



**Politechnika
Śląska**



**Wydział
Budownictwa**

Praca Doktorska

Analiza możliwości zastosowania funkcjonalnych nanokompozytów cementowych jako materiału naprawczego i samomonitorującego w konstrukcjach budowlanych

Doktorant:

mgr inż. Eryk Goldmann

Promotor:

prof. dr hab. inż. Barbara Klemczak

Promotor Pomocniczy:

dr inż. Marcin Górski prof. PŚ



Praca realizowana w ramach Uniwersytetu Europejskiego EURECA-PRO

GLIWICE 2025

Streszczenie

Nanotechnologia znajduje coraz szersze zastosowanie w materiałach budowlanych. Możliwości modyfikacji tradycyjnych materiałów na poziomie molekularnym oraz tworzenie powłok opartych o nanomateriały pozwalają na kształtowanie właściwości podstawowych oraz nadawanie unikalnych cech funkcjonalnych. Cechy te przyczyniają się do zwiększenia bezpieczeństwa użytkowania konstrukcji i potencjalnego zmniejszenia kosztów eksploatacji, a poprawa wytrzymałości i trwałości materiałów budowlanych poprzez dodatek nanomateriałów może skutkować zmniejszeniem ich wpływu na środowisko dzięki ograniczeniu zużycia surowców naturalnych oraz częstotliwości napraw i renowacji.

Wśród mnogości dostępnych nanomateriałów, dużą uwagę poświęca się materiałom węglowym. Dzięki bardzo wysokiej wytrzymałości oraz przewodności elektrycznej znajdują one zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, również w budownictwie. Dodatek materiałów takich jak nanorurki węglowe, grafen lub nanowłókna węglowe do kompozytów cementowych pozytywnie wpływa na ich wytrzymałość i mikrostrukturę, a ponadto pozwala na nadanie im cech funkcjonalnych związanych z samodetekcją odkształceń oraz generacją ciepła i zbieraniem energii.

W niniejszej pracy doktorskiej skupiono się na wpływie dodatku komercyjnie dostępnych nanorurek węglowych na szereg cech podstawowych, jak również przewodność elektryczną oraz trwałość zapraw cementowych. Podjęto próbę opracowania optymalnego składu zaprawy cementowej ze szczególnym uwzględnieniem cech związanych z możliwością jej zastosowania jako materiału do naprawy i monitoringu konstrukcji budowlanych.

W badaniach wykorzystano zaprawy cementowe złożone z cementu portlandzkiego CEM I, piasku normowego oraz nanorurek węglowych w dawkach 0,05%; 0,1%; 0,2%; 0,5% oraz 1,0% w odniesieniu do masy cementu. Wykonano dwie serie próbek: o normowych proporcjach składników oraz ze zwiększoną ilością cementu. Probki poddano badaniom cech podstawowych takich jak: właściwości reologiczne świeżej mieszanki, skurcz wysychania, gęstość objętościowa, zawartość powietrza, nasiąkliwość, podciąganie kapilarne, wytrzymałość na zginanie i ściskanie. Zbadano również wpływ dodatku nanomateriału na mikrostrukturę oraz porowatość zapraw, a także trwałość w badaniach starzeniowych, migrację jonów chlorkowych, karbonatyzację i korozję biologiczną w środowisku ściekowym. W ramach badania możliwości nadania cech funkcjonalnych zbadano wpływ dodatku nanomateriału na przewodność elektryczną zapraw w różnym stanie nasycenia wodą.

Uzyskane wyniki wskazują na złożony wpływ dodatku nanorurek węglowych na podstawowe właściwości zapraw cementowych. Wraz ze wzrostem zawartości nanomateriału pogarszała się płynność i wytrzymałość mechaniczna badanych zapraw. Porowatość zapraw uległa zmniejszeniu, zmniejszyła się również wielkość porów, co stanowiło pozytywny wynik. Przewodność elektryczna, istotna dla zastosowania nanokompozytów cementowych jako materiałów funkcjonalnych, zgodnie z oczekiwaniami oraz wynikami prezentowanymi w literaturze wykazała silną zależność od wilgotności próbek i jedynie dla najwyższych stężeń nanorurek węglowych uzyskano stabilną przewodność elektryczną w stanie suchym. Wykonane badania związane z odpornością korozyjną kompozytów cementowych wstępnie wykazały pozytywny wpływ dodatku nanorurek węglowych na trwałość zapraw, konieczne są jednak dalsze badania w tym zakresie.

Uzyskane wyniki stanowią podstawę do dalszego rozwijania i optymalizacji składu zapraw cementowych z dodatkiem nanorurek węglowych w celu uzyskania funkcjonalnych materiałów do zastosowań w monitoringu i wzmocnieniu konstrukcji. Dalsze badania skupione będą na praktycznych zastosowaniach i możliwych aplikacjach nanokompozytów cementowych w rzeczywistych elementach konstrukcyjnych w charakterze czujnika odkształceń i uszkodzeń. Materiały tego typu mają potencjał do zmniejszenia wpływu środowiskowego materiałów budowlanych poprzez implementację w nowoczesnych miastach przyszłości.

Abstract

Nanotechnology finds increasing use in building materials. The possibility of modifying traditional building materials on a molecular level and creating coatings based on nanomaterials allows for shaping their basic properties and employing unique functional properties. These properties contribute to the increasing safety of use of the structure and potential reduction in operation costs, while the improvement of strength and durability of building materials through the addition of nanomaterials reduced their environmental impact through reduction of natural resource consumption and frequency of renovations.

Among multiple available nanomaterials, a large attention is given to carbon nanomaterials. Thanks to a very high mechanical strength and electrical conductivity, they can be used in many branches of industry, including civil engineering. The addition of carbon nanomaterials such as carbon nanotubes, graphene or carbon nanofibers into the cement-based composites improves their strength and microstructure and allows for implementing functional properties connected with self-sensing of strain, heat generation or energy harvesting.

The presented doctoral thesis focused on the influence of commercially available carbon nanotubes on a variety of basic properties, electrical conductivity and durability of cement mortars. An attempt was made to design an optimal composition of the cement mortar with a specific focus on properties related to the possibility of using it as a material for strengthening and monitoring of building structures.

Cement mortars used in research consisted of ordinary Portland cement CEM I, standard sand and dosages of carbon nanotubes of 0,05%; 0,1%; 0,2%; 0,5% and 1,0% as referred to the mass of cement. Two sets of samples were prepared with standard proportions of components and with an increased amount of cement. Samples were tested for basic properties including: rheological properties of fresh mix, drying shrinkage, bulk density, air content, water absorption, capillary absorption, flexural and compressive strength. The influence of the nanomaterial addition on the microstructure and porosity of mortars was also tested along with durability under ageing tests, chloride ion migration, carbonation and sewer-induced biological corrosion. To test the possibility of using mortars as functional materials, electrical conductivity in various humidity conditions was measured.

The acquired results imply a significant and mostly negative influence of the carbon nanotubes addition on the basic properties of cement mortars. With an increase in nanomaterial dosage flowability and mechanical strength of the tested mortars decreased. Porosity and pore diameter decreased which was considered a positive result. Electrical conductivity, a vital property for implementing the nanocomposites as functional materials, was, as expected and found in the literature, strongly connected with sample humidity and only for the highest dosages it was possible to acquire a stable conductivity in a dry state. Tests regarding the corrosive resistance of the cement-based composites revealed positive influence of carbon nanotube addition on the durability of the mortars however more tests are required.

The acquired results are a base for further development and optimization of the mix design of cement mortars with carbon nanotubes to create functional materials for monitoring and strengthening of building structures. Further works will focus on practical use and possible applications of cement-based nanocomposites in real structural elements as strain and damage sensors. Materials of this kind have the potential to reduce the environmental impact of building materials through implementation in modern cities.

Spis treści

1.	Wprowadzenie	9
2.	Przegląd literatury	10
2.1.	Nanomateriały w budownictwie	10
2.2.	Nanomateriały węglowe	12
2.2.1.	Fulereny	12
2.2.2.	Nanorurki węglowe	13
2.2.3.	Grafen	15
2.2.4.	Nanowłókna węglowe	17
2.3.	Nanokompozyty cementowe	18
2.3.1.	Dyspersja nanomateriałów	18
2.3.2.	Właściwości reologiczne świeżej mieszanki cementowej	22
2.3.3.	Skurcz	25
2.3.4.	Ciepło hydratacji	27
2.3.5.	Mikrostruktura	31
2.3.6.	Właściwości mechaniczne	35
2.3.7.	Przewodność elektryczna	39
2.3.8.	Materiały funkcjonalne	42
3.	Założenia, teza i cele pracy	46
4.	Badania doświadczalne	47
4.1.	Zakres badań doświadczalnych	47
4.2.	Charakterystyka materiałów zastosowanych w badaniach	48
4.3.	Dyspersja wodna nanomateriału	49
4.3.1.	Dobór środka czynnego	50
4.3.1.1.	Założenia i metoda badań	50
4.3.1.2.	Wyniki badań	50
4.3.1.3.	Podsumowanie	53
4.3.2.	Dobór czasu sonikacji	54
4.3.2.1.	Założenia i metoda badań	54
4.3.2.2.	Wyniki badań	55
4.3.2.3.	Podsumowanie	57
4.3.3.	Dobór składu końcowego	57
4.3.3.1.	Założenia i metoda badań	57
4.3.3.2.	Wyniki badań	57
4.3.3.3.	Podsumowanie	58
4.4.	Przygotowanie próbek do badań	58
4.5.	Wpływ nanomateriału na konsystencję i właściwości reologiczne świeżej zaprawy	59
4.5.1.	Założenia i metoda badań (Rozpływ)	59

4.5.2.	Wyniki badań (Rozpływ)	59
4.5.3.	Założenia i metoda badań (Reometr)	63
4.5.4.	Wyniki badań (Reometr)	64
4.5.5.	Podsumowanie	68
4.6.	Skurcz	70
4.6.1.	Założenia i metoda badań	70
4.6.2.	Wyniki badań.....	70
4.6.3.	Podsumowanie	73
4.7.	Zawartość powietrza.....	73
4.7.1.	Założenia i metoda badań	73
4.7.2.	Wyniki badań.....	74
4.7.3.	Podsumowanie	75
4.8.	Gęstość objętościowa	75
4.8.1.	Założenia i metoda badań	75
4.8.2.	Wyniki.....	76
4.8.3.	Podsumowanie	77
4.9.	Wpływ nanomateriału na mikrostrukturę	77
4.9.1.	Dyfrakcja rentgenowska.....	77
4.9.1.1.	Założenia i metoda badań.....	77
4.9.1.2.	Wyniki badań	77
4.9.1.3.	Podsumowanie.....	81
4.9.2.	Analiza termograwimetryczna	81
4.9.2.1.	Założenia i metoda badań.....	81
4.9.2.2.	Wyniki badań	82
4.9.2.3.	Podsumowanie.....	86
4.9.3.	Skaningowa mikroskopia elektronowa	87
4.9.3.1.	Założenia i metoda badań.....	87
4.9.3.2.	Wyniki badań	87
4.9.3.3.	Podsumowanie.....	93
4.9.4.	Porowatość.....	94
4.9.4.1.	Założenia i metoda badań.....	94
4.9.4.2.	Wyniki badań	94
4.9.4.3.	Podsumowanie.....	99
4.9.5.	Podsumowanie badań mikrostruktury	99
4.10.	Nasiąkliwość.....	100
4.10.1.	Założenia i metoda badań	100
4.10.2.	Wyniki badań.....	100
4.10.3.	Podsumowanie	102

4.11.	Podciąganie kapilarne.....	102
4.11.1.	Założenia i metoda badań	102
4.11.2.	Wyniki badań.....	103
4.11.3.	Podsumowanie	104
4.12.	Wytrzymałość mechaniczna	105
4.12.1.	Wytrzymałość na zginanie	105
4.12.1.1.	Założenia i metoda badań	105
4.12.1.2.	Wyniki badań	106
4.12.1.3.	Podsumowanie	109
4.12.2.	Wytrzymałość na ściskanie	109
4.12.2.1.	Założenia i metoda badań	109
4.12.2.2.	Wyniki badań	109
4.12.2.3.	Podsumowanie	113
4.12.3.	Podsumowanie badań wytrzymałości	113
4.13.	Badania DIC.....	114
4.13.1.	Założenia i metoda badań	114
4.13.2.	Wyniki badań.....	116
4.13.3.	Podsumowanie	121
4.14.	Badania starzeniowe.....	121
4.14.1.	Założenia i metoda badań	121
4.14.2.	Wyniki badań.....	122
4.14.3.	Podsumowanie	125
4.15.	Przewodność elektryczna	126
4.15.1.	Założenia i metoda badań	126
4.15.2.	Wyniki badań.....	127
4.15.3.	Podsumowanie	138
4.16.	Przewodność termiczna	138
4.16.1.	Założenia i metoda badań	138
4.16.2.	Wyniki badań.....	140
4.16.3.	Podsumowanie	142
4.17.	Korozja spowodowana karbonatyzacją.....	143
4.17.1.	Założenia i metoda badań	143
4.17.2.	Wyniki badań.....	143
4.17.3.	Podsumowanie	144
4.18.	Korozja chlorkowa.....	145
4.18.1.	Założenia i metoda badań	145
4.18.2.	Wyniki badań.....	146
4.18.3.	Podsumowanie	150

4.19.	Korozja biologiczna w środowisku ściekowym	150
4.19.1.	Założenia i metoda badań	150
4.19.2.	Wyniki badań.....	151
4.19.3.	Podsumowanie	158
4.20.	Podsumowanie wyników badań	159
5.	Dyskusja wyników pod kątem zastosowania zapraw do naprawy i monitoringu	160
6.	Wnioski końcowe i dalsze kierunki badań	162
6.1.	Podsumowanie	162
6.2.	Wnioski	163
6.3.	Dalsze kierunki badań.....	163
	Bibliografia.....	165
	Normy.....	165
	Literatura	166

1. Wprowadzenie

Nanotechnologia stanowi stosunkowo nową dziedzinę nauki, której początki praktyczne sięgają lat 80 XX wieku, a rozważania teoretyczne kilka dekad wcześniej. Za pomysłodawcę koncepcji nanotechnologii uznaje się amerykańskiego fizyka i noblistę Richarda Feynmana oraz jego słynny wykład wygłoszony 29 grudnia 1959 roku. na spotkaniu Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego pt. „There’s plenty of room at the bottom.” [1]. Termin nanotechnologia został po raz pierwszy użyty w 1974 roku przez profesora Norio Taniguchi z uniwersytetu w Tokio [2]. Pierwotna definicja dotyczyła modyfikacji materiałów na poziomie molekularnym i brzmiała: „Nano-technologia dotyczy procesów separacji, konsolidacji i deformacji materiałów o jeden atom lub jedną molekułę.” Niedługo później, w 1980 roku., podobna definicja została sformułowana przez inżyniera K. Erica Drexlera, który nie znając definicji Taniguchiego doszedł do podobnych wniosków pod wpływem lektury referatu Feynmana i wkrótce potem rozwinął podwaliny inżynierii molekularnej jako nowej dziedziny nauki. Napisał również pierwszą rozprawę doktorską w dziedzinie nanotechnologii opublikowaną później jako książkę [3]. Z czasem definicja nanotechnologii została uszczegółowiona i w obecnej formie brzmi: „aplikacja wiedzy naukowej w celu manipulacji, kontroli i restrukturyzacji materii na poziomie atomowym i molekularnym w zakresie wymiarów 1-100nm w celu wykorzystanie zależnych od rozmiaru i struktury cech i zjawisk odmiennych od tych w większych skalach” [4].

Kolejnymi istotnymi krokami w rozwoju nanotechnologii było wynalezienie w 1981 roku skaningowego mikroskopu tunelowego przez Gerda Binniga i Heinricha Rohrera. Wynalazek ten umożliwił obserwacje oraz modyfikacje materiałów na poziomie atomowym i przyniósł autorom nagrodę Nobla w 1986 roku. W tym samym roku Drexler opublikował pierwszą książkę w dziedzinie nanotechnologii zatytułowaną: „Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology” [5], która spopularyzowała jego teorię inżynierii molekularnej. Kolejnym istotnym krokiem w rozwoju nanotechnologii było odkrycie w 1985 roku fulerenów przez zespół Roberta Curla, Harolda Kroto i Richarda Smalleya [4]. Zaobserwowali oni istnienie sferycznych, stabilnych form węgla w osadzie powstałym po odparowaniu grafitu w atmosferze obojętnej. Struktura fulerenów, o wzorze chemicznym C₆₀ stała się pierwszą spośród grupy nanomateriałów węglowych. Niedługo później, w 1991 roku japoński fizyk Sumio Iijima zaobserwował nanomateriały węglowe w formie wydłużonych, pustych w środku tubalnych kształtów, nazwanych później nanorurkami węglowymi. Licząca na ten moment dwóch przedstawicieli grupa nanomateriałów węglowych została poszerzona w 2004 roku, gdy Andre Geim i Konstantin Novoselov dokonali odkrycia dwuwymiarowego materiału węglowego - grafenu. Dzięki szerokiej gamie zastosowań, wysokiej wytrzymałości, odporności na skrajne warunki oraz bardzo wysokiej przewodności termicznej i elektrycznej, materiały na bazie węgla zostały głównym kierunkiem rozwoju w dziedzinie nanomateriałów [4,6].

Obecnie nanotechnologia obejmuje coraz szersze dziedziny nauki i inżynierii poszerzając horyzonty i możliwości w dziedzinach takich jak: elektronika, medycyna, inżynieria środowiska oraz budownictwo. Od początku XXI wieku, nanotechnologia zwraca uwagę badaczy związanych z inżynierią lądową, a nakłady finansowe związane z rozwijaniem technologii budowlanej z użyciem nanomateriałów wciąż rosną [7]. Głównym celem badań nad nanomateriałami w budownictwie jest opracowanie materiałów charakteryzujących się podwyższonymi właściwościami mechanicznymi, zwiększoną odpornością na czynniki korozyjne, zdolnością do ochrony obiektów zabytkowych przed wpływem środowiska poprzez tworzenie powłok hydrofobowych lub samoczyszczących, a także możliwością samomonitoringu i samonaprawy. Istotnym aspektem jest również dążenie do zwiększenia efektywności energetycznej poprzez zdolność do akumulacji ciepła z otoczenia.

Prezentowana rozprawa doktorska dotyczy zastosowania nanomateriałów węglowych w materiałach cementowych. Kompozyty cementowe z dodatkiem nanomateriałów węglowych to nadal rozwojowy i niedostatecznie zbadany temat, w którym mnogość zastosowanych kombinacji oraz typów materiałów nie pozwala na wskazanie jednoznacznego i uniwersalnego wpływu nanomateriałów węglowych na właściwości materiałów na bazie cementu. Szerokie perspektywy zastosowania, w tym jako materiałów funkcjonalnych, są przyczynkiem dużej popularności oraz rozwoju badawczego w dziedzinie zastosowania nanomateriałów w budownictwie. Pozostawiają również wiele pytań o wpływy tego rodzaju dodatku na właściwości materiałów cementowych, powtarzalność oraz odtwarzalność tych dodatkowych cech. W pracy postanowiono podjąć temat wykorzystania zapraw cementowych z dodatkiem nanomateriału jako materiału naprawczego, wzmacniającego oraz potencjalnie monitorującego zachowanie się konstrukcji. Zastosowania tego rodzaju materiałów potencjalnie mogą pozwolić na przedłużenie okresu użytkowania elementów konstrukcyjnych, zmniejszenie częstotliwości napraw oraz w przypadku monitoringu zwiększenie bezpieczeństwa użytkowania

konstrukcji. Cechy te sumarycznie prowadzą do redukcji wpływu środowiskowego materiałów cementowych co wpisuje je w strategię zrównoważonego rozwoju a przez to również w działania proekologiczne związane z Nowym Europejskim Bauhausem [8]. Ponadto badania nad nowoczesnymi materiałami budowlanymi o potencjalnie dłuższej żywotności, mniejszym zużyciu surowców oraz zredukowanym oddziaływaniu środowiskowym są zgodne z ideą realizacji dwunastego celu zrównoważonego rozwoju ONZ związanego ze zrównoważoną konsumpcją i produkcją [9]. Cel ten przyświeca również idei Uniwersytetu Europejskiego EURECA PRO [10], którego członkiem jest Politechnika Śląska i którego Szkoła Doktorska uznała niniejszą pracę i jej cele za zgodne z ideą zrównoważonego rozwoju.

W kolejnym rozdziale przedstawiono analizę badań literaturowych w kontekście nowoczesnych zastosowań nanomateriałów węglowych w budownictwie, w tym badania laboratoryjne właściwości fizycznych, mechanicznych oraz trwałości zapraw cementowych.

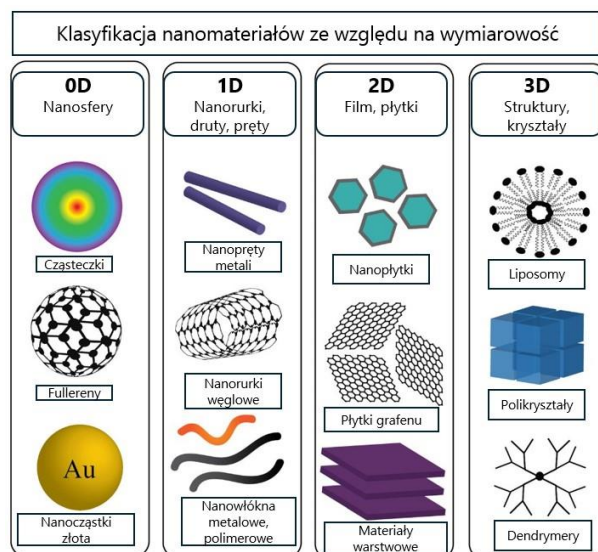
2. Przegląd literatury

W rozdziale przedstawiono przegląd literatury dotyczący wybranych nanomateriałów, ich wpływu na właściwości materiałów cementowych oraz zastosowania w materiałach funkcjonalnych. Badania literaturowe skupiono przede wszystkim na materiałach węglowych, to jest materiałach, którym poświęcona jest niniejsza rozprawa. Należy dodać, że materiały te stanowią obiekt zainteresowania szerokiej grupy badaczy, zatem podjęta tematyka wpisuje się w światowe trendy badawcze, a nanomateriały węglowe stanowią główną grupę objętą przeglądem literatury.

2.1. Nanomateriały w budownictwie

Pod pojęciem nanomateriałów rozumiemy szeroką gamę materiałów, zarówno z uwagi na ich kształt, jak i skład chemiczny. Mnogość zastosowań w różnych dziedzinach techniki i nauki wymaga ich kształtowania pod konkretne wymogi związane z indywidualnymi cechami pierwiastków wchodzących w skład nanomateriałów jak i ich kształtu i wymiarowości. W składzie chemicznym najczęściej spotyka się metale lub ich tlenki oraz węgiel. Z kolei ze względu na formę i kształt nanomateriały można podzielić na następujące kategorie (Rysunek 2.1) [11]:

- Materiały zerowymiarowe (0D) – pojedyncze cząsteczki, których wszystkie wymiary zawierają się w rzędzie nanometrów;
- Materiały jednowymiarowe (1D) – podłużne włókna (nanorurki, nanowłókna), w których jeden z wymiarów zawiera się w rzędach wielkości wyższych od nano;
- Materiały dwuwymiarowe (2D) – płytki, np. grafen, których dwa z wymiarów zawierają się w rzędach wielkości powyżej nano;
- Materiały trójwymiarowe (3D) – złożone konstrukcje o strukturze krystalicznej, których każdy z wymiarów jest większy od skali nano.



Rysunek. 2.1. Przykłady nanomateriałów z podziałem z uwagi na wymiarowość [12].

Przykłady użycia nanomateriałów w materiałach budowlanych obejmują szeroki zakres zastosowań zarówno w materiałach konstrukcyjnych takich jak beton, stal, drewno, szkło, materiały drogowe; materiałach wykończeniowych [13] oraz izolacyjnych takich jak aerożel [14]. W przypadku drewna nanomateriały stosuje się jako powłoki zwiększające odporność pożarową, w stali oraz szkłe nanocząsteczki wspomagają usuwanie zanieczyszczeń w procesie produkcyjnym oraz są składnikiem środków ochrony przeciwkorozyjnej [15]. Asfalty i nawierzchnie modyfikowane przy użyciu nanocząstek wykazują wyższą odporność zmęczeniową oraz wytrzymałość mechaniczną [16]. W materiałach wykończeniowych nanomateriały odpowiadają za niektóre z kolorów oraz nadają dodatkowe cechy wyrobom takim, jak farby i powłoki antybakteryjne.

W materiałach cementowych oraz aktywowanych alkalicznie, w tym w geopolimerach [17], nanomateriały znajdują szerokie zastosowanie zarówno jako dodatek do mieszanki jak i w formie powłok nakładanych na powierzchnię gotowych elementów. W przypadku materiałów dodawanych do mieszanek betonowych, zapraw i materiałów aktywowanych alkalicznie często wskazuje się na zwiększenie ich wytrzymałości mechanicznej [18] przez doszczelnienie struktury, redukcję porowatości, poprawę przyczepności w strefie pomiędzy zaczynem oraz kruszywem lub włóknami oraz intensyfikację reakcji hydratacji [19]. Dodatek tlenków metali w formie nanocząsteczek zmienia stosunek składników chemicznych cementu co wpływa na intensywność oraz ilość produktów reakcji hydratacji. Zastosowanie w tym obszarze mają nanocząsteczki krzemionki [20,21], tlenki żelaza [22], glinu [23], magnezu, tytanu [24] i cynku [25], kalcyt, nanoglinę [26] oraz różne rodzaje nanomateriałów węglowych [27]. Kolejnym z zastosowań nanomateriałów w materiałach cementowych jest nadanie im dodatkowej funkcjonalności poprzez cechy związane z samoleczeniem, przewodnością elektryczną i monitoringiem odkształceń i uszkodzeń. Samoleczenie materiałów cementowych pod wpływem dodatku nanomateriałów związane jest z ponowną hydratacją i wykorzystaniem niehydratyzowanych ziaren cementu lub aktywnością specjalnie dobranych mikroorganizmów lub dodatków polimerowych aktywowanych wystąpieniem zarysowania. Zjawiska te są wspomagane przez dodatek nanomateriałów wspomagających występującą reakcję pucolanową. W przypadku nadawania funkcjonalności związanej z przewodnością elektryczną, najczęściej stosuje się dodatek nanomateriałów węglowych, które dzięki bardzo wysokiej przewodności elektrycznej tworzą w strukturze matrycy ścieżki przewodzące. Następnie możliwe jest wykorzystanie właściwości przewodzących materiałów cementowych do monitoringu odkształceń i uszkodzeń lub generowania ciepła pod wpływem przepływającego prądu elektrycznego.

Powłoki wykorzystujące dodatek nanomateriałów stosowane są głównie w celu ochrony powierzchni betonowych przed wnikaniem wody oraz czynnikami środowiskowymi, takimi jak substancje agresywne i czynniki korozyjne [28]. W przypadku powierzchni hydrofobowych wykorzystuje się nanokrzemionkę, z kolei dodatek nanocząstek srebra pozwala na wytworzenie powłoki antybakteryjnej, a tlenku tytanu na wykorzystanie zjawiska fotokatalizy do uzyskania powierzchni samoczyszczących [15]. Powierzchnie te powodują rozpad zanieczyszczeń obecnych w powietrzu pod wpływem oddziaływania promieniowania UV [24]. Powłoki zawierające nanomateriały mogą być również wykorzystywane do wytwarzania powierzchni hydrofobowych [29].

