.

[45] Sharma, S., and Kothiyal, N. C., Comparative effects of pristine and ball-milled graphene oxide on physico-chemical characteristics of cement mortar nanocomposites, *Constr. Build. Mater.* 115 (2016) 256–268.

[46] Silva, R. A., Castro Guetti, P., Luz, M. S., Rouxinol, F., and Gelamo, R. V., Enhanced properties of cement mortars with multilayer graphene nanoparticles, *Constr. Build. Mater.* 149 (2017) 378–385.

[47] Sobolkina, A., Mechtcherine, V., Khavrus, V., Maier, D., Mende, M., Ritschel, M., et al., Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 1104–1113.

[48] Szojda, L., *Analiza numeryczna wpływu nieciągłych deformacji podłoża na budynki ścianowe*, (Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2009).

[49] Torabian Isfahani, F., Li, W., and Redaelli, E., Dispersion of multi-walled carbon nanotubes and its effects on the properties of cement composites, *Cem. Concr. Compos.* 74 (2016) 154–163.

[50] Dela Vega, M. S. D. C., and Vasquez, M. R., Plasma-functionalized exfoliated multilayered graphene as cement reinforcement, *Compos. Part B Eng.* 160 (2019) 573–585.

[51] Wang, B., and Zhao, R., Effect of graphene nano-sheets on the chloride penetration and microstructure of the cement based composite, *Constr. Build. Mater.* 161 (2018) 715–722.

[52] Wang, M., Yao, H., Wang, R., and Zheng, S., Chemically functionalized graphene oxide as the additive for cement-matrix composite with enhanced fluidity and toughness, *Constr. Build. Mater.* 150 (2017) 150–156.

[53] Willam, K. J., and Warnke, E. P., Constitutive models for the triaxial behaviour of concrete, *Int. Assoc. Bridg. Struct. Eng. Proc.* 19 (1975) 1–30.

[54] Xu, J., and Zhang, D., Pressure-sensitive properties of emulsion modified graphene nanoplatelets/cement composites, *Cem. Concr. Compos.* 84 (2017) 74–82.

[55] Yang, H., Cui, H., Tang, W., Li, Z., Han, N., and Xing, F., A critical review on research progress of graphene/cement based composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 102 (2017) 273–296.

[56] Yang, H., Monasterio, M., Cui, H., and Han, N., Experimental study of the effects of graphene oxide on microstructure and properties of cement paste composite, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 102 (2017) 263–272.

[57] Zhao, L., Guo, X., Ge, C., Li, Q., Guo, L., Shu, X., et al., Mechanical behavior and toughening mechanism of polycarboxylate superplasticizer modified graphene oxide reinforced cement composites, *Compos. Part B Eng.* 113 (2017) 308–316.

[58] Zhu, X. H., Kang, X. J., Yang, K., and Yang, C. H., Effect of graphene oxide on the mechanical properties and the formation of layered double hydroxides (LDHs) in alkali-activated slag cement, *Constr. Build. Mater.* 132 (2017) 290–295.