Dodatek nanomateriałów wskazywany jest jako sposób zmniejszenia wpływu środowiskowego materiałów budowlanych poprzez wydłużenie ich czasu życia oraz trwałości [28]. Zwiększenie trwałości materiałów pozwala na uniknięcie dodatkowych kosztów oraz wpływów środowiskowych związanych z naprawą lub wymianą zużytych elementów konstrukcyjnych. Ponadto, wykorzystanie dodatkowej funkcjonalności materiałów z dodatkiem nanocząsteczek może zwiększyć bezpieczeństwo użytkowania konstrukcji poprzez wykorzystanie mechanizmów samodetekcji uszkodzeń, samoleczenia oraz oczyszczania powierzchni z wykorzystaniem powłok. Prowadzić to może do zmniejszenia wykorzystania surowców podczas napraw i renowacji, a co za tym idzie również zmniejszenia śladu węglowego i wpływu materiałów na środowisko. Cechy te wprost wpisują materiały funkcjonalne w założenia gospodarki zrównoważonego rozwoju oraz Nowego Europejskiego Bauhausu [8]. Bierze się również pod uwagę istotne zagrożenia jakie niosą ze sobą nanocząsteczki, wobec ludzkiego zdrowia oraz ich wpływu na środowisko [30,31]. Z uwagi na skalę nanomateriałów możliwe jest ich przedostawanie się do ludzkiego organizmu, co może nieść ze sobą zagrożenia kancerogenne lub w przypadku podłużnych materiałów jednowymiarowych również zagrożenia respiratoryjne [32,33].

Grupą nanomateriałów, które znajdują najszerokie zastosowanie w materiałach cementowych w celu poprawy ich właściwości mechanicznych, szczelności oraz przy wytwarzaniu nowoczesnych materiałów funkcjonalnych są nanomateriały węglowe.

2.2. Nanomateriały węglowe

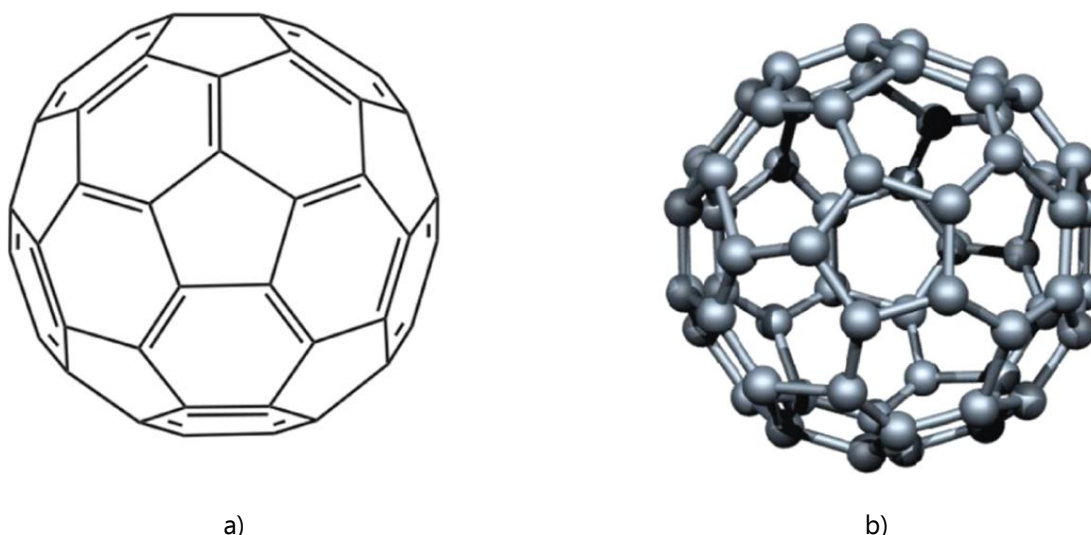
Węgiel jest jednym z najczęściej występujących w naturze pierwiastków i stanowi podstawę związków chemii organicznej. Atomy węgla łatwo łączą się z innymi pierwiastkami, ale również między sobą tworząc odmiany alotropowe. Stanowią one struktury przestrzenne złożone z zaaranżowanych w różnoraki sposób atomów węgla i w stanie naturalnym występują w trzech głównych formach: węgla amorficznego, grafitu oraz diamentu. Ponadto istnieją syntezowane formy alotropowe węgla: fulereny, nanorurki węglowe, nanowłókna oraz grafen. Materiały te, z uwagi na szereg właściwości mechanicznych i przewodzących stanowią grupę nanomateriałów węglowych o szerokich zastosowaniach w różnych dziedzinach techniki na nauki. Zastosowania te obejmują:

- Inżynierię materiałową – gdzie nanomateriały węglowe stanowią fazę zbrojącą kompozytów;
- Medycynę – materiały biomedyczne oraz jako nośniki leków;
- Elektronikę – elementy układów elektronicznych i baterii;
- Inżynierię środowiska – oczyszczanie wody;
- Energetykę – magazyny energii i wodoru;
- Sensory do wykrywania substancji chemicznych i organicznych.

2.2.1. Fulereny

Fulereny stanowią rodzinę nanomateriałów węglowych odkrytą i opisaną po raz pierwszy w 1985 roku przez zespół Harolda Koto i Richarda Smalleya. Odkryli oni nietypową strukturę węglową w osadzie powstałym po odparowaniu węgla w atmosferze gazu obojętnego. Struktura o masie równej sześćdziesięciu atomów węgla otrzymała roboczą nazwę „bucky balls” [34]. Nazwa ta nawiązuje do kształtu piłki futbolowej, ale również do strukturalnego przykrycia dachowego, które zainspirowało odkrywców do opracowania modelu fulerenów. Projektantem tej konstrukcji był amerykański architekt Buckminster Fuller. Schematyczną reprezentację fulerenu C_{60} przedstawiono na rysunku 2.2.

Struktura fulerenów opisywana jest jako zamknięta klatka zbudowana z połączonych atomów węgla o kształcie zbliżonym do kolistego. Atomy zaaranżowane są w płaskich układach dwunastu pięciokątów i zmiennej ilości sześciokątów [35]. W związku ze zmienną wielkością i strukturą fulerenów, opisywane są one symbolem C_n , gdzie n stanowi liczbę atomów węgla w strukturze. Najpopularniejszymi strukturami są C_{60} oraz C_{70} , które zostały opisane jako pierwsze. Liczba atomów węgla, kształt oraz wielkość fulerenów są kluczowymi cechami determinującymi ich właściwości chemiczne i fizyczne.



Rysunek. 2.2. Schematyczna reprezentacja fulerenu C_{60} a) struktura 2D; b) struktura 3D [36].

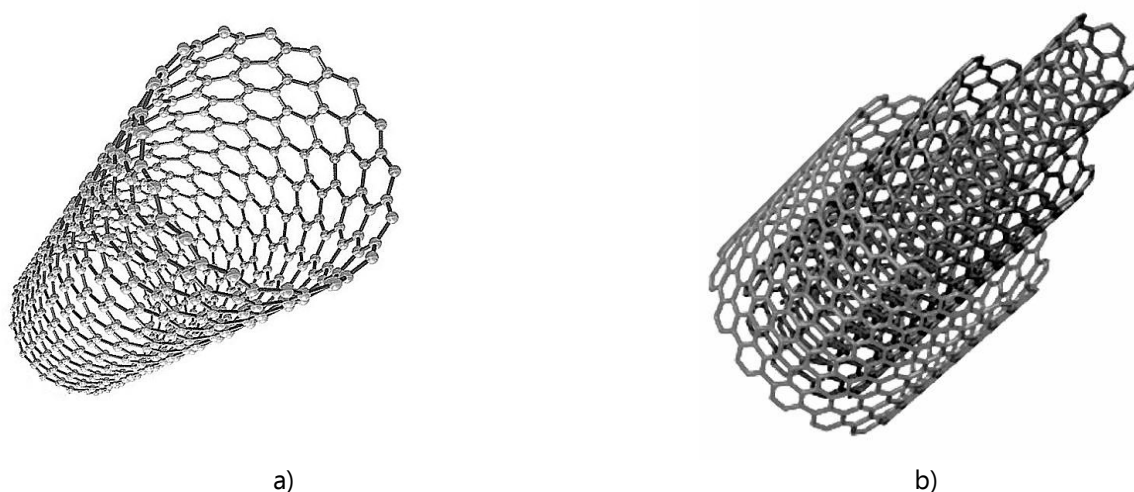
Synteza fulerenów nadal nie jest dokładnie rozpoznanym zjawiskiem i nie pozwala na wysoki stopień kontroli procesu w zakresie ilości i rodzaju syntezowanego materiału [35]. Pierwsze opracowane metody wykorzystywały lasery lub wyładowania elektryczne do wyparowania grafitu. Opracowane w późniejszych latach rozwiązania z początku nadal opierały się na wypalaniu grafitu i odzyskiwaniu fulerenów z sadzy oraz

syntezie fulerenu poprzez wzrost i połączenie poszczególnych części sferycznej struktury [37]. Głównym problemem związanym z tego typu metodami syntezy jest duże skomplikowanie i koszty związane z oczyszczaniem i odzyskiwaniem materiałów co utrudnia produkcję na masową skalę. Nowocześnie rozwijane metody wykorzystujące lasery, łuk elektryczny oraz mikrofałe wprowadzają niezbędne innowacje i zmiany pozwalające na bardziej stabilną i ilościową produkcję fulerenów [38]. Metody skupione wokół wolnego narastania atomów węgla są z kolei rozwijane w kierunku możliwej funkcjonalizacji fulerenów i użycia ich w charakterze sensorów oraz nośników medykamentów [39].

2.2.2. Nanorurki węglowe

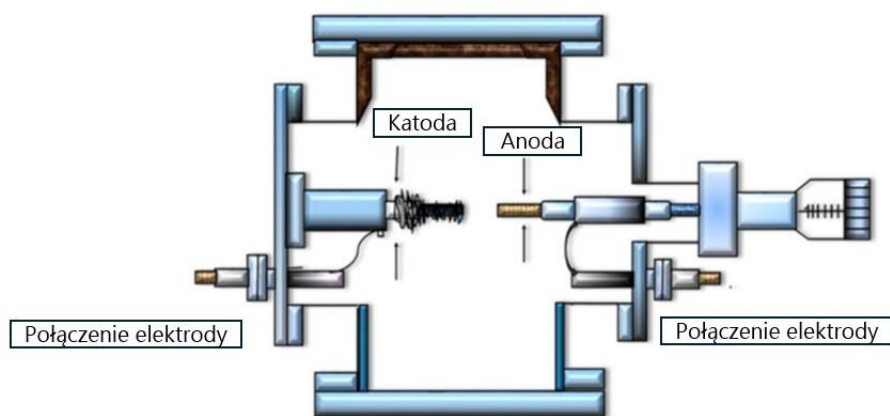
Nanorurki węglowe (*ang. CNT – carbon nanotubes*) zostały po raz pierwszy opisane przez japońskiego fizyka Sumio Iijimę w 1991 roku, który odkrył je w popiele pozostałym po wypalaniu grafitu w łuku elektrycznym w procesie wytwarzania fulerenu C_{60} [40]. Składają się one ze zwiniętych płatków grafenu zakończonych półwkami fulerenu i zaliczane są do grupy materiałów jednowymiarowych.

Wyróżnia się dwa główne typy nanorurek węglowych: nanorurki jednościenne (SWCNT – *ang. Single Walled Carbon Nanotubes*) i nanorurki wielościenne, które składają się z kilku warstw SWCNT zorientowanych wokół wspólnej osi podłużnej (MWCNT – *ang. Multi Walled Carbon Nanotubes*). Ponadto, wśród SWCNT wyróżnia się formy związane z chiralnością, czyli symetrią układu atomów węgla w tworzącej nanorurkę warstwie grafenu: *ang. armchair, zig-zag, chiral*. Układy te zależą od wektora wzdłuż którego zwijana jest warstwa grafenu i w dużej mierze determinują właściwości nanorurek. W przypadku nanorurek o wielu warstwach, chiralność może być różna dla każdej z warstw. Średnica nanorurek jednościennych zawiera się w przedziale 1 – 2 nm, a wielościennych 2 – 100 nm co sprawia, że mają one bardzo duży stosunek długości do średnicy (*ang. aspect ratio*) [41]. Schematyczne przedstawienie budowy obu typów nanorurek węglowych pokazano na rysunku 2.3.



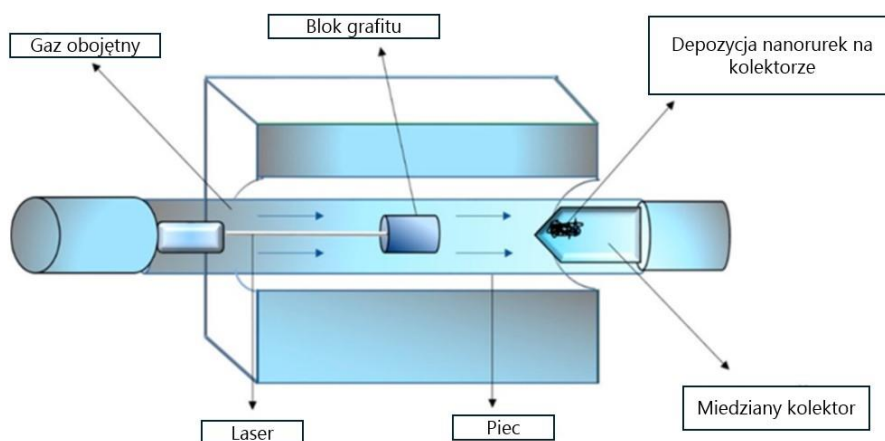
Rysunek. 2.3. Schematyczna reprezentacja nanorurki węglowej a) nanorurka jednościenna; b) nanorurka wielościenna [42].

Wytwarzanie nanorurek węglowych, podobnie jak w przypadku pierwszego ich uzyskania, może być przeprowadzane metodą wyładowania łuku elektrycznego (*ang. electric arc discharge*) [43]. Metoda ta wykorzystuje grafitową anodę i metaliczną katodę, które umieszcza się w komorze wypełnionej gazem obojętnym wraz z niewielką ilością katalizatora w formie pierwiastków metalicznych. Po ogrzaniu komory pod zadaniem ciśnieniem następuje wyładowanie prądu stałego w wyniku, którego część z grafitu osadza się w formie stałej na katodzie, a reszta zamienia się w sadzę zawierającą nanorurki węglowe. Rodzaj produkowanych tą metodą nanorurek zależy od doboru gazu obojętnego i metalicznych katalizatorów. Metoda pozwala na wytworzenie dużych ilości SWCNT, nawet do 90% z użytego grafitu [44]. Schemat reaktora wykorzystywanego w metodzie łuku elektrycznego przedstawiono na rysunku 2.4.



Rysunek. 2.4. Schemat reaktora do produkcji nanorurek węglowych metodą wyładowania łuku elektrycznego [43].

W podobny sposób realizowana jest metoda ablacji laserowej (*ang. laser ablation method*). W metodzie tej blok grafitu umieszczony jest w kwarcowej tubie w obecności obojętnego argonu i metalicznych cząsteczek katalizatora. Tuba podgrzewana jest przy użyciu lasera o dużej mocy do 1200°C . Pod wpływem promienia laserowego i temperatury grafit wyparowuje po czym na ściankach tuby osadzają się SWCNT [45]. Ilość i jakość produkowanych nanorurek mogą być kontrolowana przez moc i średnicę wiązki lasera oraz średnicę tuby kwarcowej [46]. Metoda laserowej ablacji pozwala na produkcję nanorurek o wysokiej czystości i jakości, jest jednak kosztowna z uwagi na użycie laserów o wysokiej mocy oraz bloków grafitu o wysokiej czystości. Schemat metody ablacji laserowej przedstawia rysunek 2.5.

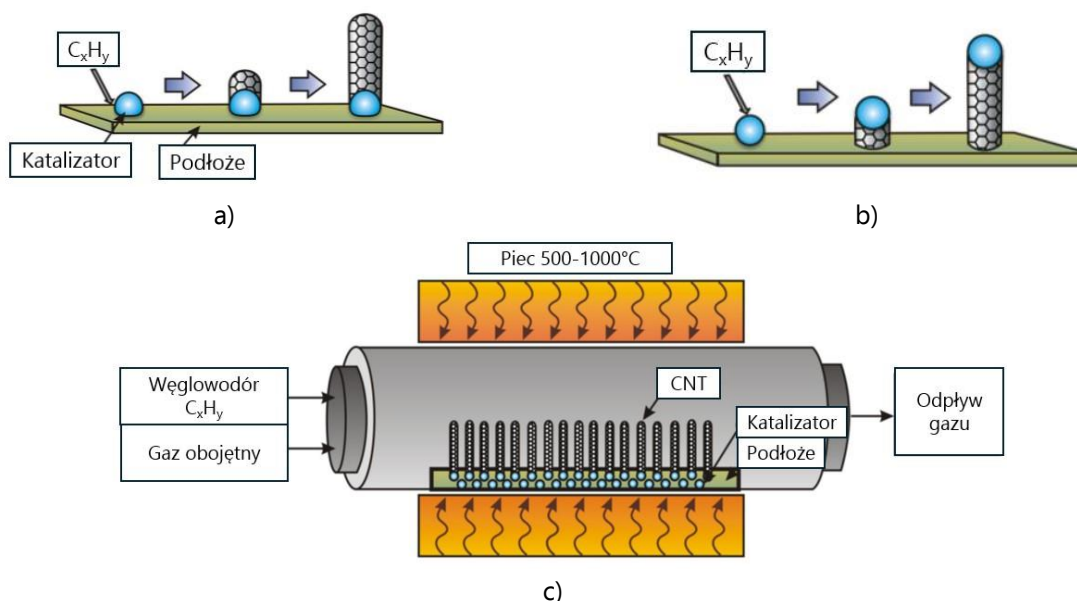


Rysunek. 2.5. Schemat reaktora do produkcji nanorurek węglowych metodą ablacji laserowej [43].

Jedną z najpopularniejszych metod produkcji nanorurek węglowych jest chemiczne osadzanie fazy gazowej (*ang. CVD – chemical vapour deposition*), która polega na osadzaniu cienkich warstw materiałów wytrączanych z fazy gazowej, najczęściej z węglowodorów lub dwutlenku węgla. Do ogrzanej komory wtłaczany jest prekursor gazowy, z którego pod wpływem temperatury i ciśnienia, w atmosferze gazu obojętnego, wytrącają się poszczególne atomy, które następnie osadzają się na substratach zawierających cząsteczki katalizatora. W przypadku nanorurek są to zwykle katalizatory metaliczne, na których nanomateriał wzrasta atom po atomie [47]. Najczęściej stosowanymi katalizatorami są nanocząsteczki niklu, kobaltu lub żelaza [48]. Prekursor podgrzewany jest do temperatury $850\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ w przypadku SWCNT lub $550\text{--}700^{\circ}\text{C}$ w przypadku MWCNT przy której następuje termiczna dekompozycja fazy gazowej. Atomy węgla osadzają się na cząsteczkach katalizatora i stopniowo formują zaczątek fullerenu na którym następnie wzrasta nanorurka. Wyróżnia się dwa mechanizmy wzrostu, które zależne są od sił międzycząsteczkowych pomiędzy osiadającymi atomami węgla i substratami reakcji. Jeśli siły te są słabe, następuje wzrost oddolny, w przeciwnym wypadku odgórny.

Wszystkie opisane metody produkcji obok nanorurek węglowych generują szereg zanieczyszczeń metalami pochodzącymi z katalizatorów oraz innych wtrąceń. Powstawać mogą również niepożądane w procesie inne materiały węglowe takie jak wtrącenia fulerenów, amorficznego węgla, nanowłókien lub grafitu. Zazwyczaj

jednak, przy odpowiedniej kontroli procesu zanieczyszczenia te nie wpływają w znaczący sposób na właściwości końcowego materiału, a korzyści płynące z szybkiej i stosunkowo taniej produkcji przewyższają te negatywne aspekty [49]. Kontrola przebiegu procesu, temperatury, ciśnienia oraz zawartości i składu katalizatora pozwala na syntezę nanorurek o pożądanej ilości warstw oraz chiralności. Schematyczny przebieg procesu CVD pokazano na rysunku 2.6 [48].



Rysunek. 2.6. Schematyczna reprezentacja procesu produkcji nanorurek węglowych metodą CVD a) wzrost oddolny; b) wzrost odgórny; c) schemat reaktora [48].

Nanorurki węglowe wykazują znakomite właściwości mechaniczne, termiczne oraz elektryczne. Moduł Younga, zmierzony bezpośrednio [50] osiągał średnią wartość na poziomie 1,28 TPa, przy czym w praktycznych zastosowaniach częściej wskazuje się na 1,0 TPa [51,52]. Wytrzymałość na rozciąganie kształtuje się na poziomie 500 GPa [53] dla nanorurek jednościennej i 10- 63 GPa dla wielościennej [42].

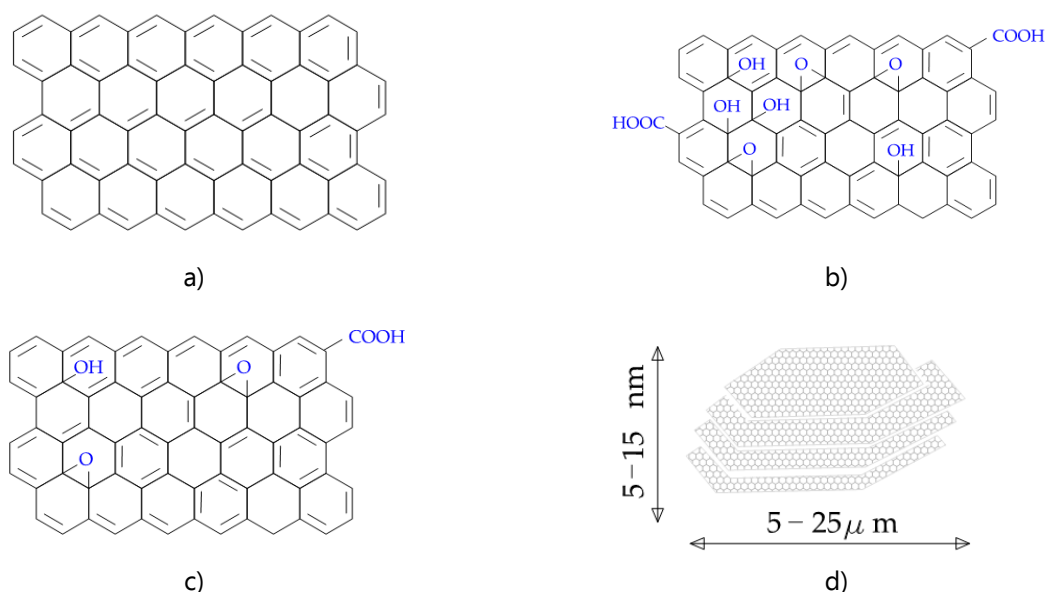
Właściwości elektryczne nanorurek wynikają głównie z ich budowy. Wydłużony kształt sprzyja propagacji elektronów w kierunku osi podłużnej, podczas gdy ścianki uniemożliwiają elektronom ruch w pozostałych kierunkach. Opisane zjawisko sprawia, że nanorurki węglowe charakteryzują się największą gęstością elektronową spośród wszystkich znanych materiałów, równą 10^9 A/cm² [41,42], a ich przewodność elektryczna szacowana jest na poziomie 10^6 S/m dla SWCNT i 10^5 S/m dla MWCNT [54].

Przewodność termiczna nanorurek opisywana jest zjawiskiem ruchu fononów i jest silnie zależna od kierunku przepływu ciepła. Największą wartość osiąga ponownie w kierunku osi podłużnej i dużo niższą w kierunku prostopadłym [55]. Badania wykazują duży rozrzut wyników w zakresie przewodności termicznej nanorurek i klasyfikują ją w przedziale 2000 – 6000 W/mK dla kierunku wzdłuż osi [56–58].

2.2.3. Grafen

Grafen, zaliczany do materiałów dwuwymiarowych, występuje najczęściej w postaci płytek lub tlenku grafenu (GO – ang. Graphene Oxide). Składają się one z pojedynczej warstwy atomów węgla zaaranżowanej w kształt plastra miodu. Płatki grafenu naturalnie występują w strukturze grafitu jako kolejne warstwy atomowej grubości połączone przez oddziaływania van der Waalsa. Pierwsze wzmianki na temat grafenu pochodzą z roku 1917, kiedy po raz pierwszy opisano go w postaci tlenkowej [59]. Termin grafen jako pochodna grafitu został po raz pierwszy sformułowany w 1994 roku [60]. Dopiero w 2004 roku Novoselov i Geim uzyskali czysty grafen w formie płatków, wykorzystując proces mechanicznej exfoliacji grafitu [61], za co w roku 2010 otrzymali nagrodę Nobla. Obecnie grafen stosuje się w kilku głównych odmianach różniących się ilością warstw oraz dodatkiem grup funkcyjnych. Poza czystym grafenem stosuje się formę tlenkową; GO, zredukowany tlenek (rGO) oraz bardziej złożone formy kilku połączonych płytek nazywane GNP – ang. *graphene nanoplatelets*. Zazwyczaj formy te zbliżone są w kształcie do plastra miodu złożonego z heksagonalnie ułożonych atomów węgla. Formy tlenkowe zawierają dodatkowe grupy funkcyjne, które ułatwiają wodną dyspersję grafenu, jednakże wykazują one niższą przewodność elektryczną [62], podczas gdy zredukowany tlenek grafenu

uznawany jest za formę pośrednią, o korzystnych cechach obu prekursorów. Schematyczne przedstawienie opisywanych grup przedstawia rysunek 2.7



Rysunek. 2.7. Schematyczna reprezentacja najpopularniejszych form grafenu a) czysty grafen; b) tlenek grafenu (GO); c) zredukowany tlenek grafenu (rGO); d) GNP [63].

Od czasu pierwszych prób produkcji opracowano bardziej efektywne metody pozyskiwania grafenu, pozwalające na ekonomicznie opłacalną i stabilną produkcję przy zachowaniu wysokiej jakości produktu końcowego. Dzielą się one na metody odgórne związane z eksfoliacją płatków grafenu z bloków grafitu oraz formy oddolne, które podobnie jak w przypadku nanorurek węglowych polegają na wzroście pojedynczych płatków z użyciem katalizatorów i prekursorów [64]. Wśród metod oddolnych wyróżnić można opisaną już przy nanorurkach węglowych metodę chemicznego osadzania fazy gazowej (CVD). Przebieg procesu jest zbliżony do produkcji nanorurek węglowych i zwykle wykorzystuje nikiel jako metaliczny katalizator [65]. Kolejną z metod jest powolny wzrost na płytkach węgla krzemu (SiC). Polega ona na podgrzewaniu w wysokiej temperaturze 1000°C płatków węgla krzemu i wytrącaniu z nich atomów węgla. Uzyskany tą metodą grafen charakteryzuje się bardzo cienkimi warstwami przydatnymi dla zastosowań w elektronice. Istotną wadą jest natomiast bardzo mała ilość wytwarzana w jednym cyklu procesu [64]. Jedną z nowoczesnych metod jest metoda FJH (*ang. flash Joule heating*), której produktem jest tzw. Flash Graphene [66]. Polega ona na transformacji amorficznego węgla poprzez silne wyładowania elektryczne i ogrzanie materiału do temperatury 3000 K, a cały proces dokonuje się w niskiej próżni.

Metody odgórne, podobnie jak podczas pierwszych prób Novoselova i Geima opierają się na oddzielaniu płatków grafenu z bloków grafitu o wysokiej czystości. Wykorzystuje się metody mechaniczne lub elektrochemiczne. W najprostszej wersji metody mechanicznej eksfoliacji używa się taśmy klejącej, przy pomocy której odrywa się kolejne warstwy z bloku grafitu. Powtarzając ten proces na oderwanych warstwach uzyskać można coraz cieńsze płytki grafenu, które następnie zmywa się z powierzchni taśmy przy użyciu acetonu [64]. Istotną wadą tej metody jest niewielka kontrola nad wielkością i jakością uzyskanego materiału, jednakże prostota i możliwość produkcji dużych ilości grafenu zdają się te wady kompensować. Mechaniczną eksfoliację przeprowadzić można również przy użyciu ultradźwięków, co pozwala na produkcję wysokiej jakości grafenu bez możliwości jego oksydacji w czasie procesu produkcji. Metodą o potencjalnym zastosowaniu na skalę przemysłową jest opracowana przy współudziale naukowców z Politechniki Śląskiej elektrochemiczna eksfoliacja grafenu [67]. Podobnie jak w przypadku mechanicznej eksfoliacji, pierwotnie użytej do wytworzenia płatków grafenu, jest procesem polegającym na oddzielaniu pojedynczych płatków z bloku grafitu umieszczonego w roztworze zapobiegającym akumulacji wytworzonych materiałów. Różnica polega na wykorzystaniu procesu elektrochemicznego w przeciwieństwie do wibracji o wysokiej częstotliwości używanych w metodzie mechanicznej. Zgodnie z wynikami uzyskanymi przez autorów [67] metoda elektrochemicznej eksfoliacji pozwala na bardziej efektywną produkcję płatków grafenu na poziomie 200 mg przez 180 min trwania procesu w porównaniu do 180 g w tym samym czasie mechanicznej eksfoliacji.

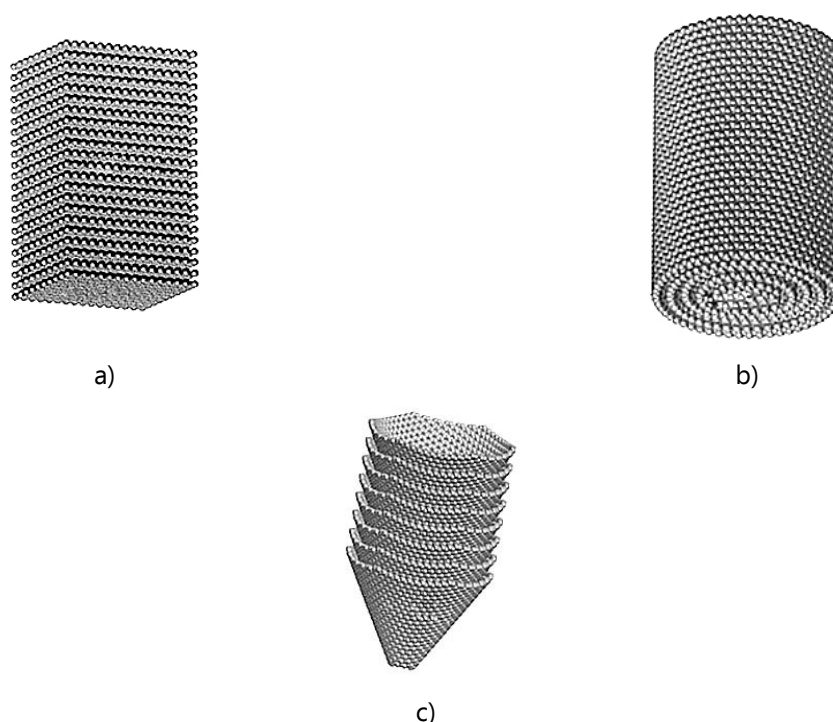
W przypadku tlenku grafenu najpopularniejszą metodą jego wytworzenia jest chemiczna metoda Hummersa oraz jej modyfikacje [68]. Metody te polegają na chemicznym utlenieniu grafenu lub grafitu w środowisku kwasowym. W wyniku reakcji powstaje znaczna ilość azotanów, co mimo wysokiej efektywności ujawnia negatywny aspekt środowiskowy tej metody. Znacznie bardziej ekologiczną alternatywą może być synteza elektrochemiczna z uwagi na możliwość ponownego użycia elektrolitów używanych w procesie [69]. Warto również zaznaczyć, że formy tlenkowe grafenu mogą być redukowane do czystych płatków jako forma syntezy grafenu.

Znakomite właściwości mechaniczne, elektryczne oraz termiczne grafenu i duża powierzchnia właściwa sprawiły, że stał się on pożądanym materiałem w nanotechnologii. Wysoka mobilność elektronów na poziomie $200\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [70] oraz przewodność cieplna na poziomie 5000 W/mK [71] predysponują różne formy grafenu do użyciu w wielu zastosowaniach w różnych dziedzinach techniki. Wytrzymałość na rozciąganie grafenu sięga 130 GPa przy module Younga na poziomie 1 TPa [72], co pozwala na użycie grafenu jako fazy wzmacniającej w materiałach kompozytowych.

Badania w temacie nowoczesnych i wydajnych metod syntezy grafenu do zastosowań w materiałach cementowych prowadzone są również w Katedrze Inżynierii Budowlanej Wydziału Budownictwa Politechniki Śląskiej we współpracy z uznanym Instytutem Nauk i Inżynierii Supramolekularnych (*fran. Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires*) w Strasburgu. Badania te, prowadzone przez dr inż. Małgorzatę Safutę, skutkujące m. in. przyznaniem patentu [73] skupiają się na rozwijaniu metody produkcji grafenu przez elektrochemiczną eksfoliację grafitu oraz kształtowaniu cech wytworzonego nanomateriału w kierunku optymalnych zastosowań w nanokompozytach cementowych [74].

2.2.4. Nanowłókna węglowe

Nanowłókna węglowe (*ang. CNF – Carbon Nanofibers*) są przykładem materiału jednowymiarowego złożonego z ustawionych na sobie płytek lub stożkowo ukształtowanych płatków grafenu. Ułożone na sobie warstwy tworzą pojedyncze włókno. Wzajemna orientacja kolejnych warstw względem osi włókna decyduje o kształcie i rodzaju nanowłókna [75]. Wyróżnia się następujące kształty (Rysunek 2.8.) [75,76]: płytkowy dla kąta równego 90° , kształt tuby lub równoległy dla kąta 0° oraz rybiej ości (*fishbone*) dla kątów pomiędzy 0° i 90° . Dzięki swojej budowie, nanowłókna są łatwe w modyfikacji i funkcjonalizacji, co stanowi cechę przydatną zwłaszcza w zastosowaniach biomedycznych do wykrywania drobnoustrojów i substancji organicznych [77]. Średnica nanowłókien wynosi $50\text{--}200\text{ nm}$, a długość dochodzi do $10\mu\text{m}$ [77].



Rysunek. 2.8. Schematyczna reprezentacja najpopularniejszych form nanowłókien węglowych a) forma płytkowa; b) forma tubalna; c) forma rybiej kości (*fishbone*) [76].

Nanowłókna węglowe, podobnie jak wymienione wcześniej materiały, mogą być wytwarzane metodą CVD. W metodzie tej również używa się węglowodorów jako prekursora atomów węgla oraz metalicznych katalizatorów wzrostu. Kształt nanowłókna kontroluje się poprzez rodzaj katalizatora oraz kształt powierzchni na której jest on umieszczony [78]. Bardziej popularną metodą pozwalającą na produkcję nanowłókien w relatywnie dużych ilościach jest elektrospinning. Metoda ta, często wykorzystywana do produkcji nanowłókien na bazie różnych pierwiastków [79,80], wykorzystuje jako prekursor zawieszinę polimerową, która dozowana jest ciekłym strumieniem na tarczę celu. Zarówno tarcza jak i dozownik podłączone są do prądu o wysokim napięciu, dzięki czemu przełamywane jest napięcie powierzchniowe cieczy prekursora i utrzymywany jest ciągły strumień układający się w zamierzony kształt. W ten sposób można „utkać” zarówno ciągłe włókna o zamierzonej długości jak i bardziej skomplikowane formy tkanin i sieci. Gotowy produkt podlega karbonizacji w celu pozbycia się części polimerowych i pozostawienia tylko i wyłącznie nanowłókien węglowych [75]. Najczęściej wykorzystywanymi prekursorami polimerowymi są poliakrylonitryl (PAN), polialkohol winylowy (PVA), poliimidy (Pi) oraz polibenzimidazol (PBI) [81].

Wytrzymałość na rozciąganie nanowłókien węglowych kształtuje się na poziomie 7GPa, a moduł Younga w zakresie 0,4-0,6 TPa [53].

2.3. Nanokompozyty cementowe

Pod pojęciem nanokompozytów cementowych rozumieć można szereg materiałów na bazie matrycy cementowej do których w procesie wytwarzania dodano nanomateriał w różnej formie. Z uwagi na zakres pracy w niniejszym rozdziale skupiono się na nanokompozytach z dodatkiem materiałów węglowych. W większości przypadków materiały te traktuje się jako fazę zbrojącą kompozyt, umieszczoną w matrycy cementowej. W badaniach naukowych wpływu nanomateriałów węglowych na cechy kompozytów cementowych zwykle wykorzystuje się trzy podstawowe materiały: zaczyny cementowe, zaprawy cementowe, betony. Użycie zaczynów pozwala na bezpośrednie zbadanie wpływu nanomateriału bez wpływu kruszywa oraz innych dodatków. Zaprawy cementowe z kolei pozwalają na relatywnie szybkie i proste zbadanie bardziej złożonego materiału, z możliwością skalowania wyników na mieszanki betonowe, które z uwagi na większą liczbę składników oraz ich wpływ na właściwości kompozytu są najrzadziej wykorzystywane w badaniach.

Kolejne podrozdziały skupiają się na przybliżeniu i opisanie wpływu nanomateriałów węglowych na cechy podstawowe oraz funkcjonalne materiałów cementowych. Opisany i przeanalizowany został aktualny stan badań szeregu cech nanokompozytów cementowych. Wskazano również główne wyzwania i problemy niezbędne do rozwiązania w przyszłych badaniach.

2.3.1. Dyspersja nanomateriałów

Problem poprawnej dyspersji nanomateriałów węglowych w wodzie jest szeroko dyskutowany w literaturze [82–113]. Badane są metody wspomaganie dyspersji w wodzie oraz w matrycy cementowej, szczegółowe mechanizmy i interakcje zachodzące przy różnych kombinacjach nanomateriału i dodatków wspomagających dyspersję oraz wpływ jakości dyspersji nanomateriału na szereg cech zaczynów cementowych, zapraw i betonów. Z uwagi na niewielkie rozmiary oraz całościowe działanie nanomateriałów węglowych na matrycę cementową, istotne jest, aby były one równomiernie rozprowadzone w całej objętości kompozytu. Powstawanie lokalnych aglomeratów, podobnie jak w przypadku tradycyjnego zbrojenia rozproszonego, może powodować defekty, obszary o zaniżonej wytrzymałości mechanicznej oraz nierównomierny rozkład naprężeń w strukturze materiału. Ponadto, biorąc pod uwagę zastosowanie nanokompozytów cementowych jako materiałów funkcjonalnych, o przewidywalnych cechach przewodnościowych, równomierna dyspersja w objętości matrycy staje się kluczowa dla zapewnienia wymaganej liczby ścieżek przewodzących dla potencjalnego zastosowania nanokompozytów cementowych jako materiałów smart.

Nanomateriały węglowe mogą być dodawane do matrycy cementowej w różnoraki sposób. Najczęstszą formą dozowania nanomateriałów węglowych jest dyspersja wodna, jednak znane są również próby bezpośredniego dodawania nanomateriału w formie sypkiej [91,107] lub syntezy bezpośrednio na powierzchni cementu lub dodatków mineralnych [114,115]. W przypadku dyspersji wodnej materiał w formie sypkiej dodaje się do wody stanowiącej część wody zarobowej i poddaje dodatkowym zabiegom wspomagającym homogeniczny rozkład nanomateriału w wodnej zawieszynie. Zabiegi te obejmują mieszanie mechaniczne, sonikację oraz zastosowanie środków powierzchniowo czynnych wspierających oddzielenie cząsteczek nanomateriału.

Połączenie dużej powierzchni właściwej, właściwości hydrofobowych oraz oddziaływań van der Waalsa, powstających pomiędzy indywidualnymi cząsteczkami nanomateriału, powoduje ich wzajemne przyciąganie i aglomerację po dodaniu do roztworu wodnego. W przypadku nanorurek węglowych doniesienia literaturowe mówią o energii $500 \text{ eV}/\mu\text{m}$ w kontakcie między pojedynczymi nanorurkami [82]. Powstające aglomeraty skupiają się zwykle przy dnie lub na powierzchni naczyń skutkując niehomogenicznym rozkładem w objętości zawiesiny, co może przekładać się na równie niejednorodny rozkład nanomateriału węglowego w matrycy cementowej, której zawiesina będzie częścią. Skutkiem niejednorodnego rozkładu dodatków może być powstawanie lokalnych aglomeratów i w efekcie pogorszenie lub znikomy wpływ dodatku na właściwości matrycy cementowej, zarówno w zakresie cech mechanicznych jak i przewodnościowych.

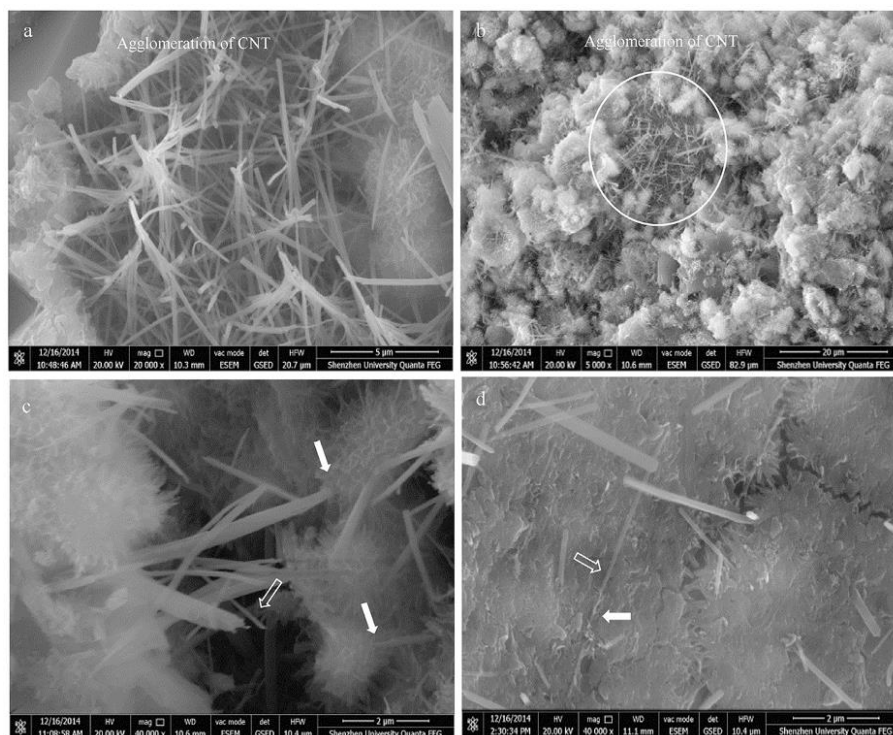
Poprawna dyspersja w materiale cementowym stanowi złożone zagadnienie. Poza wspomnianymi mechanizmami, związanymi z naturą nanomateriałów węglowych, wskazuje się na szereg interakcji pomiędzy zawiesiną nanomateriału, a składnikami i jonami obecnymi w cemencie [84,85,96,102,112]. W tym przypadku główne zagrożenia dla stabilności dyspersji upatruje się w alkaliczności środowiska materiału cementowego oraz interakcji nanomateriałów i środków wspomagających dyspersję z jonami wapnia. W badaniach [112] zaobserwowano bardzo szybką reaglomerację cząsteczek tlenku grafenu (GO) w kontakcie z symulowaną cieczą porową materiału cementowego. Wskazano na powinowactwo cząsteczek GO z jonami wapnia, co nawet przy niewielkim ich stężeniu powodowało niemal natychmiastową reaglomerację nanomateriału. Wpływ środowiska alkalicznego uznano za drugorzędny i powodujący powstawanie aglomeratów w dłuższym okresie czasu, powyżej 6h od kontaktu z zawiesiną na skutek odłączania tlenu z cząsteczek GO. Podobne mechanizmy zaobserwowano w badaniach [85], gdzie poza aglomeracją GO zaobserwowano łączenie się pojedynczych płytek w większe arkusze po kontakcie z jonami wapnia. Propozycję rozwiązania problemu aglomeracji nanomateriału w środowisku materiału cementowego zaproponowano w pracy [96] poprzez modyfikację powierzchni GO przy użyciu nanokrzemionki. Uzyskane wyniki wskazywały na skuteczną ochronę płytek tlenku grafenu przed reaglomeracją pod wpływem symulowanego środowiska alkalicznego, przy niewielkiej ingerencji w strukturę GO.

Jakość dyspersji nanomateriału określa się zwykle na etapie wodnej zawiesiny. Wykorzystuje się w tym celu metody spektroskopowe takie jak spektroskopia UV-vis [82–89,93,94,96,98–102,104,105,105,106,108–113,116], a także metodę pomiaru potencjału zeta dyspergowanych cząsteczek [86,87,93,96,102]. Pierwsza z wymienionych metod polega na pomiarze światła przechodzącego i absorbowanego przez wodną zawiesinę nanomateriału. Wraz ze wzrostem jakości dyspersji coraz więcej światła może zostać zaabsorbowane przez zawiesinę, co ujawnia się we wzroście bezwymiarowej liczby absorbancji. Pomiar potencjału zeta polega na pomiarze potencjału elektrycznego pomiędzy cząsteczkami w roztworze koloidalnym, a cieczą, w której się znajdują. Wyższe wartości bezwzględne potencjału wskazują na silniejsze odpychanie elektrostatyczne pomiędzy cząsteczkami, a co za tym idzie bardziej homogeniczną dyspersję. Pojawiają się również propozycje powiązania poprawności dyspersji z przewodnością elektryczną zawiesiny i monitorowania procesu przy użyciu elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej [90]. W tym przypadku założeniem głównym jest badanie zmienności impedancji elektrycznej zawiesiny w miarę postępu procesu homogenizacji zawiesiny w czasie jej ultradźwiękowego mieszania przy założeniu, że przy najlepszej możliwej dyspersji zmiana ta będzie niewielka, a impedancja ustabilizuje się na stałym poziomie.

Znacznie trudniejszym zadaniem jest ustalenie poprawności dyspersji nanomateriału węglowego w materiale cementowym. Techniki spektroskopii nie znajdują w tym przypadku zastosowania, stosuje się zatem metody pośrednie bazujące na badaniu oczekiwanego wpływu nanomateriału na właściwości materiału cementowego. Proponowane metody opierają się na pomiarze rezystancji materiału lub wpływu na właściwości reologiczne świeżej mieszanki. W pomiarach rezystancji zakłada się poprawę właściwości przewodzących, a więc spadek rezystancji zaczynu cementowego przy stałej zawartości nanomateriału i jego lepszej dyspersji [103]. Dobrze zdyspergowany nanomateriał w kompozycie cementowym stworzy więcej ścieżek przewodzących, co przełoży się na niższą wartość rezystancji. W przypadku pomiarów właściwości reologicznych jako założenie przyjmuje się wpływ nanomateriału na lepkość mieszanki tuż po wymieszaniu składników. Takie podejście zastosowała w badaniach Konsta-Gdoutos [95], gdzie założono dominujący wpływ CNT na lepkość świeżych zaczynów cementowych i powiązano niską jakość dyspersji ze zwiększeniem lepkości zaczynu.

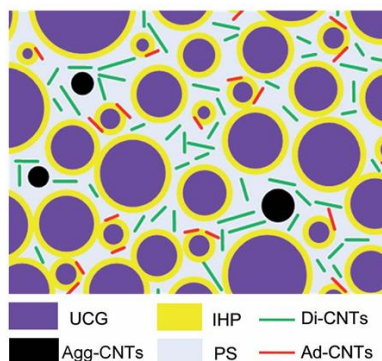
Pewien obraz dyspersji w matrycy cementowej można uzyskać stosując techniki mikroskopowe np. skaningowy mikroskop elektronowy (SEM). Obrazowanie umożliwia ocenę jakości dyspersji na wybranym

fragmencie matrycy ujawniając aglomeraty oraz pojedyncze, niezwiązane z matrycą cząsteczki nanomateriału. W takim badaniu obserwuje się również szereg interakcji pomiędzy produktami hydratacji i dodatkami mineralnymi a nanomateriałem, które są wynikiem pożądanym dla dobrze zdyspergowanych materiałów (Rysunek 2.9) [93,110].



Rysunek. 2.9. Przykład obserwacji SEM dotyczących jakości dyspersji nanorurek węglowych [110]. Strzałkami wypełnionymi wskazano CNT połączone z produktami hydratacji cementu, strzałkami pustymi wolne CNT.

Dokładne oraz wsparte modelowaniem teoretycznym podejście do problemu dyspersji w matrycy cementowej zaproponowano w pracy [84] (rysunek 2.10.). Model zakładał podział zaczynu cementowego na fazę ciekłą i stałą w których zachodzą różne interakcje pomiędzy matrycą a nanorurkami węglowymi. W fazie ciekłej, w skład której wchodzi ciecz porowa, mówi się o dyspersji, a w fazie stałej o adsorpcji nanorurek na ziarnach cementu. W celu zbadania obu faz dokonano tuż po wymieszaniu zaczynu oddzielenia faz i przebadano stężenie CNT w każdej z nich. Pomiary potwierdziły założenia teoretyczne modelu i wskazały na nierównomierny rozkład nanorurek węglowych pomiędzy fazami. Stosunek ten był silnie zależny od wskaźnika wodno-cementowego, gdzie przy wyższych w/c więcej nanorurek znajdowało się w fazie ciekłej.



Rysunek. 2.10. Propozycja modelu dyspersji nanorurek węglowych w matrycy cementowej wg. [84]. Legenda: UCG – niehydratyzowane ziarna cementu, IHP – produkty hydratacji utworzone we wczesnej fazie hydratacji, Di-CNTs – zdyspergowane CNT, Agg-CNTs – aglomeraty CNT, PS – ciecz porowa, Ad-CNTs – CNT adsorbowane na ziarnach cementu

W celu poprawnej dyspersji w wodzie stosuje się dodatkowe mieszanie mechaniczne, magnetyczne i ultradźwiękowe oraz środki powierzchniowo-czynne, zmieniające oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy cząsteczkami. W podobny sposób na dyspersję nanomateriałów węglowych wpływa ich funkcjonalizacja, czyli dodawanie grup funkcyjnych powodujących polaryzację naturalnie jednoimiennych cząsteczek. Najczęściej stosuje się w tym przypadku grupy karboksylowe oraz hydroksylowe, które dodawane są do struktury nanomateriału w procesie produkcyjnym [106,108,112].

Użycie środków powierzchniowo-czynnych uważane jest za stosunkowo bezpieczne podejście do wsparcia dyspersji nanomateriałów węglowych. Działanie elektrostatyczne lub steryczne takich środków, w przeciwieństwie do mieszania ultrasonicznego, nie powoduje zagrożenia dla struktury nanomateriałów. Stosowane są dwie główne grupy substancji: surfaktanty zazwyczaj wykorzystywane w chemii gospodarczej i środkach czystości oraz domieszki chemiczne używane do betonu. Podstawą działania surfaktantów jest istnienie w ich cząsteczkach części hydrofilowej i hydrofobowej, które w obecności wody powodują ukierunkowanie cząsteczki w taki sposób, aby hydrofobowa część znajdowała się w jak najmniejszym kontakcie z cząsteczkami wody. Surfaktanty kwalifikuje się do następujących grup w zależności od posiadanej grupy funkcyjnej: ujemnej – o grupie funkcyjnej anionowej; dodatniej – o grupie funkcyjnej kationowej; amfoteryczne – grupa funkcyjna zawiera zarówno ładunki dodatnie jak i ujemne; niejonowe – grupa funkcyjna nie ma wyraźnie zdefiniowanego ładunku. Najczęściej pojawiającymi się surfaktantami z grupy środków czyszczących są: dodecylosiarczan sodu (SDS), dodecylobenzenosiarczan sodu (SDBS), bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (CTAB), Triton X100, Tween 20, Brij 35 [82,91,104–107,109,111]. Stosuje się również składniki z przemysłu spożywczego: karboksymetylocelulozę (CMC) i gumę arabską [85,91,111]. Wśród domieszek chemicznych stosowanych do betonu wyróżnia się grupy z uwagi na ich mechanizm działania: elektrostatyczny, hydrofilowy, smarny i steryczny. Mechanizmy te odnoszą się do działania domieszek na ziarna cementu i zwiększenia płynności mieszanki betonowej poprzez zmniejszenie aglomeracji ziaren cementu i pozostałych składników. W celu uniknięcia stosowania konkretnych nazw handlowych producentów, superplastyfikatory opisuje się w oparciu o ich podstawę chemiczną.

W literaturze najczęściej spotyka się superplastyfikatory oparte na polikarboksylenie [84,86,87,88,92,102,103,108,113,116] oraz naftalenie [86,93]. Jako domieszki chemiczne często występujące w kompozytach cementowych i o znanym wpływie na ich właściwości, częściej wskazuje się, że mają one bardziej praktyczne zastosowanie w nanokompozytach cementowych.

Znane są próby optymalizacji zużycia surfaktantów przez ich łączne zastosowanie, zarówno w obrębie jednej grupy jak i pomiędzy detergentami i superplastyfikatorami [101,104]. Ponadto w badaniach D'Alessandro [117] opracowano od podstaw surfaktant specjalnie do dyspersji nanorurek węglowych wykorzystując wcześniejsze doświadczenia i mechanizmy najlepiej działające na materiały stosowane przez autorów.

Surfaktanty obu rodzajów adsorbują na powierzchni nanomateriałów węglowych lub łączą się z nimi i przez mechanizmy elektrostatyczne lub steryczne zwiększają dystans pomiędzy indywidualnymi cząsteczkami nanomateriału. W literaturze zwraca się uwagę zarówno na dobór właściwego środka do danego rodzaju nanomateriału jak i dawkę, wyrażaną zwykle jako stosunek masowy surfaktantu do nanomateriału. Poprawnie dobrana dawka może nie tylko wydajnie wspierać dyspersję, ale również zoptymalizować zużycie surfaktantów [89]. W badaniach przeprowadzonych dla surfaktantów SDS i SDBS [82] zasugerowano optymalną dawkę jako bliską krytycznego stężenia micelacji, które to stężenie oznacza wytworzenie przez łańcuchy cząsteczek surfaktantu miceli. Stężenia nieco niższe wykazywały możliwość niemal pełnego obłożenia cząsteczek nanomateriału przez surfaktant i w konsekwencji zwiększenia dystansu pomiędzy cząsteczkami. Wskazuje się również na istotny wpływ budowy chemicznej surfaktantów [105], w szczególności obecnych w nich grup funkcyjnych [116]. Konkretnie cechy budowy, takie jak długość łańcuchów polimerowych również mogą wpływać na stopień adsorpcji surfaktantów przez nanomateriał [104]. Wpływ budowy surfaktantu może być szczególnie istotny w przypadku funkcjonalizowanych nanomateriałów, gdzie dodatkowe interakcje pomiędzy grupami funkcyjnymi mogą prowadzić do pogorszenia jakości dyspersji [106].

Sonikacja jest procesem polegającym na przekazaniu do zawiesiny energii w formie drgań o wysokiej częstotliwości oraz energii mechanicznej. Dostarczona energia powoduje rozbicie aglomeratów nanomateriału i ułatwia homogenizację zawiesiny przez bezpośrednie rozbijanie aglomeratów oraz powstający efekt kawitacji. Wzburzenie cieczy prowadzi do powstania bąbelków powietrza, które unoszą i rozpraszają cząsteczki nanomateriału. Stosowane są różne rodzaje homogenizatorów ultradźwiękowych przekazujących drgania przez sonotrody zanurzone w cieczy lub od zewnątrz poprzez zanurzenie naczyń w wannie. Urządzenia tego

typu mogą mieć różny stopień automatyzacji procesu i różną liczbę kontrolowanych parametrów począwszy od mocy, amplitudy drgań aż do ciągłej kontroli sumarycznej energii przekazanej mieszaninie. Należy zwrócić szczególną uwagę na czas trwania procesu sonikacji z uwagi na możliwość mechanicznego uszkodzenia nanomateriału przy zbyt długim czasie mieszania. Wskazuje się, że tego typu uszkodzenia struktur nanomateriału mogą wystąpić i w dalszej perspektywie zniwelować oczekiwane pozytywne wpływy na właściwości nanokompozytu cementowego. Z uwagi na dużą ilość energii przekazywanej do zawiesiny i związany z tym wzrost temperatury mieszaniny stosuje się techniki chłodzenia, w celu uniknięcia nadmiernej ewaporacji wody.

W literaturze opisuje się przebieg procesu sonikacji przez całkowity czas przekazywania drgań, energię przekazaną na jednostkę objętości lub sumaryczną energię przekazaną do zawiesiny. Doniesienia literaturowe nie są jednoznaczne, jeśli chodzi o długość procesu sonikacji. Rozbieżności są spore, znaleźć można badania, w których czasy sonikacji wynosiły od 10 min [98] do 5 h [82], a sumaryczna energia przekazana do zawiesiny 25 000 J [108] do 170 000 J [102]. Różnice wynikać mogą głównie z różnych użytych nanomateriałów, zarówno rodzaju (grafen, rGO, CNT, CNF) jak i konkretnej partii, producenta i sposobu produkcji. Ponadto, różne są także pozostałe zabiegi związane ze wstępnym mieszaniem, skład zawiesin użytych w badaniach oraz skład i dawka użytych surfaktantów, co może wpływać na uzyskany w badaniach optymalny czas sonikacji. Z uwagi na możliwość uszkodzenia nanomateriału w czasie sonikacji [92,102,109,116], zazwyczaj dąży się do uzyskania jak najkrótszego czasu procesu przy zachowaniu skutecznej dyspersji określanej w interwałach podczas mieszania ultradźwiękowego.

Podsumowując, dyspersja nanomateriałów węglowych stanowi fundamentalny etap przygotowania nanokompozytów cementowych, a jej jakość ma krytyczny wpływ na właściwości kompozytów, ich funkcjonalizację oraz cechy podstawowe. Określenie jakości dyspersji wodnej nanomateriału jest dobrze rozpoznany zagadnieniem i może być wykonane stosunkowo prostymi i powszechnie uznanymi metodami spektroskopowymi. Znacznie większym wyzwaniem jest ocena dyspersji w matrycy cementowej. Przedstawione przykłady rozpoznania wpływu składników matrycy cementowej na reaglomerację nanomateriałów węglowych dają pojęcie o procesach zachodzących po dodaniu wodnej zawiesiny do cementu, jednak nadal brak jest skutecznej i powszechnie uznanej metody oceny dyspersji w stwardniałym kompozycie. Metody pośrednie, bazujące na badaniu wpływu nanomateriałów na właściwości kompozytów cementowych mogą nie być wystarczająco dokładne. Na badane cechy wpływają inne czynniki niezależne lub częściowo zależne od jakości dyspersji nanomateriału w matrycy cementowej. W przypadku zastosowań nanokompozytów cementowych na skalę przemysłową, niezbędne byłoby również stworzenie wytycznych, metodologii oraz protokołów szybkiej i oceny jakości dyspersji o wysokiej niezawodności dla zapewnienia odpowiednich standardów kontroli jakości.

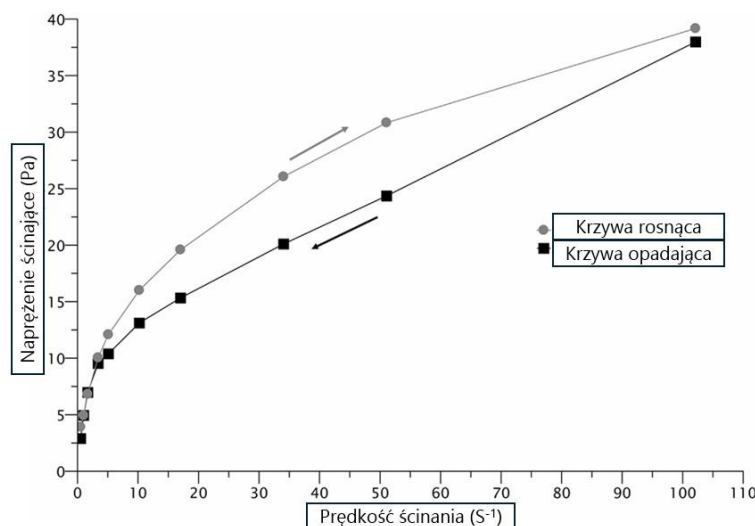
Metodologia przygotowania zawiesin nanomateriałów węglowych do stosowania w nanokompozytach cementowych wyraźnie różni się w zależności od użytych materiałów. W literaturze znaleźć można konsensus co do zastosowania surfaktantów oraz technik mieszania ultradźwiękowego, jednak szczegółowe procedury oraz zastosowane materiały istotnie różnią się w zależności od użytego nanomateriału węglowego. Z uwagi na różnorodną naturę, morfologię oraz różnice materiałowe wśród nanomateriałów węglowych, niemal niemożliwym wydaje się stworzenie szczegółowych protokołów przygotowania nanokompozytów cementowych z podziałem na rodzaje nanomateriałów i ich zastosowanie. Biorąc pod uwagę wspomniane różnice w nanomateriałach węglowych uzasadnionym jest wniosek, iż dla każdej kombinacji nanomateriału węglowego, rodzaju matrycy i metody dyspersji wymaga indywidualnego podejścia i określenia warunków przygotowania zawiesiny dla konkretnego materiału.

2.3.2. Właściwości reologiczne świeżej mieszanki cementowej

Materiały cementowe w stanie plastycznym zaliczane są do grupy materiałów lepko-plastycznych, które wykazują cechy zarówno materiałów plastycznych jak i lepkich. Materiały te ulegają nieodwracalnym odkształceniom plastycznym zależnym od prędkości przyłożonego obciążenia i podlegają płynięciu w czasie przykładania obciążenia. Najważniejszymi cechami związanymi ze świeżymi materiałami cementowymi są konsystencja i urabialność. Cechy te są istotne dla zachowania inżynierskich właściwości mieszanek umożliwiających pracę z materiałem oraz jego wbudowanie w elementy konstrukcyjne. Konsystencja mieszanki związana jest ze swobodą płynięcia, a zatem z możliwością jej pompowania oraz ułożenia w deskowaniu przy wykonywaniu elementów żelbetowych. Urabialność powiązana jest z płynnością mieszanki i łączy się z łatwością

ułożenia, zagęszczenia i ogólnie pojętej pracy z mieszanką podczas wbudowania przy jednoczesnym zachowaniu jej jednorodności.

Konsystencja i urabialność opisywane są w badaniach materiałowych przez wartości granicy płynięcia i lepkości plastycznej. Wielkości te, uzyskiwane w badaniach reologicznych, pozwalają na opis zachowania świeżego materiału cementowego podczas ciągłego ścinania. Zjawisko to zachodzi na każdym etapie transportu i wbudowania mieszanki, czy to podczas układania grawitacyjnego czy pompowania, a także podczas zagęszczania. Granica płynięcia opisuje minimalną wartość naprężenia ścinającego niezbędną do zainicjowania płynięcia materiału lepko-plastycznego, a lepkość plastyczna określa wartość naprężenia stycznego niezbędną do utrzymania płynięcia przy danej prędkości ścinania. Wartości granicy płynięcia i lepkości plastycznej uzyskuje się w wyniku badań reologicznych. Najczęściej stosowaną metodą badawczą jest pomiar reometrem. W badaniu mierzy się, przez sondę zanurzoną w mieszance, opór stawiany przez materiał cementowy umieszczony w naczyniu obracającym się z rosnącą, a następnie malejącą prędkością. Wynikiem badania jest krzywa płynięcia opisująca mierzony opór płynięcia w odniesieniu do prędkości ścinania. Przykładową krzywą płynięcia dla materiału cementowego pokazano na rysunku 2.11 [118]. Powstanie pętli histerezy na wykresie zależności naprężenia ścinającego od prędkości ścinania wynika z lepko-plastycznego charakteru materiałów cementowych i powstających odkształceń plastycznych.



Rysunek 2.11. Przykład krzywej płynięcia zaczynu cementowego wg. [118].

Do otrzymanej krzywej płynięcia dopasowuje się modele reologiczne, w których parametry odpowiadają granicy płynięcia i lepkości plastycznej. Dla materiałów cementowych najczęściej używanymi modelami są modele Bingham'a w wersji podstawowej [119–122] i zmodyfikowanej [118,122–124] oraz model Herschel-Bulkley [122,125–127]. Analizuje się zwykle część opadającą pętli histerezy z uwagi na większą stabilność uzyskanych pomiarów. Zachowanie materiału cementowego na opadającym odcinku krzywej, po pokonaniu początkowych sił międzycząsteczkowych, lepiej odpowiada realnej sytuacji zastosowania materiału.

W modelu Bingham'a zakłada się liniową zależność pomiędzy naprężeniem ścinającym a prędkością ścinania. Model ten skupia się na opisie materiałów, w których przepływ inicjowany jest po przekroczeniu pewnej wartości naprężenia ścinającego nazywanej granicą płynięcia (Wzór 2.1).

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl}\dot{\gamma} \quad (2.1)$$

gdzie:

τ – naprężenie ścinające,

τ_0 – granica płynięcia,

η_{pl} – lepkość plastyczna,

$\dot{\gamma}$ – prędkość ścinania.

W wielu przypadkach przebieg badanego fragmentu krzywej płynięcia ma charakter nieliniowy zatem dla zwiększenia dokładności dopasowania modelu wykorzystuje się zmodyfikowany model Bingham, który dodaje do równania składnik drugiego stopnia odpowiadający za nieliniowość wykresu (Wzór 2.2).

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl}\dot{\gamma} + c\dot{\gamma}^2 \quad (2.2)$$

gdzie:

c – wartość pomocnicza, pozostałe oznaczenia jak wyżej.

Model Herschel-Bulkley również zakłada nieliniowość zależności naprężenia ścinającego od prędkości ścinania. Uwzględnia również parametr konsystencji K , który stanowi współczynnik proporcjonalności oraz indeks przepływu n , który określa charakter płynięcia (wzór 2.3). W przypadku, kiedy $n > 1$ materiał podlega zagęszczeniu pod wpływem ścinania, w przypadku, gdy $n < 1$ następuje zwiększenie płynności pod wpływem ścinania.

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (2.3)$$

gdzie:

K – parametr konsystencji,

n – indeks przepływu pozostałe oznaczenia jak wyżej.

Przytoczone modele reologiczne pozwalają na dokładny opis płynięcia materiału cementowego, jednak wymagają długotrwałych i precyzyjnych badań laboratoryjnych. W zastosowaniach inżynierskich znacznie częściej stosuje się uproszczone metody oceny konsystencji materiałów cementowych. Opisane w normach metody związane są z pomiarem rozplywu lub opadu stożka zapraw i betonów. Pozwalają na szybką ocenę jakości mieszanki pod kątem płynności i modyfikację składu mieszanki. W badaniach naukowych metody stożka i stolika rozplywu są zwykle stosowane jako uzupełnienie dokładniejszych pomiarów reologicznych lub w celu dobrania mieszanek o podobnej konsystencji do badania innych właściwości.

Wpływ dodatku nanomateriałów węglowych na właściwości reologiczne świeżej mieszanki najczęściej badany jest w połączeniu z innymi cechami materiałowymi. Wskazuje się na związek płynności materiałów cementowych z procesem hydratacji oraz jakością dyspersji nanomateriału. W szerokim ujęciu, badania literaturowe mówią o pogorszeniu właściwości reologicznych materiałów cementowych pod wpływem dodatku nanomateriałów węglowych. Zmniejszeniu ulega rozplyw mierzony w badaniach wstępnych oraz notuje się zwiększenie granicy płynięcia i lepkości plastycznej zapraw i zaczynów cementowych. Zjawisko to przypisuje się złożonym interakcjom pomiędzy nanomateriałem węglowym, wodą zarobową, ziarnami cementu i dodatkami upłynniającymi [120]. Adsorpcja wody i dodatków upłynniających na powierzchni nanomateriałów węglowych powodować może zmniejszenie ilości wody dostępnej do zwilżenia ziaren cementu oraz pogorszenie działania plastyfikatorów, których zredukowana względem początkowych proporcji dawka pogarsza działanie upłynniające domieszki.

Podobnie jak w przypadku wielu cech kompozytów cementowych, również i w tym przypadku wskazuje się na poprawną dyspersję nanomateriału jako jeden z powodów pogorszenia płynności mieszanek. Słabsza dyspersja nanomateriału powodować może powstawanie aglomeratów, które poza mechanizmem adsorpcji mogą również blokować cząsteczki wody pomiędzy zaglomerowanymi cząsteczkami nanomateriału. Z drugiej strony w badaniach Mendozy Reales'a [120] wskazano na związek poprawności dyspersji CNT z udziałem różnych surfaktantów na granicę płynięcia zaczynów cementowych. Potencjalnie większa powierzchnia właściwa nanorurek węglowych eksponowana przy poprawnej dyspersji może zwiększać efekt adsorpcji wody i superplastyfikatora. Jednakże dyspersja uznana w badaniach za najlepszą nie powodowała największego pogorszenia granicy płynięcia, co skonkludowano jako bardziej złożony mechanizm wpływu dodatku CNT na właściwości reologiczne. Z kolei w badaniach De Souzy [118] w celu poprawy dyspersji nanorurek węglowych dokonano syntezy nanomateriału na ziarnach cementu. Zabieg ten, poza poprawą dyspersji zmniejszył również wpływ nanomateriału na właściwości reologiczne. W badaniach Li [122] zaobserwowano wpływ związany z efektem lubrykacji powodowanym przez płatki grafenu. Efekt ten miał przeciwstawiać się zjawiskom adsorpcji wody i superplastyfikatora przez nanomateriał i dla niewielkich dawek grafenu zmniejszał granicę płynięcia i lepkość plastyczną zaczynów cementowych.

W przypadku nanowłókien węglowych możliwy jest również bardziej bezpośredni wpływ poprzez splątanie nanomateriałów [123], które poprzez swoją włóknistą strukturę i wzajemne splątanie pomiędzy aglomeratami zwiększają opór płynięcia kompozytu i zwiększają lepkość plastyczną. Efekt ten wykazywał jednak niewielki wpływ na granicę płynięcia.

Pośrednią przyczyną pogorszenia płynności materiałów cementowych może być również przyspieszenie procesu hydratacji i wiązania zaczynów cementowych [119,128]. Zaobserwowany efekt nukleacji powodował szybszy wzrost produktów hydratacji i przez skrócenie czasu wiązania pogarszał płynność badanych mieszanek we wczesnym etapie. Wpływ nanomateriałów węglowych na proces hydratacji zostanie opisany dokładniej w rozdziale 2.3.4.

Negatywny wpływ nanomateriałów węglowych na płynność materiałów cementowych może zostać zniwelowany poprzez standardowe zabiegi stosowane przy zwiększaniu płynności mieszanek. W literaturze z powodzeniem stosowano dodatek superplastyfikatorów, w dawkach nie wykraczających znacząco ponad standardowo stosowane, przeciwdziałając efektowi adsorpcji na powierzchni nanomateriału. Dodatek popiołu lotnego [124] i granulowanego żużla wielkopiecowego [129], powszechnie używanych zamienników cementu, spowodował efektywną poprawę granicy płynięcia zaczynów cementowych z dodatkiem grafenu i GO. W badaniach wskazano na wysoką wrażliwość właściwości reologicznych na niewielkie zmiany współczynnika wodno-cementowego [119]. Ponadto w badaniach Jiang'a [123] prowadzonych na zaczynach cementowych przy bardzo niskim stosunku wodno-cementowym uzyskano spadek granicy płynięcia o 80% przy wzroście w/c z poziomu 0,20 do 0,22. Również modyfikacje powierzchniowe nanomateriałów związane z naniesieniem warstwy nanokrzemionki na płatki GO spowodowało zmniejszenie wpływu tlenu grafenu na granicę płynięcia i lepkość zaczynów cementowych dla tego samego poziomu dodatku [127]. Specjalnie przygotowane mieszanki zdyspergowanych CNT, które w założeniu mają również ułatwiać przemysłowe wykonywanie nanokompozytów cementowych również wskazano jako sposób na zniwelowanie negatywnego wpływu nanomateriału na właściwości reologiczne mieszanek betonowych [119]. Tego typu dodatek nie tylko poprawiał dyspersję nanorurek węglowych w uprzednio przygotowanej zawieszynie, ale i zmniejszał efekt adsorpcji wody i superplastyfikatora oraz bezpośrednio poprawiał płynność badanych mieszanek.

Podsumowując, dodatek nanomateriałów węglowych wpływa negatywnie na ważne z punktu widzenia praktycznego zastosowania parametry reologiczne. Wpływ ten, wykazany w badaniach literaturowych, związany jest ze złożonymi mechanizmami adsorpcji wody i domieszek upłynniających wynikającymi z dużej powierzchni właściwej nanomateriałów oraz potencjalnie z ich wpływem na proces hydratacji. Dokładniejsze określenie wpływu każdego z tych komponentów wymaga dokładniejszego zbadania ich w różnych konfiguracjach i z wyraźnym uwypukleniem jednego z mechanizmów w celu określenia skali ich oddziaływania na właściwości reologiczne materiałów cementowych. Z uwagi na mnogość badanych mieszanek, stosowanych zabiegów poprawiających płynność oraz użytych metod badawczych trudno jest jednoznacznie wskazać, który z rodzajów nanomateriałów węglowych ma największy wpływ na właściwości reologiczne świeżej mieszanki. Pomimo to, wpływ nanomateriałów węglowych na konsystencję materiałów cementowych może być efektywnie zredukowany poprzez powszechnie stosowane zabiegi związane z modyfikacją składu i proporcji składników mieszanek. Kolejne badania związane z interakcją nanomateriałów węglowych z dodatkami, domieszkami oraz wrażliwością na zmiany współczynnika wodno-cementowego pozwoliłyby na głębsze zrozumienie możliwości praktycznej modyfikacji inżynierskich właściwości nanokompozytów cementowych, również z uwagi na wpływ ww. modyfikacji na inne niż reologiczne właściwości mieszanek.

2.3.3. Skurcz

Skurcz jest zjawiskiem reologicznym zachodzącym w materiałach cementowych. Objawia się poprzez samoistny przyrost odkształceń niepowodowany przez oddziaływania zewnętrzne, lecz przez przemiany fizykochemiczne wynikające z reakcji hydratacji oraz stopniową utratę wody. Suma tych wpływów prowadzi do zmniejszenia się objętości materiału cementowego i powstania odkształceń skurczowych. Na całość zjawiska skurczu składa się kilka czynników, które w sposób sumaryczny stanowią końcową wartość odkształcenia. Oddziałują one w różnym stopniu na każdym z etapów dojrzewania materiału cementowego, a ich intensywność jest uzależniona m.in. od składu mineralnego cementu, proporcji składników kompozytu cementowego oraz warunków dojrzewania i pielęgnacji. Ogólnie zjawiska związane ze skurczem materiałów cementowych podzielić można na zjawiska wewnętrzne i zewnętrzne, które wynikają odpowiednio z czynników

związanych z przemianami fizykochemicznymi wewnątrz matrycy cementowej oraz z oddziaływaniem środowiska, na które narażony jest dojrzewający materiał.

Skurcz wewnętrzny, autogeniczny, związany jest ze zjawiskami zachodzącymi wewnątrz struktury materiału i utratą wody na skutek wiązania cementu i transportu w porach kapilarnych. Jednym z tych zjawisk jest tak zwany skurcz chemiczny, który wynika z kontrakcji, czyli zmniejszenia objętości produktów hydratacji w stosunku do wody i cementu, z których powstały. Zachodzi głównie w pierwszych dniach dojrzewania, a największy wpływ na wielkość odkształceń skurczowych ma skład mineralny cementu w szczególności zawartość glinianu trójwapniowego, który reagując w ettringit wykazuje największą kontrakcję spośród głównych składników cementu, równą 7,1%. Dla krzemianu trójwapniowego kontrakcja wynosi 5,1%, a dla krzemianu dwuwapniowego 2,0% [130]. Drugi z mechanizmów skurczu autogenicznego związany jest z samoosuszaniem się porowatego materiału cementowego na skutek działania sił kapilarnych w porach. Siły wynikające z napięcia powierzchniowego i interakcji między cieczą a ściankami porów powodują ich kontrakcję oraz przemieszczanie się wody ku powierzchni i w konsekwencji zmniejszenie objętości materiału.

Skurcz zewnętrzny wysychania zachodzi zarówno w pierwszym okresie dojrzewania, kiedy materiał jest w stanie plastycznym - skurcz plastyczny, jak i po związaniu materiału cementowego wskutek utraty wody z mieszanki. Ten skurcz (skurcz wysychania) zachodzi głównie na skutek parowania wody, ale również transportu w porach kapilarnych.. Wielkość odkształceń wynikających z utraty wody zależy jest od warunków zewnętrznych, wilgotności względnej i temperatury otoczenia, stosunku wodno-cementowego, porowatości oraz warunków wykonania i pielęgnacji. Duży wpływ na wartości odkształcenia przy wysychaniu ma współczynnik wodno-cementowy z którego wzrostem rośnie również wartość skurczu wysychania z uwagi na wzrost porowatości matrycy.

Metody badania skurczu materiałów cementowych opisane są w normatywach krajowych. W uzasadnionych przypadkach, zwłaszcza w przypadku użycia w mieszankach nanomateriałów, stosuje się metody będące zmodyfikowaną wersją wytycznych, głównie pod kątem rozmiaru próbek, metod pomiarowych lub warunków cieplno-wilgotnościowych badania. Pomiarów skurczu wysychania dokonuje się zwykle na próbkach w kształcie beleczek lub pierścieni, które ograniczają swobodę odkształceń [131,132]. Badanie skurczu chemicznego jest zagadnieniem bardziej złożonym i polega na pomiarze zmiany objętości wody w szklanych rurkach umieszczonych w naczyniach ze świeżym hydratyzującym zaczynem cementowym [133,134]. Nowoczesne metody pomiaru odkształceń skurczowych zakładają umieszczenie wewnętrznych czujników światłowodowych oraz termopar wewnątrz świeżej mieszanki pozwalając na jednoczesną kontrolę temperatury podczas procesu hydratacji. Rozwiązanie to, zaproponowane w badaniach Pei [135] wykazało wysoką zbieżność w porównaniu z wynikami pomiarów tradycyjnych.

Wpływ nanomateriałów węglowych na skurcz materiałów cementowych jest niejednoznaczny. Badania dostępne w literaturze wskazują zarówno na redukcję jak i zwiększenie całkowitych odkształceń skurczowych pod wpływem dodatku nanomateriałów węglowych. Redukcja odkształceń skurczowych obserwowana jest najczęściej w przypadku zaczynów cementowych [131–142], a wzrost dla betonów [143–145]. Różnice dla odmiennych rodzajów materiałów cementowych mogą wynikać z interakcji nanomateriałów z ziarnami kruszywa, wpływu kruszywa na porowatość oraz pogorszenie dyspersji w matrycy przez kruszywo [138].

Zagęszczenie mikrostruktury oraz zmniejszenie porowatości matrycy są najczęściej wskazywanymi przyczynami redukcji odkształceń skurczowych w materiałach z dodatkiem nanomateriałów węglowych [131,132,140,142]. Zjawisko to wynikać może z intensyfikacji reakcji hydratacji oraz zwiększenia jej stopnia co prowadzi do powstania większej ilości produktów reakcji i zagęszczenia mikrostruktury. Drugim z możliwych mechanizmów jest efekt wypełnienia, gdy nanomateriały w sposób bezpośredni wypełniają pory zwykle zajmowane przez wodę niejako zastępując efekt wypełniania porów przez wodę. W badaniach [132], dodatek 0,05wt.% (% masy cementu) CNT zmniejszył skurcz swobodny zapraw cementowych o 9%. W tym przypadku wskazano na efekt wypełnienia przez nanorurki węglowe przestrzeni zajmowanych przez cząsteczki wody. Wspólnie, wymienione zjawiska prowadzą do zmniejszenia porowatości matrycy cementowej w dolnym zakresie wielkości porów, co z kolei redukuje ilość porów kapilarnych i zmniejsza powstające w nich ciśnienie [137,140] zmniejszając skurcz związany z samoosuszaniem. Wpływ zagęszczenia mikrostruktury potwierdzają badania materiałowe w formie ilościowej, spektroskopii XRD [134,141,142] i porozymetrii rtęciowej [137,141] oraz jakościowej przez zdjęcia wykonane w mikroskopii SEM [133,134,144]. Ponadto, oprócz pozytywnego wpływu obniżonej porowatości wskazano na możliwą retencję wody w aglomeratach nanorurek węglowych [137]. Efekt ten powodował obniżenie wilgotności w początkowym etapie procesu hydratacji, jednak w dłuższej

perspektywie czasu wpłynął na obniżenie skurczu autogenicznego zaczynów cementowych. Podobne wnioski uzyskano dla betonów z dodatkiem tlenku grafenu [143], który w początkowej fazie pierwszych 3 dni dojrzewania zwiększył odkształcenia skurczowe, ale w perspektywie 60 dni badania GO zmniejszył tempo przyrostu skurczu, co wyjaśniono uwolnieniem wody zaabsorbowanej przez nanomateriał. Swoisty efekt autopielęgnacji pozwolił na ograniczenie skurczu wysychania w dalszej perspektywie czasowej.

Zaobserwowano łączny wpływ dodatku nanomateriałów węglowych i wskaźnika wodno-cementowego na wartość skurczu autogenicznego i chemicznego w zaczynach cementowych [131,133]. Poza oczekiwanym wpływem zmniejszenia skurczu autogenicznego przy zwiększaniu w/c, wraz ze wzrostem wskaźnika zaobserwowano większy wpływ redukcji skurczu spowodowany dodatkiem CNT oraz GO.

W wielu przypadkach wskazuje się na graniczną zawartość nanomateriałów, która powoduje zmniejszenie odkształceń skurczowych. Wskazuje się, że zbyt niskie dawki mogą mieć pomijalnie mały wpływ na zjawisko skurczu, a w przypadku zbyt dużych dawek pojawia się problem ich prawidłowej dyspersji w objętości matrycy cementowej, co niweluje pozytywne oddziaływanie. Pozytywny wpływ objawiał się głównie dla dawek CNT w zakresie 0,05% do 0,1% masy cementu [131,132,137,137,138], dla CNF 0,01wt.% [142], a dla GO między 0,05wt.% [133], a 0,3wt.% [134].

W badaniach próbek skrępowanych, skupionych na odporności matrycy na zarysowania pod wpływem odkształceń skurczowych wskazano wydłużenie czasu do pojawienia się pierwszego zarysowania oraz redukcję rozwarcia rys [131]. Z kolei w badaniach Arslana [132] odnotowano 100% ograniczenie rys skurczowych dla dodatku 0,05wt.% CNT. W obu przypadkach powiązano poprawę właściwości kolejno zaczynu i zaprawy z łączeniem rys i produktów hydratacji przez podłużne nanorurki węglowe stanowiące rodzaj zbrojenia w skali mikro.

Problem odkształceń skurczowych stanowi istotne zagadnienie w przypadku większości typów konstrukcji żelbetowych i betonowych. Zarysowania powodowane przez zjawiska skurczowe mogą w znaczący sposób wpłynąć na trwałość oraz cechy użytkowe wykonywanych elementów, zatem ważne jest rozważenie wpływu nowoczesnych dodatków na wielkość odkształceń skurczowych. Dostępne w literaturze wyniki badań w większości przypadków wykazują pozytywny wpływ nanomateriałów węglowych na wielkość skurczu zarówno wewnętrznego jak i zewnętrznego. Wskazywane różnice we wpływie na zaczyny cementowe i betony wymagają jednak głębszej analizy i badań w celu jednoznacznego określenia prawdopodobnego wpływu kruszywa na efektywność nanomateriałów węglowych w redukcji odkształceń skurczowych. Udokumentowany w literaturze wpływ na zagęszczenie mikrostruktury może mieć również pozytywny wpływ na inne cechy materiałów cementowych w tym trwałość i właściwości mechaniczne.

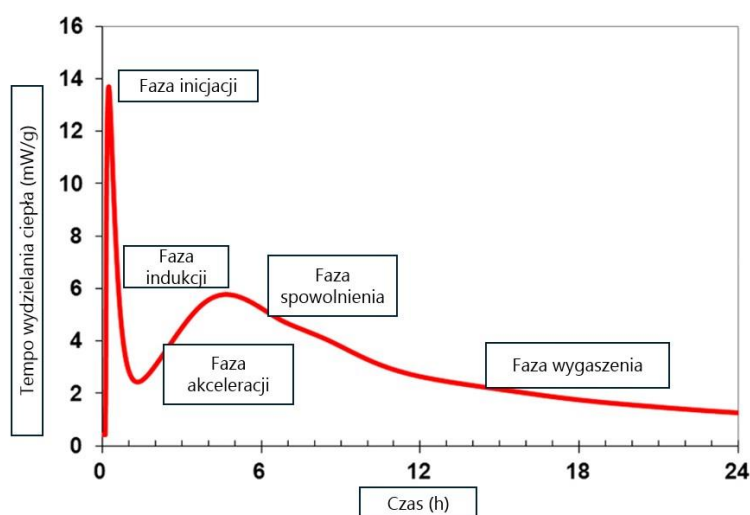
2.3.4. Ciepło hydratacji

Reakcja hydratacji jest podstawową reakcją egzotermiczną związaną z wiązaniem materiałów cementowych, która rozpoczyna się w momencie połączenia cementu z wodą. Stanowi szereg złożonych procesów fizykochemicznych, które prowadzą do wiązania a następnie stwardnienia zaczynu cementowego i jego przekształcenia w tzw. kamień cementowy. W skład cementu wchodzi materiały klinkierowe, regulatory czasu wiązania oraz inne dodatki nieklinkierowe zależne od klasy cementu. Proporcje oraz skład mineralny tych komponentów mają duży wpływ na przebieg oraz intensywność reakcji hydratacji. Spośród minerałów wchodzących w skład klinkieru portlandzkiego, głównego składnika cementów powszechnego użytku, największe znaczenie mają krzemiany i gliniany, opisywane w terminologii chemii cementu symbolami odpowiadającymi poszczególnym tlenkom w ich składzie: C_3S (Alit), C_2S (Belit), C_3A (glinian trójwapniowy), C_4AF (brownmilleryt). W połączeniu z wodą, minerały obecne w klinkierze oraz innych dodatkach do cementu ulegają uwodnieniu tworząc produkty stanowiące o właściwościach stwardniającej mieszanki. Głównymi produktami hydratacji są: uwodnione krzemiany wapnia (C-S-H) występujące w różnorodnej formie, portlandyt ($Ca(OH)_2$) w formie heksagonalnych płytek, różne formy żelazioglinianów o kryształach w kształcie zbliżonym do prostopadłościanów oraz ettringit w formie cienkich igiełek. Hydratacja poszczególnych składników cementu następuje z różną intensywnością i w różnym czasie, a dokładny opis zachodzących przemian nadal jest przedmiotem dyskusji z uwagi na nieprzewidywalność i niewielką skalę początkowych etapów hydratacji.

Przebieg reakcji hydratacji najczęściej opisuje się i analizuje na podstawie pomiaru ilości i tempa wydzielania ciepła po połączeniu cementu z wodą, wykonanego w kalorymetrze [108,110,118,120,125,128,134,141,145–155]. Z uwagi na to, że poszczególne fazy mineralne reagują na różnym etapie i wydzielają różne ilości ciepła, możliwa jest analiza wpływu składu materiału cementowego na przebieg reakcji hydratacji. Analizie poddaje

się okres trwania reakcji wynoszący do 168 h, ponieważ w tym okresie tempo wydzielania się ciepła jest największe i obserwuje się różnice w przebiegu głównych etapów reakcji. W przypadku badania wpływu różnych dodatków analizuje się krótsze okresy, aby dokładniej określić wpływ dodatków na pierwsze fazy reakcji. Na przebieg reakcji wpływa szereg czynników m. in. skład chemiczny cementu i grubość przemiału, obecność dodatków, stosunek wodno-cementowy oraz domieszki upłynniające i opóźniające wiązanie. Wyniki badań kalorymetrycznych przedstawia się na dwóch wykresach: tempa wydzielania ciepła w czasie oraz skumulowanego ciepła wydzielonego podczas badanego okresu. Na wykresie tempa wydzielania ciepła wyróżnia się pięć faz związanych z charakterystycznymi punktami wykresu i odnoszących się do hydratacji poszczególnych składników cementu (Rysunek 2.12.):

- Faza inicjacji (*ang. initiation period*), w której następuje gwałtowne wydzielanie ciepła oraz uwolnienie łatwo rozpuszczalnych w wodzie jonów;
- Faza indukcji (*ang. induction period*). Spowolnienie reakcji i obniżenie wydzielania ciepła niemal do zera;
- Faza akceleracji (*ang. acceleratory period*). Rozpoczyna się hydratacja krzemianów trójskwasowych (C_3S), a tempo wydzielania ciepła ponownie rośnie;
- Faza spowolnienia (*ang. deceleratory period*). Zakończenie hydratacji krzemianów i spowolnienie wydzielania ciepła;
- Faza wygaszenia (*ang. period of slow continued reaction*). Powolne wygaszenie reakcji hydratacji, gdzie wykres tempa wydzielania ciepła asymptotycznie zmierza do zera.



Rysunek 2.12. Przykładowy przebieg krzywej kalorymetrycznej z podziałem na fazy wg. [156].

W niektórych przypadkach, zwłaszcza analizując przebieg reakcji hydratacji w krótszym przedziale czasowym, opisuje się tylko cztery pierwsze fazy z uwagi na największą dynamikę wydzielania ciepła oraz obserwowane różnice. Najczęściej obserwowane różnice w krzywych kalorymetrycznych związane są z okresami indukcji oraz akceleracji. Granica między tymi dwoma okresami wyznacza początek czasu wiązania, na który wpływają różnego rodzaju dodatki i domieszki do betonu. Drugi z obserwowanych obszarów to maksimum wykresu w fazie akceleracji, drugi lub też główny pik (*ang. second peak, main peak*). Punkt ten skojarzony jest ze szczytowym momentem hydratacji C_3S , która w dużej mierze wpływa na rozwój fazy C-S-H, a przez to właściwości stwardniałego materiału.

Wpływ nanomateriałów węglowych na ciepło hydratacji materiałów cementowych jest nadal kwestią niejednoznaczną. Doniesienia literaturowe wskazują zarówno na możliwe przyspieszenie i intensyfikację wydzielania ciepła podczas reakcji [118,128,134,145,146,150–154], jak i na jej spowolnienie [110,145,149]. Pojawiają się również wyniki sugerujące pomijalnie mały wpływ nanomateriałów węglowych na tempo wydzielania ciepła podczas hydratacji [108,125,141,148,155]. Jako przyczynę akceleracji reakcji wskazuje się głównie efekt nukleacji (*ang. nucleation effect*), czyli tworzenie przez cząsteczki nanomateriału punktów, wokół których narastają produkty hydratacji. Innym możliwym mechanizmem jest łączenie ziaren cementu przez

nanomateriały węglowe, co prowadzi do intensyfikacji reakcji [142]. Wśród czynników spowalniających tempo wydzielania ciepła wskazuje się mechanizmy, takie jak efekt fizycznego rozdzielania ziaren cementu przez nanomateriały, adsorpcję wody, która powoduje zmniejszenie ilości wolnej wody do przebiegu reakcji oraz fizyczne zasłanianie ziaren cementu przez aglomeraty nanomateriału [110], co utrudnia wysycenie wody jonami.

W pracy [128] zaobserwowano intensyfikację wydzielania ciepła w głównym pikie dla zaczynów cementowych z dodatkiem GO. Jako główny powód przyspieszenia reakcji wskazuje się grupy funkcyjne tlenu grafenu, które przyciągają produkty hydratacji i w silniejszy sposób niż sam nanomateriał objawiają efekt nukleacji. Z drugiej strony nie zaobserwowano przyspieszenia fazy akceleracji, co tłumaczono działaniem superplastyfikatora, który zmniejszył pozytywny efekt GO w pierwszych 10h, następnie wpływ GO stał się dominujący i spowodował w rezultacie zwiększenie skumulowanego ciepła hydratacji.

Podobne wyniki uzyskano w badaniach Xu [134], gdzie ujawniono zwiększenie tempa wydzielania ciepła we wczesnych fazach reakcji dla próbek z dodatkiem 0,1wt.% i 0,3wt.% GO. Efekt ten zanikał z czasem i w fazie spowolnienia był już pomijalnie mały. Ponownie jako przyczynę wskazano efekt nukleacji, który w przypadku tlenu grafenu jest silniejszy z uwagi na elektrostatyczne przyciąganie produktów hydratacji przez grupę funkcyjną. W fazie inicjacji większa ilość GO jest dostępna dla powstających produktów stąd efektywność GO z czasem malała. Również dla rosnących dawek CNT uzyskano zbliżone wyniki w [151], gdzie wykazano wyraźny wpływ na skrócenie okresu indukcji i zwiększenie wartości w pierwszym pikie, jednak efekt nanomateriału wraz z postępem reakcji hydratacji był coraz mniejszy. Wyraźne różnice we wczesnej fazie hydratacji wskazano również w badaniach Aodkenga [146], gdzie wpływ hybrydowych materiałów będących połączeniem CNT i nano gliny ujawniał się głównie w pierwszych 12h reakcji. Z uwagi na dużą powierzchnię właściwą nanomateriały reagowały z cieczą jonową dając efekt nukleacji i narastania produktów hydratacji na ich powierzchni. Ostatecznie uznano wpływ nanomateriału na intensyfikację reakcji hydratacji zapraw cementowych w trzech pierwszych fazach. Inny rodzaj hybrydowego dodatku zastosowali w badaniach Liu i inni [152], gdzie połączono nanorurki węglowe oraz nanorurki tytanowe. Wpłynęły one na przyspieszenie wystąpienia oraz intensywność pików w fazie akceleracji co zwiększyło stopień hydratacji C_3S . Dodatek dwóch rodzajów nanomateriału spowodował powstanie większej liczby punktów nukleacji, jednak narastające szybciej produkty hydratacji zniwelowały ten efekt i po 36h nie zaobserwowano znaczących różnic w wydzielanym ciepłe hydratacji.

W przypadku funkcjonalizowanych CNT wskazano na bardzo niewielki wpływ na wydzielane ciepło hydratacji [108]. Zaobserwowane różnice były zbliżone do niedokładności pomiarowej użytej aparatury. Wskazano jednak na możliwość niewielkiej ingerencji grupy hydroksylowej, którą dodano do badanych nanorurek i adsorpcję wody, które mogą redukować efektywne w/c i przez to spowalniać reakcję hydratacji. Możliwe również, że superplastyfikatory, używane w wielu badaniach jako środek wspomagający dyspersję, wpływają na spowolnienie reakcji w sposób zauważalny, jednak nie tak silny jak w przypadku standardowego dozowania domieszek do materiałów cementowych. Z kolei CNT syntezowane wprost na ziarnach klinkieru, co stanowi jedną z modyfikacji wspierających dyspersję, promowały wzrost fazy C-S-H i zmieniły balans C-S-H i $Ca(OH)_2$. Zaobserwowano zwiększenie tempa reakcji hydratacji objawiające się skróceniem czasu wiązania oraz wzrostem ciepła sumarycznego [118].

Badania wykonane z rozdziałem na wpływ CNT oraz superplastyfikatora przeprowadził MacLeod w [147]. Określono wpływ nanomateriału na tempo wydzielania ciepła hydratacji z podziałem na fazy. W fazie drugiej tempo wydzielania ciepła rosło wraz z dawką CNT, w fazie trzeciej wpływ był zależny od konkretnej dawki, w fazie czwartej od dawki superplastyfikatora, a w fazie piątej wpływ CNT był znikomy niezależnie od dawki. Szczególny wpływ zaobserwowano dla dawki 0,1wt.% CNT, które działały jako punkty nukleacji dla C_3S w fazie akceleracji i wyraźnie zwiększały tempo przebiegu tej fazy. Dla małej dawki 0,05wt.% zauważono spowolnienie reakcji w fazie indukcji, ale przyspieszenie w fazie akceleracji, z kolei dla dawki 0,25wt.% efekt nukleacji znów był wyraźny. Wskazano na istotne zagadnienie balansu pomiędzy efektem nanorurek węglowych oraz superplastyfikatora. W zależności od wzajemnego oddziaływania tych dwóch czynników wpływ na tempo reakcji hydratacji będzie inny. Podobne wnioski otrzymał w badaniach Li [150], gdzie wskazano na istotny wpływ zastosowanej dawki CNT, która zmieniała dominujący mechanizm wpływu na wydzielane ciepło hydratacji. Niska dawka 0,1wt.% spowodowała zmniejszenie sumarycznego wydzielonego ciepła podobnie jak wysoka dawka 0,5wt.%. W obu przypadkach wskazano na niedostateczny efekt nukleacji wynikający ze zbyt małej dawki lub złej jakości dyspersji dużej dawki oraz na adsorpcję wody przez nanomateriały. Dawki te miały

również mniejszy wpływ na przyspieszenie wystąpienia głównego piksu. Z kolei dawka pośrednia 0,3wt.% wykazała największe przyspieszenie reakcji z uwagi na balans pomiędzy efektem nukleacji a spowalniającymi efektami adsorpcji wody. Zmniejszenie intensywności reakcji hydratacji, poprzez zmniejszenie głównego piksu oraz mniejszą ilość skumulowanego ciepła wraz z dodatkiem CNT zaobserwowano w badaniach [148]. Zaobserwowana różnica była niewielka, a jako główną przyczynę wskazano ponownie adsorpcję wody przez nanorurki węglowe co we wczesnej fazie reakcji zmniejszyło dostępność wolnej wody.

W badaniach Meng i Khyata [145] porównano wpływ nanopłytek grafenu (GNP) i nanowłókien węglowych (CNF) na przebieg reakcji hydratacji w betonach o ultrawysokiej wytrzymałości. Nanomateriały o różnej strukturze wywarły odmienny wpływ zwłaszcza na wczesne etapy reakcji. W przypadku CNF zaobserwowano wydłużenie okresu indukcji o 5% oraz zwiększenie całkowitego wytworzonego ciepła o 35%, ponadto zasugerowano możliwość zasłaniania przez CNF ziaren cementu oraz wskazano na większą ilość superplastyfikatora niezbędną w mieszankach, która również wpłynęła na spowolnienie reakcji hydratacji. W przypadku GNP okres indukcji rozpoczął się o 50% wcześniej niż dla próbek referencyjnych, a sumaryczne ciepło wzrosło o 45% po 72h. W tym przypadku wskazano na intensywny efekt nukleacji spowodowany dużą powierzchnią właściwą GNP, który przyspieszył narastanie produktów hydratacji. Odmienny mechanizm zasugerował w badaniach Baomin [154], gdzie zasugerowano możliwy wpływ GNP na orientację narastających we wczesnej fazie kryształów ettringitu co z kolei miało wpływ na mniejsze przysłonięcie ziaren cementu przez produkty hydratacji, swobodny dostęp wody i przyspieszenie wydzielania ciepła w pierwszych godzinach.

Porównanie różnych rodzajów nanomateriałów w tym GNP, GO CNT oraz funkcjonalizowanych nanorurek węglowych [153] wykazało zwiększenie tempa wydzielania ciepła w głównym piksu oraz sumarycznego wydzielonego ciepła podczas hydratacji zaczynów cementowych. Różnice pomiędzy poszczególnymi rodzajami nanomateriału były pomijalnie małe, nie wskazano również konkretnych mechanizmów mogących odróżniać je w kontekście wpływu na ciepło hydratacji.

W kontekście dodatków do materiałów cementowych zbadano sumaryczny wpływ CNT oraz metakaolinu na wytwarzane ciepło hydratacji [125]. Wskazano na przyspieszenie okresu indukcji, przypisywane jednak bardziej wpływowi metakaolinu niż CNT. W kwestii CNT nie zanotowano znacznej różnicy w przebiegu reakcji. Badanie łącznego wpływu CNT i pyłu krzemionkowego [141] na przebieg reakcji hydratacji ujawniło czysto fizyczny wpływ nanorurek węglowych. Nie stwierdzono istotnego wpływu dodatku CNT na dynamikę przebiegu hydratacji, jednak jednak, że mogą one wraz z pyłem krzemionkowym wiązać cząsteczki wody co powoduje zmniejszenie ilości wody dostępnej do reakcji w konsekwencji jej spowolnienie.

Możliwy jest również wpływ innych metod dodawania nanomateriałów na przebieg procesu hydratacji [149]. Wykazano, iż dodatek CNT dyspergowanych przy użyciu karboksymetylocelulozy (CMC) wydłużył czas trwania wszystkich faz reakcji hydratacji oraz zmniejszył sumaryczne wydzielone ciepło o 35%. W tym przypadku jako przyczynę spowolnienia reakcji wskazano możliwe interakcje między rozpuszczonymi w wodzie jonami i CMC oraz ograniczenie ilości punktów nukleacji spowodowane adsorpcją superplastyfikatora przez użyte dodatki.

Podsumowując, wpływ nanomateriałów węglowych na ciepło hydratacji materiałów cementowych pozostaje na chwilę obecną kwestią dyskusyjną. Wśród licznych doniesień literaturowych znaleźć można badania wskazujące zarówno na spowolnienie, przyspieszenie jak i na pomijalny wpływ nanomateriałów na tempo przebiegu reakcji hydratacji. Relatywnie większa część doniesień wskazuje na przyspieszenie i intensyfikację wytwarzania ciepła, jednak często wskazuje się na występowanie tego efektu w konkretnych fazach przebiegu reakcji, zwykle w fazach inicjacji, indukcji oraz akceleracji. Pewną zgodność dostrzec można w opisach mechanizmów wpływu nanomateriałów węglowych na przebieg reakcji hydratacji. Często pojawia się pojęcie efektu nukleacji, efektu wypełnienia, a w kontekście spowolnienia reakcji wskazuje się na adsorpcję wody oraz fizyczne przesłanianie ziaren cementu przez nanomateriały węglowe. Nie bez wpływu są również różnego rodzaju dodatki i domieszki stosowane czy to dla zapewnienia płynności mieszanki czy też jako wsparcie dyspersji nanomateriałów. Efekty działania tych domieszek są z reguły znane, jednak w połączeniu z nanomateriałami objawiać się mogą bardziej skomplikowane efekty związane z adsorpcją superplastyfikatorów i ich interakcją z nanocząsteczkami. Podobnie jak w przypadku wpływu nanomateriałów węglowych na inne cechy materiałów cementowych duże znaczenie mają wykorzystane kompozycje, domieszki oraz morfologia samych nanomateriałów. W przypadku określenia wpływu na ciepło hydratacji ważne mogłoby się okazać określenie wpływu poszczególnych składników oraz ich cech, a także ogólne określenie skali wpływu nanomateriałów i ich implikacji w praktycznych zastosowaniach nanokompozytów cementowych.

2.3.5. Mikrostruktura

Struktura matrycy cementowej składa się z produktów reakcji hydratacji, które w miarę narastania wokół ziaren cementu łączą się ze sobą tworząc wspólną, porowatą strukturę. Składają się na nią główne produkty hydratacji o zróżnicowanym kształcie opisane w poprzednim podrozdziale. Największy odsetek objętości matrycy stanowi faza C-S-H, która występuje głównie w formie amorficznej, jednak wskazuje się również na jej występowanie w bardziej ułożonej formie, bliskiej krystalicznej. Drugim pod względem objętości składnikiem matrycy cementowej jest wodorotlenek wapnia w formie regularnych sześciokątnych kryształów. W mniejszej ilości w matrycy występują różnokształtne kryształy żelazoglinianów, w tym podłużne igiełki ettringitu. Poza tym, w niewielkim procencie występują inne minerały utworzone z obecnych w cemencie tlenków i wtrąceń. Analiza mikrostruktury materiałów cementowych oraz wpływu nanomateriałów węglowych na jej właściwości jest naturalnie związana z wpływem nanomateriałów na przebieg reakcji hydratacji, jej intensywność oraz rodzaj i stosunek procentowy wytworzonych produktów. Wpływy te opisane zostały w poprzednim rozdziale pracy.

Mikrostruktura materiałów cementowych jest naturalnie porowata. Losowo rozmieszczone pory o różnej średnicy tworzą się przez cały okres przebiegu reakcji hydratacji i powstają głównie na skutek chemicznego związania i odparowania wody jak również pod wpływem pęcherzyków powietrza uwięzionych w mieszaninie na skutek procesu przygotowania lub dodatku domieszek napowietrzających, czy też superplastyfikatorów. Powstające pustki tworzą sieć porów o rozmaitych średnicach, kształcie i zawiłościach. Pod względem otwartości wyróżnia się pory otwarte, zamknięte oraz półotwarte (ślepe).

Wielkość porów, zgodnie z wytycznymi IUPAC (*ang. International Union of Pure and Applied Chemistry*) klasyfikuje się do jednej z następujących grup w zależności od ich średnicy:

- Mikropory – do 2nm;
- Mezopory – 2 do 50nm;
- Makropory – powyżej 50nm.

W materiałach cementowych najczęściej stosuje się podział:

- Pory żelowe, o średnicach 2-3nm;
- Pory kapilarne, o średnicach 0,01-10µm;
- Pory powietrzne, o średnicach powyżej 10µm.

Powstawanie porów żelowych i kapilarnych związane jest z przebiegiem reakcji hydratacji, wiązaniem i odparowaniem wody zarobowej, a także jej nadmierną zawartością. Pory powietrzne powstają na skutek celowego lub przypadkowego wprowadzenia do mieszanki pęcherzyków powietrza. Każdy z rodzajów porów wpływa na właściwości mechaniczne i fizyczne matrycy cementowej, w szczególności na wytrzymałość mechaniczną, właściwości transportowe cieczy i gazów oraz przewodność termiczną.

Badania mikrostruktury materiałów cementowych przeprowadzane są zarówno w sposób jakościowy, jak i ilościowy. W metodach ilościowych określa się w przybliżeniu skład chemiczny i mineralny matrycy, stopień hydratacji oraz procentowy udział poszczególnych produktów jak również całkowitą porowatość oraz rozkład średnicy porów. Często wykorzystywanymi w tym celu metodami są analiza termogravimetryczna (*TGA – ang. thermogravimetric analyses*) i rentgenografia (*XRD – ang. X-Ray Diffraction*) oraz inne metody spektroskopowe takie jak spektroskopia fourierowska podczerwieni (*FTIR – ang. Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), a w przypadku porowatości porozymetria rtęciowa (*MIP – ang. Mercury Intrusion Porosimetry*). Wymienione metody z uwagi na możliwość charakteryzacji jakościowej i ilościowej produktów hydratacji są wykorzystywane również w ocenie wpływu składu materiałów cementowych, w tym dodatku nanomateriałów węglowych, na przebieg oraz stopień hydratacji [139,146,148,153,155]. Spośród wymienionych metod każda może zostać uznana za metodę zarówno jakościową jak i ilościową, przy czym dokładność identyfikacji poszczególnych składowych matrycy cementowej oraz ich zawartości różni się w zależności od metody.

W analizie termogravimetrycznej próbkę materiału cementowego, umieszczoną w atmosferze gazu obojętnego lub powietrza, poddaje się działaniu rosnącej temperatury zazwyczaj w zakresie do 1000°C. Podczas ogrzewania precyzyjnie monitoruje się spadek masy próbki w zależności od temperatury. Uzyskana krzywa termogravimetryczna oraz jej pochodna pozwalają na wnioskowanie o składzie mineralnym próbki na podstawie znanych przedziałów temperatury, w których zachodzi dekompozycja poszczególnych składników. W zakresie od 20°C do 400°C następuje odparowanie wolnej wody obecnej w porach materiału, a następnie wody związanej chemicznie w fazie C-S-H i ettringicie. W drugiej fazie, w zakresie temperatur 400°C do 450°C dochodzi do dekompozycji wodorotlenku wapnia, a w trzeciej fazie, powyżej 600°C następuje dekompozycja węglanu wapnia [157,158]. Uzyskane wyniki pozwalają, na podstawie spadków masy w wymienionych

przedziałach, na obliczenie stopnia hydratacji na podstawie ilości wody związanej chemicznie oraz wnioskować o przebiegu reakcji na podstawie spadku masy w pierwszej fazie, ilości wodorotlenku wapnia i węglanu wapnia.

Metoda XRD w badaniu materiałów krystalicznych polega na kierowaniu na sproszkowaną próbkę promieni rentgenowskich pod zmiennym kątem. Na płaszczyznach krystalicznych badanej próbki dochodzi do dyfrakcji promieniowania, które następnie jest rejestrowane i zliczane przez detektor. Dyfrakcja wiązki promieniowania rentgenowskiego może zajść w kryształach tylko w przypadku, gdy kąt padania wiązki spełnia równanie Bragga (wzór 2.4):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.4)$$

gdzie:

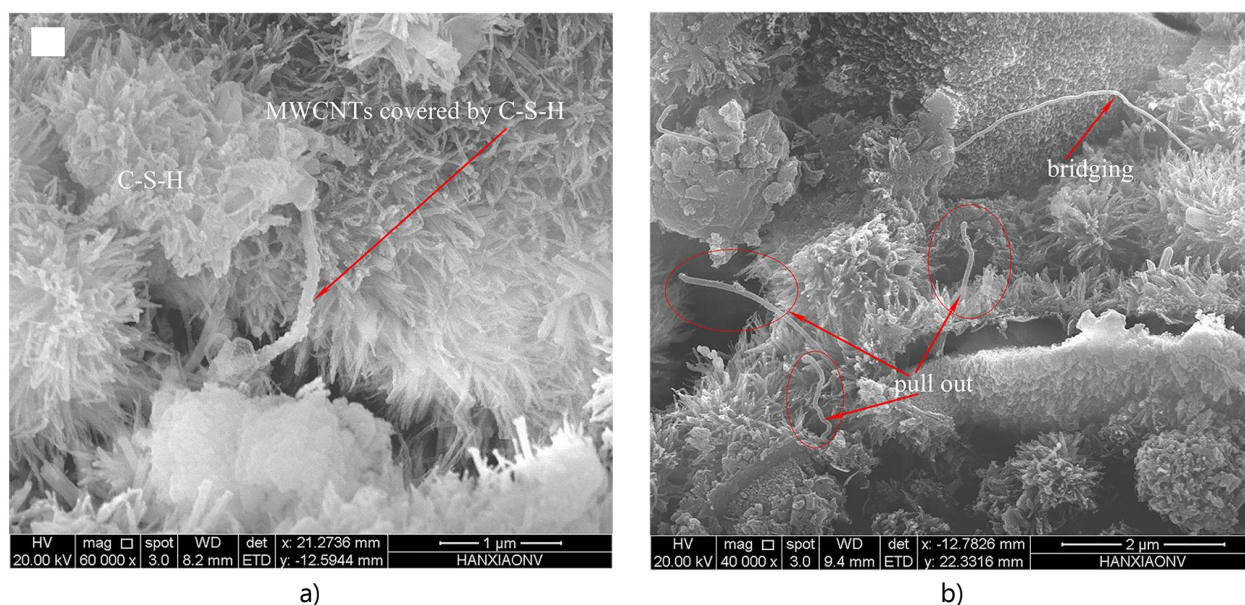
- n – rząd ugięcia,
- λ – długość fali promieniowania,
- d – odległość między płaszczyznami krystalicznymi,
- θ – kąt padania wiązki promieniowania.

W równaniu tym znane są kąt padania wiązki θ , długość fali promieniowania λ oraz odległość między płaszczyznami krystalicznymi d będąca stałą dla danego materiału. Równanie Bragga uważa się za spełnione wtedy, gdy liczba n jest liczbą całkowitą większą lub równą 1. Wiązki promieniowania, które uległy dyfrakcji na badanych kryształach, przy konkretnej wartości kąta dyfrakcji, zostają zarejestrowane przez detektor i zliczana jest ilość wiązek. Wynikiem badania jest dyfraktogram XRD, który opisuje zależność kąta dyfrakcji od intensywności, czyli ilości wiązek, które uległy dyfrakcji dla danej wartości kąta. Porównując dyfraktogramy z dostępnymi bazami danych można określić skład mineralny badanej próbki, a dodatkowo wykorzystując metody przybliżonego dopasowania wyników do znanych widm, określić procentowy udział faz krystalicznych w próbce. Istotną wadą badania XRD jest brak możliwości wykrycia faz amorficznych, co w praktyce uniemożliwia określenie zawartości fazy C-S-H w próbce materiału cementowego. Możliwe jest jednak pośrednie wnioskowanie o ilości fazy C-S-H w próbce na podstawie zmian w ilości wykrytych faz C_2S i C_3S .

Kolejną z metod ilościowej oceny matrycy cementowej oraz jej właściwości mechanicznych jest nanoindentacja. W metodzie tej na starannie wygładzoną i wyrównaną powierzchnię próbki nanosi się siatkę równomiernie rozłożonych punktów, której wymiary oraz odległość między punktami zależna jest od wymiarów najmniejszej składowej badanego materiału. Następnie w każdym z punktów przykładana jest stała rosnąca, siła i dokonuje pomiaru twardości. Wymiary pola pomiarowego są zwykle w skali mikro, podobnie wartości przykładowej siły, które mogą zawierać się w zakresie μN lub nawet nN [159–165]. Wynikiem badania jest mapa twardości poszczególnych obszarów próbki, na podstawie której można wyodrębnić poszczególne składniki matrycy cementowej. Następnie, poprzez analizę statystyczną uzyskanych wyników częstości występowania składnika o zmierzonej twardości, oszacować można procentowy udział każdego z nich w badanej próbce. Dużą zaletą nanoindentacji jest możliwość badania fazy C-S-H oraz jej klasyfikacji na C-S-H o wysokiej i niskiej sztywności, co pozwala wnioskować o wpływie dodatku nanomateriałów węglowych na stosunek procentowy tych dwóch postaci uwodnionych krzemianów wapnia. W badaniach Chen i Akono [159] zaobserwowano dwukrotny wzrost ilości fazy C-S-H o wysokiej sztywności w próbkach z dodatkiem 0.2wt.% oraz 0.5wt.% nanorurek węglowych względem referencyjnego zaczynu cementowego. Z kolei w badaniach Brown [162] wykorzystano nanoindentację do oszacowania wpływu aglomeratów nanowłókien węglowych na właściwości mechaniczne matrycy cementowej z uwagi na znacznie niższą twardość aglomeratów nanomateriału.

Popularną jakościową metodą badania mikrostruktury materiałów cementowych jest skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM). Pozwala ona na uzyskanie wysokiej jakości obrazów w bardzo dużym powiększeniu i obserwację obiektów w powiększeniu do kilkudziesięciu tysięcy razy. Metodę tę można uznać za jakościową, aczkolwiek w przypadku użycia dodatkowo sprzężonego z SEM spektroskopu energii rozproszonej (EDS *ang. Energy Dispersive Spectroscopy*) możliwa jest punktowa analiza składu chemicznego obserwowanej powierzchni próbki [148,161,162]. Zdjęcia SEM są szeroko wykorzystywane do obserwacji kształtu i rozkładu produktów hydratacji, zarysowań i porów oraz sposobu zniszczenia próbki. W przypadku nanomateriałów węglowych możliwe jest zaobserwowanie na powierzchni przełomu wiązek, a czasem i pojedynczych fragmentów nanorurek i nanowłókien węglowych, które w badaniach wytrzymałościowych uległy zerwaniu bądź wyciągnięciu z matrycy [166–168]. Obserwować można również produkty hydratacji

narastające wokół lub na cząsteczkach nanomateriałów i wnioskować o ich wpływie na przebieg reakcji hydratacji, co uwidoczni przykład na rysunku 2.13.



Rysunek 2.13. Przykładowe zdjęcia SEM mikrostruktury zaczynów cementowych a) połączenie nanorurek węglowych z produktami hydratacji, b) formy zniszczenia nanorurek węglowych poprzez wyciągnięcie oraz łączenie brzegów rysy wg. [169].

Porowatość kompozytów cementowych bada się najczęściej metodami porozymetrii, z których najpopularniejszą metodą jest porozymetria rtęciowa (MIP) [87,88,137,141,145,169,170]. Pomiar w tej metodzie polega na próżniowym usunięciu gazów i cieczy z próbki w szklanej rurce penetrometru, a następnie umieszczeniu penetrometru w naczyniu z rtęcią. Pod wpływem wysokiego ciśnienia rtęć, która jest cieczą niezwilżającą dla materiałów cementowych, wtłaczana jest w pory. Największe pory wypełniane są w pierwszej kolejności, a następnie wraz ze wzrostem ciśnienia dochodzi do wypełnienia porów o coraz mniejszej średnicy. Analizując rozkład ciśnienia i zmiany objętości wtłaczanej cieczy określić można średnicę porów wypełnioną pod danym ciśnieniem, rozkład ich średnicy, sumaryczną objętość porów oraz całkowitą porowatość próbki. Zależność pomiędzy aplikowanym ciśnieniem, a średnicą wypełnianych porów określa równanie Washburna:

$$d = \frac{-4\gamma\cos\theta}{p} \quad (2.5)$$

gdzie:

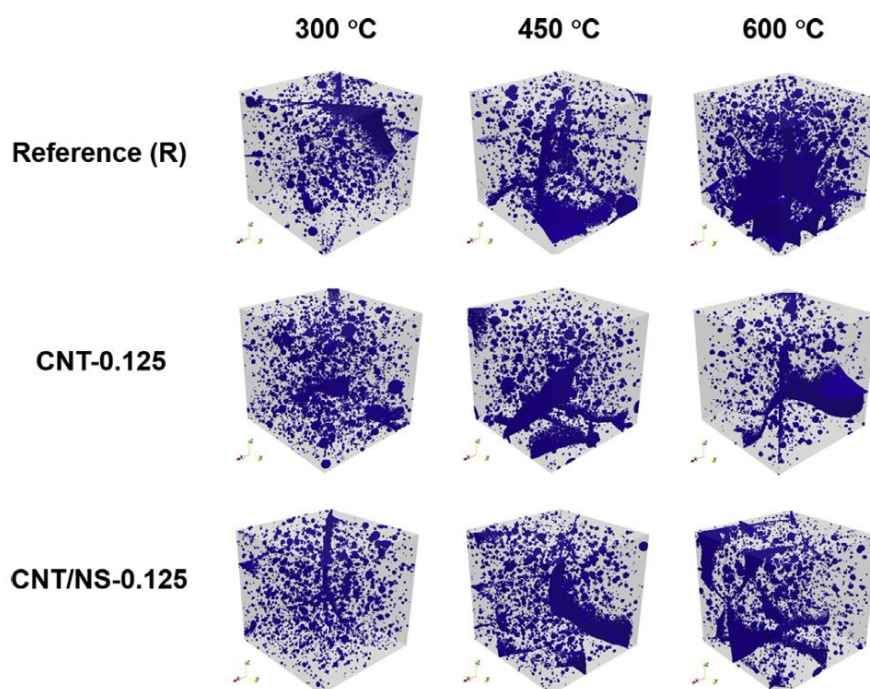
- p – ciśnienie,
- d – średnica porów,
- γ – napięcie powierzchniowe rtęci,
- θ – kąt zwilżania przyjmowany najczęściej w zakresie $120^\circ - 150^\circ$.

Wyniki przedstawiane są na wykresach całkowitej intruzji oraz pochodnej tego wykresu.

Pierwszy z wykresów pozwala wnioskować o całkowitej porowatości badanych materiałów, a drugi o różnicach w ilości porów danej średnicy. Minimalna średnica analizowanych porów zależna jest od zastosowanego ciśnienia i sięga średnicy 3nm, która to wartość zawiera się w dolnej granicy wielkości dla mezoporów.

Innym podejściem do obrazowania porowatej struktury matrycy cementowej są metody tomografii. W charakterystyce materiałów cementowych najczęściej wykorzystuje się metodę tomografii komputerowej w skali mikro (*ang. micro Computed Tomography, micro-CT*). Metoda ta polega na wielokrotnym skanowaniu próbki poprzez wiązkę promieni rentgenowskich w celu otrzymania dwuwymiarowych zdjęć kolejnych przekrojów badanego materiału. Następnie, poprzez obróbkę cyfrową i nałożenie na siebie kolejnych zdjęć

możliwe jest stworzenie trójwymiarowego modelu badanej próbki zawierającego fazy stałe takie jak produkty hydratacji, kruszywo i niezhydratyzowane ziarna cementu oraz pory i pustki wewnątrz struktury. Główną zaletą tej metody jest możliwość generacji trójwymiarowego modelu mikrostruktury próbki. Problem stanowi jednak rozdzielczość wykonywanych zdjęć. Wykorzystując tomografię komputerową w skali mikro możliwe jest zobrazowanie obiektów o najmniejszym wymiarze $1\mu\text{m}$, co nie pozwala na zbadanie najmniejszych porów kapilarnych i żelowych obecnych w matrycy cementowej [171]. Pomimo metod pozwalających na przybliżenie ilości i rozkładu porów mniejszych od $1\mu\text{m}$ zakłada się, że metoda micro-CT powoduje niedoszacowanie całkowitej porowatości próbek i jest przez mniej dokładna od metod porozymetrii. W kontekście materiałów cementowych z dodatkiem nanomateriałów węglowych metody tomografii używane były między innymi do identyfikacji faz w mikrostrukturze zaczynów cementowych z nanorurkami węglowymi [172] oraz oceny zarysowań struktury wewnętrznej próbek z nanorurkami węglowymi poddanych działaniu wysokiej temperatury (Rysunek 2.14) [173].



Rysunek 2.14. Zastosowanie metody micro-CT do zobrazowania uszkodzeń próbek zaczynów cementowych z dodatkiem nanorurek węglowych poddanych działaniu wysokiej temperatury wg. [173].

Wpływ nanomateriałów węglowych na mikrostrukturę i porowatość matrycy cementowej zwykle przypisuje się dwóm głównym zjawiskom. Pierwszym z nich jest tak zwany efekt nukleacji, który wspomniany został w poprzednim rozdziale. Zakłada on narastanie produktów hydratacji wokół cząsteczek nanomateriału co prowadzi do intensyfikacji reakcji hydratacji oraz tworzenia się większej ilości bliżej powiązanych ze sobą produktów reakcji, co w konsekwencji prowadzi również do zmniejszenia porowatości matrycy [142,172]. Drugim z często wskazywanych efektów wpływających na strukturę matrycy cementowej z dodatkiem nanomateriałów węglowych jest efekt wypełnienia (*ang. filler effect*) [169], w którym cząsteczki nanomateriału w sposób fizyczny wypełniają najdrobniejsze pory w matrycy cementowej co powoduje zagęszczenie struktury i zmniejszenie porowatości. Wskazuje się również na wpływ nanomateriałów na zmianę orientacji płaszczyzn krystalicznych w przypadku wodorotlenku wapnia [165] oraz ettringitu [154].

Pozytywny wpływ nanomateriałów węglowych na zagęszczenie mikrostruktury materiałów cementowych zależy od poprawnej dyspersji nanomateriału oraz zastosowania jego optymalnej dawki. Wagę jakości dyspersji nanowłókien węglowych podkreślono w badaniach [162], gdzie wskazano na znaczne pogorszenie twardości matrycy cementowej w sąsiedztwie aglomeratów CNF oraz pogorszenie balansu pomiędzy C-S-H wysokiej i niskiej sztywności spowodowane gorszą dyspersją stałej dawki 0,2wt.% CNF. W badaniach Du i Pang

[87] uzyskano zmniejszenie ogólnej porowatości zaczynów cementowych o 37% oraz średniej średnicy porów o 30% przy dodatku 1,0wt.% dobrze zdyspergowanych płatków grafenu. Analiza MIP w połączeniu z badaniem jakości dyspersji potwierdziła wyraźny wpływ na zmniejszenie porowatości zaczynów cementowych o 6,5% przez dodatek dobrze zdyspergowanej mieszanki CNT i GO w badaniach Gao [88], przy zastosowaniu stałej dawki 0,2g GO i 0,4g CNT. Określona w badaniach MacLeod'a [172] optymalna dawka CNT 0,1wt.% doprowadziła do wystąpienia wyraźnego zagęszczenia mikrostruktury i zmniejszenia porowatości zaczynów cementowych dzięki wystąpieniu efektu nukleacji, co przy wyższych dawkach nanomateriału nie było możliwe z uwagi na powstawanie aglomeratów. Wpływ optymalizacji dawki nanorurek węglowych na porowatość zaczynów cementowych zaobserwowano również w badaniach Chen i Akono [159], gdzie dawki do 0,5wt.% wykazywały spadek porowatości względem próbek referencyjnych, zwłaszcza dla porów żelowych, jednak dla dawki 1,0wt.% odnotowano wzrost porowatości całkowitej o 79%. W przypadku efektu wypełnienia wskazać można na wpływ średnicy nanorurek węglowych na skalę tego efektu [169]. Nanomateriały o mniejszej średnicy naturalnie lepiej wypełniają pory w matrycy cementowej prowadząc do zmniejszenia ogólnej porowatości w zakresie najmniejszych średnic porów.

Promowanie wzrostu produktów hydratacji, zwłaszcza fazy C-S-H również wpływa na zmniejszenie porowatości w zakresie porów kapilarnych i żelowych, które w największym stopniu związane są z jakością fazy C-S-H co wykazano w badaniach Qureshi'ego [174]. W badaniach tych wskazano na udział różnych form grafenu na promowanie wzrostu C-S-H oraz $\text{Ca}(\text{OH})_2$, co skutkowało zmniejszeniem porowatości całkowitej o 2,6% przy udziale 0,16wt.% rGO. Podobne wyniki uzyskano w badaniach Yu [160] z udziałem 0,04wt.% tlenku grafenu w betonie o ultrawysokiej wytrzymałości. W innych badaniach dotyczących UHPC wykazano zmniejszenie porowatości całkowitej o 35%, a także zmniejszenie ilości porów o najmniejszej średnicy, kapilarnych o 75% i żelowych o 70% przy dodatku 0,3wt.% płytek grafitu [145]. Z kolei Chu w [170] przy dawce 0,05wt.% GO zanotował spadek całkowitej porowatości UHPC o 11,34%. Połączenie efektów wypełnienia i nukleacji zaobserwowano w badaniach Akono [164], gdzie na zdjęciach SEM wskazano zarówno wypełnianie porów matrycy przez nanowłókna węglowe jak i łączenie przez nie produktów hydratacji. Zmniejszyła się również całkowita porowatość zaczynów cementowych o 2,92% oraz porowatość kapilarna o 6,3% dla dawki 0,1wt.% CNF.

Podsumowując, wpływ nanomateriałów węglowych na mikrostrukturę kompozytów cementowych określany jest zwykle jako pozytywny przy zachowaniu optymalnej dawki oraz poprawnej dyspersji materiałów w matrycy. Promowanie wzrostu produktów hydratacji, zwłaszcza produktów o wysokiej sztywności oraz efekt fizycznego wypełniania porów przyczyniają się do zagęszczenia struktury matrycy cementowej i zmniejszenia jej całkowitej porowatości zwłaszcza w zakresie porów kapilarnych i żelowych. Efekty te są blisko związane z wytrzymałością mechaniczną oraz właściwościami transportowymi wewnątrz matrycy cementowej, co finalnie może prowadzić do powstania bardziej wytrzymałych i trwałych materiałów cementowych dzięki dodatkowi nanomateriałów węglowych. Nowoczesne techniki badawcze wywodzące się z inżynierii materiałowej pozwalają na skuteczne badanie cech mikrostruktury nanokompozytów cementowych zarówno w ilościowy, jak i jakościowy sposób. Uzyskane wyniki pozwalają wnioskować o wpływie na skład mineralny, porowatość oraz właściwości mikromechaniczne jednak z uwagi na ograniczenia metod badawczych cechy te są pewnym przybliżeniem właściwości matrycy cementowej. Podobnie jak w przypadku większości cech nanokompozytów cementowych, tak i w przypadku mikrostruktury ważną rolę odgrywają kompozycja matrycy, rodzaj, wymiary i dawka nanomateriału węglowego oraz jakość dyspersji. Wykorzystanie optymalnej i dobrze zdyspergowanej ilości nanomateriału ponownie wydaje się najważniejsze dla uzyskania istotnego efektu wzmocnienia i zagęszczenia mikrostruktury matrycy nanokompozytów cementowych.

2.3.6. Właściwości mechaniczne

Wytrzymałość mechaniczna oraz moduł sprężystości to jedne z najważniejszych właściwości kompozytów cementowych, określające ich inżynierskie zastosowania. Znajomość deklarowanych właściwości mechanicznych, klasyfikujących betony i zaprawy do określonych normowo klas pozwala na poprawne zaprojektowanie elementów konstrukcyjnych z uwagi na stany graniczne nośności i użytkowości. W przypadku betonów, wytrzymałość mechaniczna jest główną cechą, obok płynności i szczelności, braną pod uwagę podczas projektowania mieszanki, doboru kruszywa oraz ilości i rodzaju cementu. Główny wpływ na wytrzymałość mechaniczną kompozytów cementowych mają: rodzaj i klasa wytrzymałości cementu, właściwości użytego kruszywa, współczynnik wodno-cementowy oraz zastosowane dodatki i domieszki.

Właściwości zaczynu cementowego oraz jego połączenia kruszywem oraz innymi dodatkami, takimi jak włókna, również mają duże znaczenie dla spójności, a przez to wytrzymałości mechanicznej betonu. Poza właściwościami samej matrycy bierze się więc pod uwagę również strefę interfejsu pomiędzy kamieniem cementowym, a kruszywem, zbrojeniem i włóknami (*ITZ - ang. Interfacial Transmission Zone*).

Wytrzymałość na ściskanie jest główną cechą wytrzymałościową określaną dla kompozytów cementowych. Główną rolę w kształtowaniu wytrzymałości na ściskanie matrycy cementowej ogywają właściwości mikrostruktury opisane w poprzednim rozdziale, w szczególności porowatość oraz cechy i udział poszczególnych produktów hydratacji. Wytrzymałość na rozciąganie betonu jest zwykle około dziesięciokrotnie niższa od wytrzymałości na ściskanie i brana jest pod uwagę głównie przy określaniu odporności betonu na zarysowanie, obliczeniach nośności na ścinanie i przebicie oraz stanach granicznych użyteczności związanych z pracą w stanie zarysowanym. Badania właściwości mechanicznych materiałów cementowych przeprowadza się według wytycznych normowych, a procedura zależna jest od rodzaju badanego materiału.

Z uwagi na kruchy charakter pracy materiałów cementowych, istotną właściwością mechaniczną jest energia pęknięcia określana jako ilość energii potrzebna do wywołania jednostkowego zarysowania w płaszczyźnie równoległej do kierunku rysy. Wartość energii pęknięcia dla konkretnego materiału określana jest na podstawie badań wytrzymałościowych w szczególności procedury CMOD [88,95,113,132,138] (*ang. crack mouth opening displacement*). Polega ona na badaniu elementów belkowych z celowo przygotowanym nacięciem w strefie rozciąganej. Inną metodą, wykorzystywaną również w badaniach nanokompozytów cementowych, jest badanie mikrozarzysowania polegające na wykonaniu zarysowania próbki przy użyciu sondy o wysokiej twardości zagłębionej w próbce ze stałą siłą, przy jednoczesnym pomiarze siły poziomej i głębokości penetracji sondy [159,163,164]. Z wyników badania obliczyć można energię pęknięcia a także ocenić odporność materiału na zarysowanie i jego twardość.

Moduł sprężystości betonu stanowi cechę łączącą odkształcenie z naprężeniem. Z uwagi na nie w pełni liniową pracę pod obciążeniem, w przypadku betonu definiuje się kilka rodzajów modułu sprężystości. W początkowej fazie pracy, gdy zależność naprężenie-odkształcenie jest liniowa określić można początkowy moduł sprężystości E_{c0} , jako tangens nachylenia części wykresu w zakresie pracy sprężystej. W praktyce oraz w tabelach normowych spotyka się najczęściej średni sieczny moduł sprężystości E_{cm} , który definiowany jest jako tangens kąta nachylenia prostej siecznej do wykresu naprężenie-odkształcenie w zakresie 0,00-0,40 wytrzymałości na ściskanie. Ponadto obliczyć można tzw. moduł styczny, wyznaczany dla wąskich przedziałów naprężeń dla dowolnie wybranej ich wartości [130]. Badanie modułu sprężystości betonu przeprowadzane jest w próbie obciążenia cyklicznego z którego uzyskuje się średnią wartość siecznego modułu sprężystości najczęściej wykorzystywaną w obliczeniach inżynierskich.

Bardzo wysoka wytrzymałość mechaniczna nanomateriałów węglowych w relatywnie niewielkim stopniu wpływa bezpośrednio na wytrzymałość nanokompozytów cementowych. Ogromna różnica skali nanomateriałów, w stosunku do, na przykład, zbrojenia rozproszonego, powoduje, że ich wpływ na wytrzymałość mechaniczną kompozytu objawia się w sposób pośredni. Jako główną przyczynę poprawy wytrzymałości na ściskanie wskazuje się wpływ nanomateriałów na zagęszczenie struktury oraz promowanie wzrostu produktów hydratacji, czyli mechanizmy, które opisano w poprzednich rozdziałach dotyczących wpływu na reakcję hydratacji i mikrostrukturę. W rezultacie następuje zmniejszenie porowatości oraz przyrost produktów hydratacji o większej sztywności, co z kolei prowadzi do wzrostu wytrzymałości mechanicznej. W niewielkim stopniu nanomateriały mogą również pełnić rolę zbrojenia na poziomie mikro, gdzie wskazuje się na ich zdolność do łączenia krawędzi rys, co objawia się również w przypadku ich wpływu na odkształcenia skurczowe. Zaobserwowano również zmianę sposobu zniszczenia próbek zaprawy cementowej z dodatkiem CNT [166], które nastąpiło w mniej kruchy sposób niż w przypadku zapraw referencyjnych. Duży udział w sposobie zniszczenia próbek przypisywano strefie interfejsu pomiędzy nanorurkami węglowymi, a matrycą cementową wskazując na podobne mechanizmy jak w przypadku fibrobetonów. Nanomateriały węglowe mogą również wpływać na poprawę właściwości strefy interfejsu wokół włókien o większych wymiarach. Wykazano zwiększenie twardości strefy interfejsu pomiędzy betonem, a włóknami stalowymi pod wpływem dodatku GO [170] oraz pomiędzy zaczynem cementowym a włóknami PE na skutek dodania CNF [161].

Ponownie, w wielu przypadkach wskazuje się na duże znaczenie poprawności dyspersji nanomateriałów węglowych w matrycy cementowej [92,95,110,111,175] oraz dobór optymalnej dawki, powyżej której wpływ nanomateriałów na właściwości mechaniczne kompozytów cementowych jest pomijalny lub negatywny z uwagi na powstawanie aglomeratów [128,159,176]. Wartość graniczna została określona przez Wang granicą

perkolacji w [166], gdzie zaobserwowano wzrost wytrzymałości zapraw z dodatkiem CNT do zawartości 1,0wt.% po czym nastąpił wyraźny spadek wytrzymałości na ściskanie.

Z uwagi na fundamentalne znaczenie wytrzymałości mechanicznej jako cechy materiału cementowego, temat wpływu nanomateriałów węglowych na wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie jest szeroko poruszany w literaturze, również w przypadku badań, których głównym celem jest rozpoznanie innych właściwości materiałowych. W celu przejrzystego zaprezentowania przekroju wyników badań wytrzymałościowych wykonywanych dla różnego rodzaju matryc cementowych oraz dla różnych rodzajów i koncentracji nanomateriałów węglowych, wybrane wyniki zebrano w tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Wybrane wyniki badań wytrzymałościowych nanokompozytów cementowych dostępnych w literaturze. W kolumnie „zawartość” podano określoną przez autorów optymalną zawartość nanomateriału węglowego.

Matryca	Nanomateriał	Zawartość	w/c	Wytrzymałość	Wzrost	Czas dojrzewania	Odniesienie
Beton	CNT	0,1wt.%	0,55	Ściskanie	21,00%	28 dni	[140]
Zaprawa	fCNT	0,1wt.%	0,45	Ściskanie	6,00%	28 dni	[110]
Zaprawa	MWCNT	1,0wt.%	0,50	Rozłupywanie	32,00%	7 dni	[89]
Zaprawa	CNT	0,05wt.%	0,35	Rozciąganie przy zginaniu Ściskanie	29,00% 23,00%	28 dni	[138]
Zaczyn	CNT	0,075wt.%	0,40	Rozciąganie przy zginaniu	49,89%	28 dni	[113]
Zaczyn	CNT	0,08wt.%	0,50	Rozciąganie przy zginaniu	25,00%	28 dni	[95]
Zaczyn	CNT	0,15wt.%	0,40	Rozłupywanie	50,00%	7 dni	[118]
Zaczyn	fCNT	0,05wt.%	0,40	Ściskanie	13,80%	28 dni	[108]
Zaprawa	fMWCNT	0,1wt.%	0,50	Rozciąganie przy zginaniu	120,00%	28 dni	[175]
Zaczyn	CNT+GNP	0,05wt.% CNT + 0,025wt.% GNP	0,40	Rozciąganie przy zginaniu	78,80%	28 dni	[88]
Zaprawa	Grafen	0,05wt.%	0,50	Rozciąganie	79,00%	28 dni	[67]
Beton	GNP	0,025wt.%	0,50	Ściskanie	17,00%	28 dni	[92]
Beton	GO	0,08wt.%	0,35	Ściskanie	12,65%	28 dni	[144]
Zaczyn	GNP	0,1wt.%	0,48	Ściskanie	10,00%	28 dni	[83]
Zaczyn	GO	0,03wt.%	0,40	Rozciąganie przy zginaniu	66,56%	28 dni	[85]
Zaczyn	GO	0,04wt.%	0,42	Ściskanie	29,00%	7 dni	[128]
Zaczyn	GO + SiO ₂	0,02wt.%	0,38	Rozłupywanie Ściskanie	26,00% 31,00%	7 dni 28 dni	[96]
Zaczyn	GO + SiO ₂	0,01wt.%	0,40	Ściskanie	27,17%	28 dni	[127]
UHPC	CNF	0,3wt.%	0,20	Rozciąganie	55,00%	28 dni	[145]
UHPC	CNF	0,1wt.%	0,18	Ściskanie	18,00%	28 dni	[177]
Zaprawa	CNF	0,02wt.%	0,35	Ściskanie	24,00%	14 dni	[111]
Zaprawa	fCNF	1,0wt.%	0,50	Ściskanie	25,00%	28 dni	[178]

Legenda: CNT – nanorurki węglowe,
GNP – nanopłytki grafenu,
GO – tlenek grafenu,
CNF – nanowłókna węglowe
fCNT – funkcjonalizowane nanorurki węglowe,

fMWCNT – funkcjonalizowane wielościenne nanorurki węglowe,
fCNF – funkcjonalizowane nanowłókna węglowe.

Również moduł sprężystości materiałów cementowych również ulega zwiększeniu dzięki dodatkowi nanomateriałów węglowych, chociaż pojawiają się również doniesienia o pomijalnie małym wzroście modułu sprężystości, na granicy błędu pomiarowego [110]. Głównymi przyczynami są w tym przypadku ponownie zagęszczenie mikrostruktury matrycy cementowej oraz promowanie powstawania produktów hydratacji o zwiększonej sztywności, co wpływa na zwiększenie modułu całego kompozytu. Wybrane wyniki badań modułu sprężystości nanokompozytów cementowych dostępnych w literaturze przedstawiono w tabeli 2.2.

Tabela 2.2. Wybrane wyniki badań modułu sprężystości nanokompozytów cementowych dostępnych w literaturze. W kolumnie „zawartość” podano określoną przez autorów optymalną zawartość nanomateriału węglowego.

Matryca	Nanomateriał	Zawartość	w/c	Wzrost	Odniesienie
Beton	CNT	0,1wt.%	0,55	8,00%	[140]
Zaprawa	CNT	0,1wt.%	0,48	89,00%	[179]
Zaczyn	CNT	0,075wt.%	0,40	31,54%	[113]
Zaczyn	CNT	0,08wt.%	0,50	45,00%	[95]
Zaprawa	fMWCNT	0,1wt.%	0,50	124,00%	[175]
Zaczyn	CNT+GNP	0,05wt.% CNT + 0,025wt.% GNP	0,40	53,20%	[88]
Zaprawa	Grafen	0,05wt.%	0,50	9,00%	[67]
Beton	GO	0,08wt.%	0,35	10,97%	[144]
UHPC	GO	0,075wt.%	0,30	12,25%	[170]
Zaczyn	CNF	0,5wt.%	0,44	21,78%	[164]

Legenda: CNT – nanorurki węglowe,
GNP – nanopłytki grafenu,
GO – tlenek grafenu,
CNF – nanowłókna węglowe,
fMWCNT – funkcjonalizowane wielościenne nanorurki węglowe.

W badaniach opisywanych w literaturze zaobserwowano istotny wpływ nanomateriałów węglowych na wzrost wartości energii pęknięcia nanokompozytów cementowych określanych na podstawie badań CMOD oraz przybliżeń dokonywanych na podstawie badań nanoindentacji. Poza zagęszczeniem struktury matrycy cementowej i zmniejszeniem porowatości wskazuje się w tym przypadku na możliwy efekt zbrojenia ograniczający rozwój mikrozarysowań, co w efekcie przekłada się na wzrost energii potrzebnej do wywołania zarysowania kompozytu cementowego. Wybrane wyniki badań literaturowych wskazujących na wzrost energii pęknięcia nanokompozytów cementowych przedstawiono w tabeli 2.3.

Tabela 2.3. Wybrane wyniki badań energii pękania nanokompozytów cementowych dostępnych w literaturze. W kolumnie „zawartość” podano określoną przez autorów optymalną zawartość nanomateriału węglowego.

Matryca	Nanomateriał	Zawartość	w/c	Wzrost	Odniesienie
Zaczyn	CNT	0,075wt.%	0,40	62,55%	[113]
Zaczyn	CNT+GNP	0,05wt.% CNT + 0,025wt.% GNP	0,40	62,30%	[88]
Zaprawa	CNF	0,5wt.%	0,40	66,30%	[163]

Legenda: CNT – nanorurki węglowe,
GNP – nanopłytki grafenu,
CNF – nanowłókna węglowe.

W przedstawionych wynikach badań wytrzymałościowych zauważyć można wyraźnie wyższy wzrost wytrzymałości na rozciąganie, badanej różnymi metodami niż wytrzymałości na ściskanie. Trend ten widoczny jest dla wszystkich z przedstawionych rodzajów nanomateriałów węglowych. W większości przypadków zastosowane dawki nanomateriału są relatywnie niskie, co wyjaśniane jest koniecznością uniknięcia aglomeracji większych dawek materiałów. Zwiększenie wartości modułu sprężystości oraz energii pękania wpływać może na zmianę sposobu zniszczenia nanokompozytów cementowych, co finalnie może mieć odzwierciedlenie w rzeczywistych konstrukcjach i wpływać na tok projektowania elementów wykonanych z udziałem nanomateriałów węglowych. Możliwe, że przy odpowiednim rozpoznaniu badawczym, możliwa będzie większa kontrola nad mechanizmem pracy i zniszczenia elementów betonowych wykonanych z użyciem nanomateriałów cementowych.

Nie pojawiły się wyraźne różnice pomiędzy testowanymi w literaturze matrycami, jednakże wpływ interfejsu pomiędzy kruszywem a matrycą i wpływ dodatku nanomateriałów węglowych na jego właściwości powinien być brany pod uwagę. Wyniki wskazujące na poprawę właściwości mechanicznych strefy interfejsu pomiędzy matrycą cementową, a dodanymi do niej włóknami mogą mieć istotne znaczenie dla projektowania fibrobetonów z dodatkowym, hybrydowym wzmocnieniem poprzez dodatek nanomateriałów. Również przyczepność prętów i siatek zbrojeniowych może ulec poprawie dzięki ulepszeniu właściwości strefy interfejsu pomiędzy zbrojeniem i matrycą. Kolejnym krokiem mogłyby być badania elementów w większej skali takich jak prefabrykaty wykonane w całości lub częściowo z wykorzystaniem nanokompozytów cementowych, gdzie mogłyby one stanowić warstwę wzmacniającą lub ochronną. Istotną barierą dla takich badań są koszty wykonania pełnowymiarowych elementów z dodatkiem nanomateriałów węglowych. Również dyspersja nanomateriału w ilości wymaganej dla dużych elementów badawczych mogłaby stanowić duże wyzwanie z uwagi na ich aglomerację.

Otrzymane wyniki są ściśle zależne nie tylko od dawki dodanego materiału, ale także od metody i skuteczności dyspersji nanomateriału, stosunku w/c oraz dodatkowych zabiegów poprawiających dyspersję materiału. Podobnie jak w przypadku zagadnień opisywanych w poprzednich rozdziałach, jakość dyspersji nanomateriałów w matrycy cementowej stanowi jedno z kluczowych wyzwań stojących na drodze stworzenia nowej generacji materiałów cementowych o znacząco polepszonych właściwościach mechanicznych.

2.3.7. Przewodność elektryczna

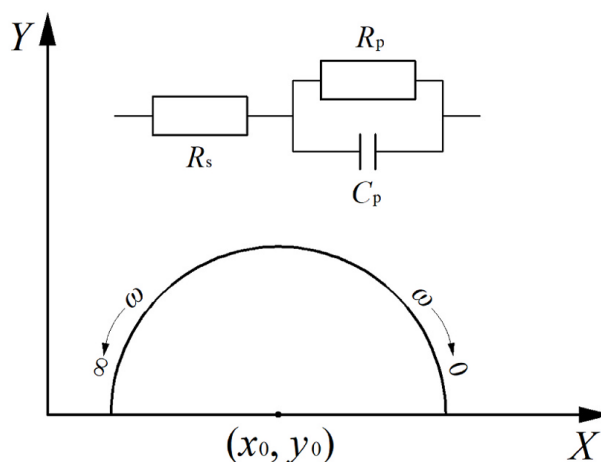
Nanomateriały węglowe mają bardzo wysoką przewodność elektryczną, co opisane zostało w rozdziałach poświęconych poszczególnym rodzajom materiałów stosowanych w kompozytach cementowych. Z kolei przewodność elektryczna materiałów cementowych jest niska i klasyfikowane są one jako materiały dielektryczne. W standardowych warunkach przewodność elektryczna materiału cementowego powiązana jest w głównej mierze z jego wilgotnością, obecnością jonów w cieczy porowej lub wnikaniem czynników korozyjnych. Dodatek dobrze zdyspergowanych nanomateriałów węglowych wprowadza do matrycy dodatkowy składnik o wysokiej przewodności elektrycznej, co pozwala na utworzenie bardziej stabilnych ścieżek przewodzących, które zmniejszają zależność przewodności elektrycznej kompozytu od wilgotności wewnętrznej. Wytworzenie stabilnych ścieżek przewodzących w materiale cementowym pozwala na nadanie

kompozytom dodatkowych cech funkcjonalnych i stworzenie tzw. materiałów smart. Szczegółowy opis zastosowań tego typu materiałów zostanie przedstawiony w kolejnych rozdziałach.

Ścieżki przewodzące w matrycy cementowej opisuje się zwykle poprzez kombinację czynników wynikających z właściwości matrycy oraz nanomateriału węglowego. W matrycy mówi się o przewodności zachodzącej przez jony obecne w cieczy porowej. Mechanizm ten jest w głównej mierze zależny od porowatości oraz wilgotności wewnętrznej i przez to podlega fluktuacjom pod wpływem zmian wilgotności naturalnie zachodzących w środowisku pracy elementów. Produkty hydratacji nie przenoszą ładunków i klasyfikowane są jako punkty nieciągłości na ścieżkach przewodzących, zatem nanomateriał może stanowić uzupełnienie przewodności. W pewnych warunkach wilgotnościowych nanomateriały mogą łączyć ścieżki, a w innych być przyczyną nieciągłości i spadku przewodności elektrycznej. Jakość i stabilność przewodności poprzez nanomateriały węglowe zależna jest od dwóch głównych czynników: ich zawartości oraz jakości dyspersji w matrycy. Z uwagi na bardzo mały rozmiar nanomateriałów, przepływ ładunku między nimi może zachodzić nie tylko przez ich bezpośredni kontakt, ale również poprzez zjawisko tunelowania kwantowego. Zjawisko to mówi o możliwości przepływu elektronów pomiędzy nanomateriałami będącymi w niewielkiej odległości od siebie, lecz bez bezpośredniego kontaktu fizycznego, przy spełnieniu odpowiednich warunków.

Pomiary przewodności elektrycznej kompozytów cementowych wykonywane i opisywane są zazwyczaj poprzez pomiar impedancji materiału. Pośród metod pomiarowych najczęściej stosowanymi są pomiary bezpośrednie prądem stałym, na założonej, pojedynczej częstotliwości prądu zmiennego oraz w spektrum częstotliwości przy użyciu elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (*ang. Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS*). Jako źródło wzbudzenia stosuje się prąd zmienny (AC) z uwagi na wyeliminowanie zjawiska polaryzacji występującego pod działaniem prądu stałego [180]. Wartością mierzoną jest odpowiedź układu na zadany prąd wzbudzenia. W zależności od wyboru techniki pomiarowej uzyskuje się pojedyncze wyniki dla zadanej częstotliwości prądu lub dokonuje się pomiaru na szerokim spektrum częstotliwości prądu uzyskując widmo impedancji na podstawie odpowiedzi prądowej na zadany sygnał. Odpowiedź układu charakteryzuje się wartością modułu impedancji oraz kąta przesunięcia fazowego, który wskazuje na przesunięcie w fazie odpowiedzi układu względem prądu wzbudzenia. Pomiarów można dokonywać w układzie dwu-, trój- lub czteroelektrodowym, przy użyciu elektrod zatopionych w próbce lub przyłożonych do jej powierzchni [181]. Wynik pomiaru przedstawia się na wykresach Nyquista i Bode'ego. Wykres Nyquista pokazuje zależność pomiędzy rzeczywistą a urojoną częścią składową impedancji (Rysunek 2.15.).

Część rzeczywistą nazywa się również rezystancją lub oporem czynnym, a część urojoną oporem biernym, reaktancją. Wykres Bode'ego przedstawia z kolei wartości kąta przesunięcia fazowego oraz modułu impedancji w funkcji częstotliwości pomiarowej [182]. Po przeanalizowaniu uzyskanych wartości możliwe jest stworzenie układu zastępczego, który w symboliczny sposób opisuje ścieżki przewodzące w badanym materiale. Model składa się z następujących elementów: rezystora, kondensatora, elementu stałofazowego, induktora oraz elementu Warburga. Każdy z elementów opisywany jest przez parametry uzyskane z pomiarów, a ich wzajemne połączenia odwzorowują ścieżki przewodzące w materiale cementowym [183]. Dzięki metodzie EIS możliwa jest dokładniejsza analiza rezystywności nanokompozytów cementowych oraz poszczególnych czynników na nią wpływających. W badaniach prowadzonych na Politechnice Śląskiej z wykorzystaniem zapraw cementowych z dodatkiem zredukowanego tlenku grafenu (rGO) [74] dzięki zastosowaniu metody EIS udało się zaobserwować wyraźne zmiany w przewodności kompozytów cementowych dla niskich dawek nanomateriału 0,075wt.%. Kontynuacja tych badań z wykorzystaniem elektrochemicznie eksfoliowanego grafenu (EEG) [184] o wysokiej jakości dyspersji w matrycy cementowej doprowadziła do zaproponowania nowej metody modelowania przewodności elektrycznej nanokompozytów cementowych opartej na EIS z wykorzystaniem różnego rodzaju układów zastępczych w zależności od zawartości fazy przewodzącej. Ponadto metoda EIS może być wykorzystywana do charakterystyki mikrostruktury materiałów cementowych oraz diagnostyki w zakresie wpływu czynników korozyjnych [185,186].



Rysunek 2.15. Przykładowy wykres Nyquista uzyskiwany z badania EIS oraz typowy układ zastępczy złożony z dwóch rezystorów i kondensatora używany w przypadku kompozytów cementowych wg. [181].

Ważnym pojęciem w przypadku określania wpływu nanomateriału na przewodność elektryczną kompozytu cementowego jest granica perkolacji. Teoria perkolacji mówi o zwiększaniu się przewodności materiału wraz ze wzrostem zawartości fazy przewodzącej, dzięki powstawaniu kolejnych ścieżek przewodzących w jego strukturze. Nowe ścieżki będą powstawać wraz ze wzrostem zawartości fazy przewodzącej, aż do osiągnięcia granicy perkolacji, przy której cząstki są rozmieszczone tak gęsto, że zwiększenie ich zawartości ma znikomy wpływ na zmianę przewodności. Inną definicję, opartą o badania wpływu wilgotności wewnętrznej na rezystancję materiałów cementowych zaproponował Hong i inni [187]. Ich propozycja określa granicę perkolacji jako „zawartość CNT dla której zmiany rezystywności pod wpływem zmian wilgotności lub wieku są pomijalne”. Podejście to po części modyfikuje i rozszerza definicję granicy perkolacji uwzględniając ważne z punktu widzenia rezystywności materiałów cementowych czynniki zewnętrzne. Biorąc pod uwagę opisane wcześniej główne ścieżki przewodzące w materiale cementowym to właśnie wilgotność, obok zawartości nanomateriału i jakości jego dyspersji, stanowi kluczowy czynnik wpływający na rezystywność. W pracy Pichóra [188] zwrócono uwagę na różnice w określaniu granicy perkolacji w zależności od metody badania przewodności elektrycznej wskazując w szczególności na różnice w wartości określonej metodami pomiaru prądem stałym i spektroskopii impedancyjnej. W większości przypadków zawartość nanomateriału węglowego niezbędna do osiągnięcia granicy perkolacji jest silnie zależna od rodzaju nanomateriału, jego indywidualnych właściwości oraz rodzaju badanego kompozytu cementowego.

W naturalnych warunkach pracy kompozyty cementowe narażone są na istotne zmiany wilgotności wynikające z warunków atmosferycznych i ciepłno-wilgotnościowych. Prowadzić to może do wahań w stabilności ścieżek przewodzących, które na skutek zmian w wilgotności wewnętrznej mogą ulec zaburzeniu. Stąd bardzo istotne jest kompleksowe rozpoznanie wpływu zarówno wilgotności jak i zawartości nanomateriałów węglowych na przewodność elektryczną kompozytów cementowych. W badaniach Piany [189] wskazano na zależność wilgotności i zawartości nanorurek węglowych. Przy wyższych dawkach nanorurek zależność ta była mniejsza w szczególności dla niskich częstotliwości prądu zmiennego. Ponadto, zasugerowano możliwość zmniejszenia dystansu pomiędzy aglomeratami nanomateriału przy spadku wilgotności zaczynów cementowych, co poprawiało przewodność. Z kolei Jang w [190], wskazał na istotny wpływ wilgotności i nasiąkliwości na przewodność elektryczną zaczynów cementowych z dodatkiem CNT poniżej granicy perkolacji określonej jako 0,2wt.%. Dla mniejszych zawartości nanomateriału istotną rolę w przewodności elektrycznej kompozytu pełniła przewodność poprzez jony w cieczy porowej, bardziej wrażliwa na zmiany wilgotności. Zarówno wpływ wilgotności jak i temperatury na przewodność nanokompozytów z CNF wykazano w badaniach Gawel [191]. Ilość wody zarobowej, a przez to wskaźnik wodno-cementowy, jak i woda w porach zaczynów cementowych okazały się kluczowymi czynnikami wpływającymi na rezystancję nanokompozytów. Zwiększenie wskaźnika w/c powodowało separację fazy przewodzącej, a zwiększenie temperatury próbek spowodowało odparowanie wody wolnej w porach i zerwanie ścieżek przewodzących. Co więcej, ponowne nasączenie próbek wodą nie doprowadziło do przywrócenia przewodności elektrycznej do poziomu zmierzonego przed wysuszeniem próbek. Wskazano ponadto na duży wpływ materiału i konstrukcji

elektrod pomiarowych oraz metody pomiarowej na zmierzone wartości rezystancji. Dokładniej wpływ szerokiego zakresu temperatur na przewodność elektryczną zbadał Wang w [192]. W zakresie temperatur -30°C do 20°C rezystywność zapraw z 1,0wt.% CNF wzrastała liniowo, po czym do poziomu 100°C zależność ta opisywana była krzywą Gaussa.

Oprócz wpływu wilgotności i temperatury, w badaniach Triana-Camacho [193], skupionych na modelowaniu przewodności elektrycznej nanokompozytów przy użyciu metody efektywnego medium, wskazano na wpływ porowatości, a w szczególności makro porów na tworzenie się ścieżek przewodzących oraz dystans pomiędzy przewodzącymi aglomeratami nanorurek węglowych. Istotnym zagadnieniem poruszonym przez Taffesse w [186] jest wpływ wnikaających jonów chlorkowych na rezystywność zapraw z dodatkiem nanowłókien węglowych. Minerały powstające w wyniku intruzji chlorków powodowały znaczny wzrost rezystywności nanokompozytów, o dwa rzędy wielkości, co wykorzystano do detekcji zagrożenia korozyjnego. Temat wpływu wieku próbek na rezystywność zaczynów cementowych podjął Yoo w [194], gdzie porównano trzy rodzaje dodatków przewodzących: nanorurek węglowych, grafenu oraz nanowłókien. W każdej z badanych próbek zaobserwowano wzrost rezystywności próbek wraz z wiekiem, przy czym jedynie dla nanorurek węglowych różnica ta była nieznaczna. Kolejnym z badanych w literaturze czynników wpływających na przewodność elektryczną nanokompozytów cementowych był wpływ alkaliów oraz wysokiej temperatury dojrzewania [195]. Założono możliwość uszkodzenia nanorurek węglowych pod wpływem alkaliów, a przez to zerwanie ścieżek przewodzących. Badania po 28 dniach ekspozycji wykazały znikome uszkodzenia CNT oraz pomijalnie mały spadek przewodności elektrycznej. Również przyspieszone dojrzewanie w 70°C nie wpłynęło na stabilność przewodności elektrycznej co stanowi istotny praktyczny wniosek do zastosowania nanokompozytów w zmiennych warunkach oraz elementach prefabrykowanych poddawanych przyspieszonemu dojrzewaniu. Wniosek ten wynikał również z relatywnie niewielkiej ilości wody odparowanej z próbek podczas przyspieszonego dojrzewania. Podobne wnioski, dla betonu o ultrawysokiej wytrzymałości uzyskał Jung w [196], gdzie przewodność betonu z dodatkiem CNT wykorzystano bezpośrednio do przyspieszenia dojrzewania mieszanki.

Badania literaturowe podejmują temat przewodności elektrycznej kompozytów cementowych głównie z uwagi na możliwe zastosowania w materiałach funkcjonalnych, kierując się potrzebą uzyskania stabilnych i niezawodnych przewodzących kompozytów cementowych. Wpływ różnorodnych czynników oraz ich kombinacji stanowi istotne wyzwanie w kwestii ustalenia wytycznych projektowania, wytwarzania oraz badania przewodzących nanokompozytów cementowych. Wskazuje się również na konieczność ujednolicenia metod pomiarowych, które z uwagi na mnogość parametrów wpływających na wyniki mogą dawać niejednoznaczne wyniki przy określaniu właściwości materiałów cementowych [197]. Różnice wynikające z położenia, rodzaju i materiału elektrod, częstotliwości pędu zmiennego oraz zastosowanych metod pomiarowych w istotny sposób wpływają na uzyskane wyniki a przez to na ich interpretację. Łącząc te czynniki z czynnikami materiałowymi takimi jak rodzaj, ilość i jakość dyspersji nanomateriału, warunki wilgotnościowe i cieplne oraz mikrostruktura i porowatość kompozytów cementowych powstaje złożony obraz wielu czynników wpływających na przewodność elektryczną materiałów cementowych. Dalsze badania w tym zakresie powinny w pierwszej kolejności skupić się na ujednoliceniu metody pomiarowej i związanych z nią czynników, a dopiero w następnym kroku wziąć pod uwagę czynniki materiałowe, wpływy sumaryczne i jednostkowe każdego z nich. Istotnym wyzwaniem może również okazać się opracowanie metody pomiarowej pozwalającej na proste, niezawodne i praktyczne zastosowanie w warunkach realnej konstrukcji co jest szczególnie istotne w przypadku materiałów smart wykorzystywanych do monitoringu odkształceń i uszkodzeń.

2.3.8. Materiały funkcjonalne

Opisana wcześniej przewodność elektryczna nanokompozytów cementowych stanowi podstawę ich zastosowania jako materiałów smart. Materiały tego typu przewidywane są jako jeden z najważniejszych elementów budownictwa przyszłości łącząc zwiększoną trwałość, wytrzymałość oraz zmniejszenie wpływu na środowisko z dodatkową funkcjonalnością. Główne kierunki rozwoju materiałów funkcjonalnych z dodatkiem nanomateriałów różnego rodzaju obejmują zastosowania jako sensorów odkształceń [114,115,117,198–217], nawierzchni odladzających [218–220], pozyskiwania energii (*ang. energy harvesting*) [221–224] oraz materiałów samooczyszczających się [225–227]. Szeroki wachlarz zastosowań materiałów smart sprawia, że mogą być one użyte w wielu gałęziach budownictwa poczynając od obiektów infrastruktury, mostów do konstrukcji miejskich i specjalnych. Dodatkowe funkcjonalności mogą również wpłynąć na koszty utrzymania i użytkowania

budynków poprzez zwiększenie bezpieczeństwa użytkowania, optymalizację zużycia materiałów na naprawy i utrzymanie obiektów oraz zmniejszenie zużycia energii lub nawet jej generację.

Główne wady tradycyjnych systemów monitorowania konstrukcji wiążą się z niepewnością ich połączenia z konstrukcją, wrażliwością na czynniki zewnętrzne oraz problemami z dokładnym monitorowaniem dużych konstrukcji. Zastosowanie nanokompozytów cementowych może pozwalać na monitoring w całej objętości materiału, pełną integrację z elementem. Istotne jest, że w takim przypadku nie jest wymagany montaż czujników na powierzchni konstrukcji. Integracja nanokompozytu cementowego z powierzchniami wykonanymi z tradycyjnych materiałów budowlanych może być pełna i poza funkcją detekcji odkształceń spełniać dodatkowe role związane np. ze wzmocnieniem i naprawą elementów konstrukcyjnych. Tego typu zastosowania materiałów funkcjonalnych eksplorowane były w ramach prac w Katedrze Inżynierii Budowlanej skupionych na wykorzystaniu kompozytów na bazie włókien węglowych do wzmocniania i monitoringu konstrukcji budowlanych [228,229]. Temat ten był również kontynuowany w kontekście zastosowania prętów kompozytowych z rdzeniem węglowym jako elementu monitoringu odkształceń w elementach betonowych w ramach pracy magisterskiej autora niniejszej pracy [230]. Badane pręty kompozytowe do monitoringu zastosowano jako zbrojenie belek oraz wzmocnienie w technologii NSM (*ang. near surface mounted*). Materiały smart mogą być wykorzystane zarówno do detekcji uszkodzeń przez zerwanie przewodności materiału jak i do detekcji odkształceń pod wpływem zmian przewodności elektrycznej. Najczęściej badanymi sposobami zastosowania nanokompozytów cementowych w charakterze czujników są możliwości pomiaru w całej objętości materiału lub montaż sensorów cementowych wewnątrz elementów żelbetowych poprzez integrację z matrycą mierzonego elementu [212], umieszczenie na powierzchni elementu [204] połączenie ze zbrojeniem [216] lub drukowanie 3D na powierzchni elementu [214].

Zasada pomiaru odkształceń materiałów smart jest analogiczna jak w przypadku standardowych tensometrów elektrooporowych. Wykorzystywane zjawisko piezorezystywności polega na pomiarze różnicy rezystywności materiału pod wpływem zachodzącego odkształcenia. Ocenę skuteczności pomiaru odkształceń dokonuje się w oparciu o dwa główne parametry: procentową zmianę rezystywności pod zadaniem odkształceniem (*ang. FCR – Fractional Change in Resistivity*) oraz obliczoną z niej stałą tensometryczną (*ang. GF – Gauge factor*), która stanowi stosunek zmiany rezystancji do zmierzonego odkształcenia. Parametry oblicza się na podstawie wzorów 2.6 oraz 2.7:

$$FCR = \frac{\Delta R}{R_0} * 100\% \quad (2.6)$$

gdzie:

ΔR – zmiana rezystancji,
 R_0 – rezystancja początkowa.

$$GF = \frac{FCR}{\varepsilon} \quad (2.7)$$

gdzie:

ε – odkształcenie.

Parametry te są najczęściej wiązane z czułością badanego sensora. Im większa zmiana rezystywności materiału pod wpływem odkształcenia tym większą czułością charakteryzuje się materiał i co za tym idzie jego zdolność do detekcji niewielkich odkształceń wzrasta.

Pomiarów elektrycznych dokonuje się zwykle z użyciem prądu stałego oraz elektrod zatopionych w materiale sensora. Metodologia ta pozwala na uzyskanie ciągłych wyników zmian przewodności elektrycznej, wiąże się jednak z koniecznością zniwelowania zjawiska polaryzacji, które może wpływać na stabilność i jakość pomiarów. Ponadto, elektrody umieszczone wewnątrz materiału mogą stanowić element osłabiający pracujący przekrój nanokompozytu cementowego. W badaniach [214] Wang i Aslani stwierdzili jednak niewielki wpływ obecności elektrod na nośność belki żelbetowej.

W większości przypadków badanie właściwości piezorezystywnych kompozytów cementowych wykonywane jest pod cyklicznym obciążeniem ściskającym. Taki sposób badania pozwala na stosunkowo prostą korelację zmian przewodności elektrycznej oraz obserwację odwracalności tych zmian. Z uwagi na

kruchy charakter zniszczenia materiałów cementowych pod wpływem rozciągania, interpretacja wyników zmian rezystywności w badaniu zginania lub rozciągania byłaby trudniejsza, a wyniki trudniejsze do replikacji. Badania przy zginaniu są częściej wykorzystywane przy badaniach sensorów zatopionych w belkach żelbetowych [216]. Pojawiają się również badania możliwości wykrywania przez sensory cementowe efektów dynamicznych [206,211,212]. Porównania z komercyjnie użytkowanymi akcelerometrami wykazały w przywoływanych badaniach dobrą zgodność pomiaru częstotliwości drgań własnych belek żelbetowych przy użyciu sensorów smart zatopionych w elementach.

Podobnie jak w przypadku badań przewodności elektrycznej, w przypadku opisywania właściwości piezorezystywnych nanokompozytów cementowych bierze się pod uwagę szereg czynników wpływających na ich skuteczność. Dominującym wpływem jest wpływ wilgotności materiału, której wpływu na przewodność elektryczną materiałów cementowych nie można w pełni wyeliminować w naturalnych warunkach pracy. W badaniach [200] zaproponowano połączenie włókien węglowych i drobnego kruszywa pokrytego grafenem jako sposób na ograniczenie wpływu zarówno dyspersji nanomateriału jak i wilgotności na odpowiedź piezorezystywną zapraw cementowych. Skuteczna dyspersja nanomateriału jest, podobnie jak w przypadku opisywanych wcześniej właściwości nanokompozytów cementowych, ważnym czynnikiem wpływającym poprzez przewodność elektryczną na zdolność materiałów do detekcji odkształceń. Jako rozwiązanie problemu dyspersji zaproponowano pokrywanie nanomateriałem kruszywa [199,200,207] oraz syntezę nanomateriałów na ziarnach cementu [114,205], dodatkach do betonu [115,208] lub włóknach węglowych [213]. Obecność kruszywa również może mieć wpływ na właściwości piezorezystywne. W badaniach Meoni'ego [206] wykazano mniej przewidywalną i nieliniową odpowiedź piezorezystywną kompozytów o matrycy betonowej spowodowaną obecnością kruszywa grubego. Odpowiedzią na ten problem może być pokrycie kruszywa zarówno grubego jak i drobnego nanorurkami węglowymi [207]. Innym badanym czynnikiem, który może wystąpić w sytuacji realnego zastosowania nanokompozytów w charakterze czujników była ich odporność na cykle zamarzania i rozmrażania [202]. Działanie zmiennej temperatury wpłynęło na wzrost rezystywności zaczynów cementowych z dodatkiem grafenu uznano jednak wpływ ten był niewielki. Wpływ wysokich temperatur zbadał z kolei Dong w [209], gdzie po ekspozycji na 300°C czułość sensorów wzrosła z uwagi na częściowe oczyszczanie się nanorurek węglowych, jednak po ekspozycji na 600°C nastąpił gwałtowny spadek czułości sensorów. Podobne wyniki uzyskał Nalon w badaniach [210], gdzie ponadto wskazano na dekompozycję matrycy cementowej w temperaturze powyżej 400°C oraz wzrost czułości sensorów z CNT w zakresie temperatur do 200°C. Łączny wpływ wilgotności i temperatury na wskazania funkcjonalnych materiałów samomonitorujących również stanowi istotne, złożone zagadnienie. Badania prowadzone na Politechnice Śląskiej w temacie wpływu wilgotności i temperatury wskazują na bardzo duże wahania odczytów czujników tekstylnych z udziałem włókien węglowych [228,231]. W kontekście nanokompozytów cementowych badania wpływu wilgotności przeprowadził Carisio [232]. Wykazano istotny wpływ wilgotności na wskazania sensorów na bazie zaczynów cementowych z dodatkiem CNT, przy czym wpływ ten malał wraz ze wzrostem dawki nanomateriału węglowego co pokrywa się z wynikami badań opisanymi w rozdziale 2.3.7. Badane sensory przy niskiej wilgotności traciły możliwość pomiaru odkształceń jednak ich czułość na uszkodzenie i przez to zerwanie przewodności pozostawała stabilna. Podobne wnioski wskazali Tao i inni [233], którzy jako fazy przewodzącej w funkcjonalnym kompozycie cementowym użyli odpadowych włókien węglowych. Odpowiedź piezorezystywna kompozytu była w większym stopniu zależna od zawartości fazy przewodzącej niż wilgotności kompozytu. Dzięki dobrze ukształtowanej sieci ścieżek przewodzących udało się utrzymać stabilną stałą tensometryczną nawet dla wilgotności poniżej 30%.

Kolejnym z często badanych zastosowań funkcjonalnych nanokompozytów cementowych jest możliwość generacji energii cieplnej. Generacja energii termicznej pod wpływem przepływu prądu elektrycznego opisywana jest przez prawo Joule'a znane również jako prawo ogrzewania oporowego (wzór 2.8.) [234]:

$$P = I^2 * R \quad (2.8)$$

gdzie:

P – moc układu,

I – natężenie prądu,

R – rezystywność układu.

Główne zastosowania kompozytów cementowych generujących energię cieplną obejmują elementy betonowych nawierzchni drogowych i chodników w celu redukcji oblodzenia. Rozwiązanie z wykorzystaniem zarówno nanorurek węglowych jak i włókien węglowych, dla uzyskania bardziej stabilnych ścieżek przewodzących zaproponowano w pracy Nishata [218]. Opracowane w badaniach panele grzewcze wykonywane były warstwowo w połączeniu nanokompozytu z betonem zwykłym, a jako elektrodę wykorzystano standardowe pręty zbrojeniowe. Podobne wnioski w zakresie połączenia dwóch materiałów przewodzących zaprezentował Salim w [220], gdzie poza poprawą stabilności ścieżek przewodzących dzięki połączeniu CNT i włókien węglowych wskazano na redukcję zarysowań dzięki zastosowaniu większych włókien co również zwiększyło stabilność przewodzących ścieżek generujących energię cieplną. Podobnie jak w przypadku wielu wcześniej opisywanych cech, zwłaszcza przewodności elektrycznej, w przypadku stabilności i niezawodności generacji energii cieplnej z użyciem nanokompozytów cementowych, kluczową rolę odgrywają zawartość oraz jakość dyspersji nanomateriałów węglowych. Ponadto, wskazuje się również na wpływ zawartości i średnicy kruszywa oraz wskaźnika wodno-cementowego [219]. W przypadku praktycznego zastosowania nanokompozytów cementowych ważną cechą jest stabilność właściwości w czasie. W badaniach [235] zaproponowano dodatek aerożelu krzemionkowego jako składnika poprawiającego zarówno właściwości termiczne nanokompozytów cementowych z dodatkiem CNT, jak i wspomagającego dyspersję oraz stabilność ścieżek przewodzących w badaniach cyklicznego nagrzewania. W kontekście oszczędnego, bezpiecznego i zrównoważonego zastosowania grzewczych nanokompozytów cementowych istotną cechą jest zastosowanie możliwie niskiego napięcia inicjującego efekt generacji energii termicznej. W badaniach Maglogianni [236] uzyskano bardzo wysoką, niemal stuprocentową efektywność zmiany energii elektrycznej w termiczną przy napięciu zaledwie 2V. Porównano zaprawy z dodatkiem CNT i CNF uzyskując najlepsze efekty dla 0,1wt.% CNT. Wynik ten uzasadniono wyższą przewodnością elektryczną i termiczną nanorurek węglowych w porównaniu z nanowłóknami.

Swego rodzaju odwrotnym zastosowaniem materiałów smart jest generowanie energii elektrycznej pod wpływem zmiany temperatury. Efekty termoelektryczne polegają na konwersji różnicy temperatur na napięcie elektryczne w termoparach. Częstym wykorzystaniem tego efektu są czujniki do pomiaru temperatury lub kontroli temperatury w procesach technologicznych. W przypadku nanokompozytów cementowych badania prowadzone są pod kątem użycia powierzchni budynków wystawionych na wysokie temperatury do generowania i przechowywania energii elektrycznej. Tego typu zastosowanie materiałów smart przewidywane jest jako sposób na zmniejszenie wpływu efektu tak zwanej miejskiej wyspy ciepła [224]. Efektem wykorzystywanym w materiałach generujących energię pod wpływem różnic temperatury jest efekt Seebecka, a efektywność konwersji zwykle mierzy się poprzez wartość współczynnika Seebecka. Zastosowanie nanomateriałów węglowych w kompozytach cementowych do „energy harvesting’u” jest stosunkowo nowym pomysłem. Eksplorowane są możliwe zastosowania zarówno nanorurek węglowych [221,222], jak i grafenu [223,224]. W przypadku obydwu rodzajów materiałów uzyskano stabilną i wysoką wartość współczynnika Seebecka oraz jego dobrą korelację z przewodnością elektryczną kompozytów cementowych, co pozwala na wykorzystanie badanych materiałów w ekologicznych zastosowaniach energy harvesting’u.

Podobne propozycje w kwestii wykorzystania zjawisk piezoelektrycznych do pozyskiwania energii wykorzystują odzysk energii mechanicznej [237,238]. Wykorzystuje się w tym celu energię pojazdów poruszających się po drogach i hamujących. Tego rodzaju systemy mogą stanowić element infrastruktury inteligentnych miast lub Internetu rzeczy zmniejszając zużycie energii przez elementy wyposażenia miast takie jak oświetlenie uliczne czy sygnalizacja świetlna.

Materiały smart stanowią ze wszech miar interesujący i wciąż dynamicznie rozwijający się temat badań naukowych, który w przyszłości może stanowić standard nowoczesnego budownictwa bazującego na innowacyjnych, inteligentnych rozwiązaniach. Mnogość zastosowań tego typu materiałów oraz możliwość pełnej integracji powierzchni funkcjonalnych z tradycyjnymi materiałami budowlanymi czyni je atrakcyjnym tematem prac rozwojowo-badawczych z możliwością praktycznej aplikacji. Główne bariery stojące przed zastosowaniem funkcjonalnych nanokompozytów cementowych w praktyce wiążą się z możliwością skalowania produkcji oraz potencjalnie wysokimi kosztami. Korzyści płynące z zastosowań materiałów smart w kontekście zrównoważonego zagospodarowania energii oraz zwiększenia bezpieczeństwa użytkowania konstrukcji i obiektów budowlanych mogą przy zastosowaniu odpowiedniej technologii produkcji zrównoważyć trudności i koszty związane z ich masowym zastosowaniem. Należy jednak pamiętać, iż trwające wciąż badania naukowe w zakresie wykorzystania nanomateriałów węglowych w materiałach funkcjonalnych nadal nie znalazły

odpowiedzi na wiele pytań związanych ze skalowaniem produkcji oraz zapewnieniem niezawodności cech funkcjonalnych. Wiele pracy należy poświęcić głębszemu zrozumieniu interakcji nanomateriałów z matrycą cementową, zjawiskami zachodzącymi na różnych etapach dojrzewania oraz wpływie nanomateriałów węglowych na szereg cech materiałów cementowych. Również zastosowania materiałów smart niosą ze sobą wiele pytań i wątpliwości związanych głównie z optymalizacją ich składu, metod pomiarowych oraz wpływem warunków pracy na cechy funkcjonalne. Wiele pytań pozostaje nadal bez odpowiedzi, jednak z pewnością materiały funkcjonalne w różnej formie stanowić będą ważny element nowoczesnego, ekologicznego i zrównoważonego budownictwa przyszłości.

3. Założenia, teza i cele pracy

Zaprezentowany przegląd literatury pokazuje szeroki zakres badań nanokompozytów cementowych zarówno w kontekście wpływu nanomateriałów na podstawowe właściwości kompozytów cementowych, jak i ich przewodność elektryczną i związane z nią zastosowania materiałów funkcjonalnych. Badania te zwykle skupiają się na jednej z cech lub kilku powiązanych ze sobą cechach w kontekście wpływu dodatku nanomateriałów na pojedyncze cechy.

W niniejszej pracy doktorskiej podjęto temat wpływu dodatku nanomateriału, w szczególności nanorurek węglowych, na właściwości zapraw cementowych z perspektywy ich zastosowania jako materiałów naprawczych o zdolności do monitorowania odkształceń. Połączenie tych dwóch funkcji stanowi oryginalny i rzadko spotykany w literaturze kierunek badawczy, zorientowany na konkretne i praktyczne zastosowania inżynierskie. Realizacja tak złożonych zadań przez jeden materiał wymaga jednak szczegółowej analizy szerokiego spektrum jego właściwości, obejmującego zarówno cechy podstawowe, trwałościowe, jak i funkcjonalne. Tymczasem, jak już wspomniano, dotychczasowe prace badawcze, omówione w poprzednim rozdziale, koncentrują się najczęściej na wybranych aspektach zachowania zapraw modyfikowanych nanomateriałami, co nie pozwala na pełną ocenę ich możliwości aplikacyjnych. W odpowiedzi na tę lukę, w ramach niniejszej dysertacji podjęto próbę przeprowadzenia kompleksowych badań, mających na celu określenie poszerzonej charakterystyki zapraw nanomodyfikowanych pod kątem ich przydatności w naprawie i ochronie konstrukcji. Takie kompleksowe badania, ukierunkowane na opracowanie zapraw cementowych pełniących równocześnie funkcje naprawcze i monitorujące, muszą obejmować szeroki wachlarz właściwości, pozwalających na pełną ocenę ich przydatności aplikacyjnej. W związku z tym konieczne jest przeprowadzenie badań właściwości świeżej mieszanki, mikrostruktury, parametrów mechanicznych oraz trwałości, ze szczególnym uwzględnieniem odporności na działanie niekorzystnych czynników środowiskowych i agresywnych mediów korozyjnych. Uzupełnieniem tych badań powinny być badania cech funkcjonalnych, w tym głównie przewodnictwa elektrycznego zapraw w różnych stanach wilgotności – parametrze kluczowym z punktu widzenia ich potencjalnego zastosowania jako materiałów umożliwiających monitoring stanu technicznego konstrukcji.

Biorąc pod uwagę powyższe założenia można sformułować następującą tezę pracy: „Zaprawy z dodatkiem komercyjnie dostępnych nanorurek węglowych mają potencjał zastosowania jako materiały do napraw lub monitoringu konstrukcji budowlanych”. W celu weryfikacji powyższej tezy przyjęto następujące główne cele badawcze:

1. Określenie wpływu dodatku nanorurek węglowych w różnych stężeniach na szereg wybranych cech fizycznych oraz mechanicznych zapraw cementowych.
2. Określenie wpływu nanorurek węglowych na wybrane cechy związane ze zwiększeniem trwałości zaprawy cementowej oraz zastosowania jej jako materiału naprawczego i ochronnego w tym odporność na czynniki korozyjne, nasiąkliwość, współczynnik podciągania kapilarnego.
3. Ustalenie możliwości pomiaru przewodności elektrycznej zaprawy z dodatkiem nanorurek węglowych w różnych warunkach wilgotnościowych oraz klasyfikacja mieszanek jako materiału do zastosowania w monitoringu konstrukcji.
4. Wybór optymalnego składu zapraw łączącego cechy związane z właściwościami ochronnymi oraz przewodnościami przy zachowaniu cech podstawowych.

Należy zaznaczyć, że w pracy zdecydowano się na zastosowanie komercyjnie dostępnych nanorurek węglowych, co wynikało z dążenia do opracowania rozwiązań możliwych do praktycznego wdrożenia, z uwzględnieniem kryterium efektywności kosztowej. Wysoka przewodność elektryczna tych nanomateriałów stanowi kluczowy parametr w kontekście ich zastosowania w zaprawach cementowych przeznaczonych do

monitorowania stanu technicznego konstrukcji. Jednocześnie, potencjał nanorurek w zakresie zagęszczania struktury matrycy cementowej może mieć istotne znaczenie dla poprawy parametrów trwałości i szczelności materiału, co bezpośrednio przekłada się na jego skuteczność jako zaprawy naprawczej i ochronnej. Takie podejście wzmacnia aplikacyjny charakter badań, koncentrując się na rzeczywistych potrzebach inżynierii materiałowej w obszarze utrzymania i monitoringu konstrukcji budowlanych.

4. Badania doświadczalne

4.1. Zakres badań doświadczalnych

W poniższych rozdziałach, przy każdym badaniu przytoczono podstawę normową badania wraz ze składami i wymiarami próbek, a w przypadku badań nieobjętych normami budowlanymi uzasadnienie użycia konkretnych wymiarów i składów. W wyniku badań wstępnych wykonano dwie serie próbek o stosunku piasku do cementu 3:1 oraz 2:1. Założono następujące zawartości nanorurek węglowych w odniesieniu do masy cementu: 0,05wt.%, 0,1wt.%, 0,2wt.%, 0,5wt.% oraz 1,0wt.%.

Kolejne podrozdziały części badawczej zorganizowano w blokach opisujących kolejne etapy badania właściwości zapraw cementowych od przygotowania wodnej zawiesiny nanorurek węglowych poprzez właściwości świeżej zaprawy aż po cechy mechaniczne, fizyczne i związane z właściwościami ochronnymi oraz możliwością zastosowania jako materiału do monitoringu konstrukcji.

Przeprowadzono następujące badania:

Badania wstępne:

- Określenie optymalnej metody dyspersji nanorurek węglowych w wodzie wraz z doбором czasu mieszania ultradźwiękowego oraz kompatybilnej substancji wspomagającej dyspersję;
- Dobór składu zapraw oraz zawartości nanorurek węglowych;

Badania cech podstawowych:

- Wpływ dodatku zawiesiny nanorurek węglowych na rozptył oraz parametry reologiczne świeżych zapraw cementowych;
- Określenie wpływu dodatku nanomateriału na wartość skurczu wysychania zapraw cementowych;
- Wpływ dodatku nanorurek węglowych na zawartość powietrza w świeżej mieszance oraz gęstość objętościową zapraw w stanie plastycznym i związanym;
- Wpływ dodatku nanomateriału na mikrostrukturę zapraw cementowych w tym ich skład mineralny; szacowany stopień hydratacji, porowatość i rozkład porów oraz interakcje pomiędzy nanorurkami węglowymi i produktami hydratacji;
- Wytrzymałość mechaniczną nanokompozytów cementowych w tym wytrzymałość na ściskanie, rozciąganie przy zginaniu wraz z badaniami form zniszczenia z użyciem cyfrowej korelacji obrazu.

Badania cech związanych z trwałością:

- Nasiąkliwość masowa oraz współczynnik absorpcji spowodowanej podciąganiem kapilarnym;
- Badania w komorze starzeniowej z cyklicznymi zmianami temperatury, oddziaływaniem światła oraz wiatru;
- Odporność na czynniki korozyjne związane z karbonatyzacją, penetracją chlorków oraz oddziaływaniem korozji biologicznej w symulowanym środowisku ściekowym.

Badania cech związanych z funkcjonalnością:

- Szczegółowe badania przewodności elektrycznej zapraw metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej w różnych stanach wilgotności.

4.2. Charakterystyka materiałów zastosowanych w badaniach

Badania w ramach pracy doktorskiej przeprowadzono z użyciem typowych zapraw cementowych złożonych z cementu, piasku normowego, wody wodociągowej oraz wodnej zawiesiny nanorurek węglowych i superplastyfikatora. Do wykonania próbek użyto cementu portlandzkiego CEM I 42,5R. Skład chemiczny, mineralny oraz właściwości cementu podano w tabelach 4.1–4.3. Jako kruszywa drobnego w zaprawach użyto piasku normowego o uziarnieniu zgodnym z normą PN-EN 196-1 [N1] produkcji Kwarcmix FPH. Użyto jednego rodzaju komercyjnie dostępnych produkowanych przemysłowo nanorurek węglowych typu NANOCYL NC7000 produkcji Nanocyl SA Belgium. Zgodnie z kartą produktu opracowaną przez producenta, nanorurki węglowe mają średnią długość 1,5µm oraz średnią średnicę 9,5nm. Główne właściwości nanorurek zestawiono w tabeli 4.4, a zdjęcie nanorurek wykonane mikroskopem elektronowym na rysunku 4.1.

Tabela 4.1. Skład chemiczny cementu Portlandzkiego CEM I 42,5R

Komponent	Zawartość [%]
Straty prażenia	2,66
Osady nierozpuszczalne	0,73
SiO ₂	20,16
Al ₂ O ₃	5,30
Fe ₂ O ₃	2,69
CaO	63,37
MgO	1,41
SO ₃	2,63
Na ₂ O	0,17
K ₂ O	0,81
Cl	0,095

Tabela 4.2. Kompozycja mineralna cementu Portlandzkiego CEM I 42,5R

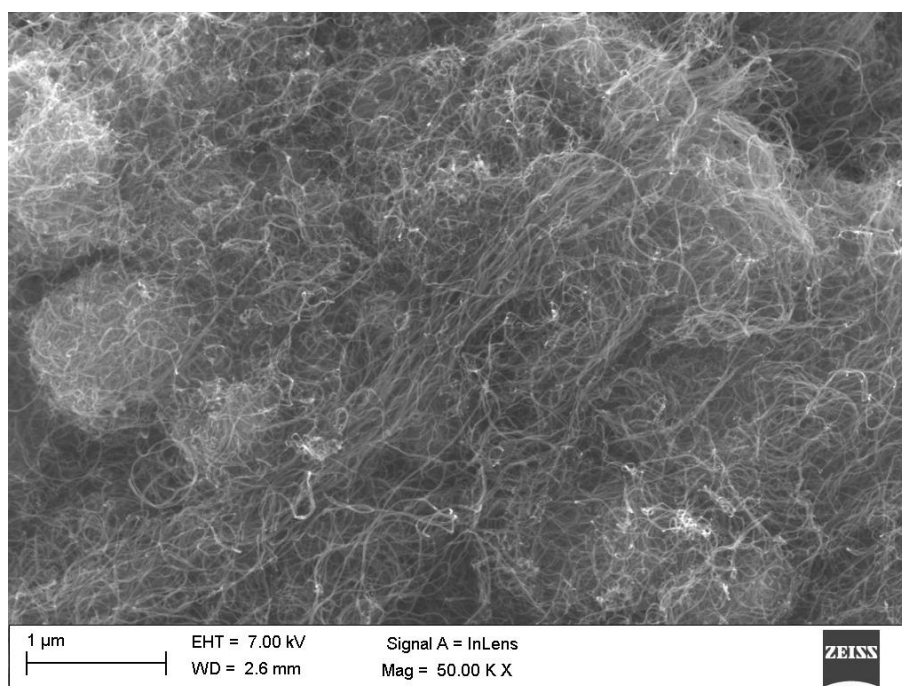
Komponent	Zawartość [%]
Klinkier Portlandzki	95,7
C ₃ S	68,5
C ₂ S	11,8
C ₃ A	10,5
C ₄ AF	8,3
Wolny CaO	0,95
Składniki nieklinkierowe w tym wapień i gips	4,3

Tabela 4.3. Właściwości fizyczne i mechaniczne cementu Portlandzkiego CEM I 42,5R

Właściwość	Wartość
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]:	
- po 2 dniach	28,9
- po 28 dniach	57,8
Wodoządnosc [%]	27,6
Powierzchnia właściwa, [cm ² /g]	3510
Czas wiązania [min]	175
Stałość objętości [mm]	0,4

Tabela 4.4. Wybrane właściwości nanorurek węglowych NC7000

Właściwość	Wartość
Średnia średnica [nm]	9,5
Średnia długość [μm]	1,5
Czystość [%]	90
Zawartość tlenków metali [%]	< 1
Powierzchnia właściwa [m^2/g]	250-300
Opór elektryczny [$\Omega\cdot\text{cm}$]	10^{-4}



Rysunek 4.1. Zdjęcie mikroskopowe nanorurek węglowych użytych w badaniach

4.3. Dyspersja wodna nanomateriału

Dyspersja wodna nanomateriału stanowi bardzo ważny element procesu przygotowania nanokompozytu cementowego i niejednokrotnie może decydować o właściwościach materiału i jego cechach finalnych. Sposób dodawania nanomateriału poprzez dyspersję wodną jest w literaturze uznawany za najbardziej powtarzalny oraz umożliwiający homogeniczny rozkład cząsteczek nanomateriału w matrycy cementowej.

Dwa najważniejsze czynniki wspomagające wodną dyspersję naturalnie hydrofobicznego nanomateriału węglowego to zastosowanie surfaktantów, które przez oddziaływania międzycząsteczkowe przeciwstawiają się siłom van der Waalsa i w ten sposób rozdzielają aglomeraty nanorurek węglowych oraz mieszanie przy użyciu wibracji o wysokiej częstotliwości, które poprzez dostarczoną energię mechaniczną powodują rozbijanie aglomeracji nanomateriału.

Pierwszym etapem badań było opracowanie metody dyspersji nanorurek węglowych oraz wykonanie pomiarów potwierdzających jej skuteczność. Przeprowadzono testy z użyciem kilku rodzajów środków powierzchniowo czynnych oraz dobrano czas i intensywność procesu mieszania ultradźwiękowego – sonikacji. Proces doboru przebiegał iteracyjnie, w pierwszym etapie przy wykorzystaniu oceny wizualnej zawiesin, a następnie dla wybranych kombinacji przeprowadzono pomiary w spektroskopii UV-vis, w celu potwierdzenia poprawności dyspersji wodnej.

4.3.1. Dobór środka czynnego

4.3.1.1. Założenia i metoda badań

Wśród środków wspomagających dyspersję wodną nanomateriału najczęściej spotyka się środki z jednej z dwóch głównych grup: surfaktantów używanych w chemii gospodarczej i kosmetykach lub superplastyfikatorów (SP) stosowanych w kompozytach cementowych.

Bazując na przeglądzie literatury, zdecydowano o przetestowaniu dwóch środków powierzchniowo czynnych oraz trzech superplastyfikatorów o różnej budowie chemicznej. Jako środki powierzchniowo czynne wybrane do badań wstępnych wybrano dodecylosiarczan sodu (SDS) oraz dodecylobenzenosiarczan sodu (SDBS). Środki te należą do grupy surfaktantów anionowych. Dobór środków powierzchniowo-czynnych dokonano na podstawie badań literaturowych w tym pracy dotyczącej nanorurek węglowych tożsamyh z wykorzystywanymi w badaniach [94]. Spośród wybranych superplastyfikatorów, jeden wytworzony jest na bazie akrylanu, jeden na bazie naftalenu i jeden na bazie polikarboksylenu.

W pierwszym etapie przygotowano wodne zawiesiny 0,9g nanorurek węglowych w 100g wody destylowanej. Stężenia superplastyfikatorów przyjęto biorąc pod uwagę wytyczne producentów odnośnie maksymalnej zalecanej dawki i założono stosunek masowy 5:1, względem ilości nanorurek węglowych. Powodem doboru jednakowej koncentracji superplastyfikatora było założenie sprawdzenia kompatybilności substancji z uwagi na ich różnice w budowie chemicznej, bez badania wpływu dawkowania. W przypadku zawiesin wykonanych z SDS oraz SDBS założono stężenie roztworu wodnego równe 1% co odpowiadało dawce 1g każdej z substancji. Założenie to oparto na badaniach literaturowych dotyczących jakości dyspersji nanorurek węglowych NC7000 [94]. Po wstępnych próbach ustalono parametry sonikacji jako 40% maksymalnej amplitudy drgań z uwagi na znaczną generację ciepła przy wyższych ustawieniach. W badaniach użyto homogenizatora ultradźwiękowego Hielscher UP200St o mocy maksymalnej 200 W i maksymalnej częstotliwości drgań 26 kHz. Urządzenie wyposażone jest w system automatycznego doboru mocy do zadanych parametrów w celu optymalizacji działania. Moc urządzenia była zatem utrzymywana automatycznie w relacji do zadanych parametrów i wahała się w przedziale 18 ± 2 W.

Dla każdej z zawiesin ustalono czas sonikacji równy 60 minut, przy czym całkowity czas podzielono na interwały o długości 30s z przerwami 10s w celu uniknięcia nadmiernego wzrostu temperatury zawiesiny i odparowania wody. Podczas sonikacji zawiesin dokonywano inspekcji wizualnej w równych interwałach czasowych co 5 min oraz po zakończeniu sonikacji. Celem badania było wstępne określenie możliwości zdyspergowania nanorurek węglowych przy użyciu każdego ze środków.

Zachowanie się kolejnych zawiesin było wyraźnie różne pod względem wizualnym, co pozwoliło na zawężenie wyboru środka czynnego do dalszych badań. Powstawanie grudek, widocznych aglomeratów i przywieranie ich do ścianek naczynia lub elementów sonikatora uznawane było za syndrom braku kompatybilności pomiędzy badanym środkiem a użytymi nanorurkami węglowymi.

4.3.1.2. Wyniki badań

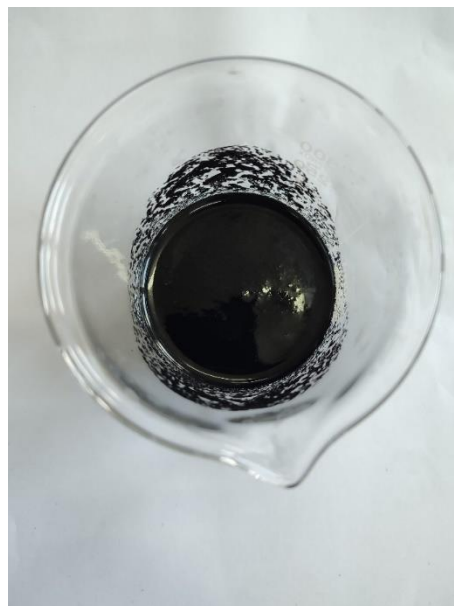
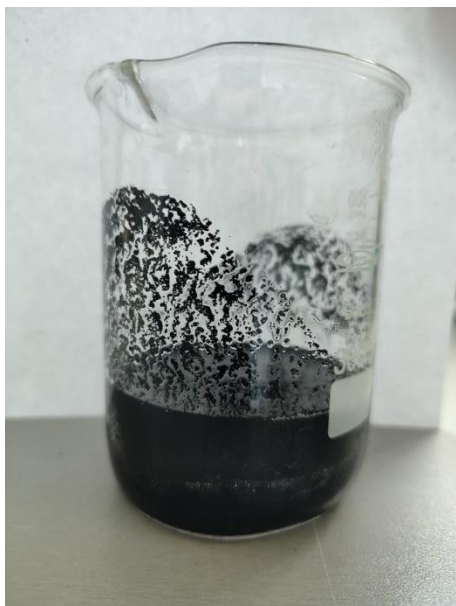
Rysunki 4.2 do 4.6 prezentują rezultaty wstępnych prób oraz oceny wizualnej zawiesin wykonanych z użyciem kolejnych środków. Zdjęcia wykonane zostały po zakończeniu każdej z prób.

Wyniki badania dla superplastyfikatora na bazie akrylanu, po upływie 60 min sonikacji pokazano na rysunku 4.2.

Główne obserwacje:

- Zaobserwowano gęstnienie zawiesiny pod sonotrodą,
- Liczne grudkowate aglomeraty pojawiające się podczas sonikacji,
- Wyraźne aglomeraty CNT na ściankach naczynia oraz w jego centrum

Z uwagi na tego rodzaju zachowanie się zawiesiny uznano, że superplastyfikator na bazie akrylanu nie jest kompatybilny z użytymi nanorurkami węglowymi.



Rysunek 4.2. Wynik próby dyspersji nanorurek węglowych z udziałem superplastyfikatora na bazie akrylanu.

Superplastyfikator na bazie polikarboksylanu w początkowej fazie procesu sonikacji nie powodował wizualnych zmian w zachowaniu zawiesiny. Po upływie 15 min zaobserwowano pierwsze zmiany wizualne, podobne do powstających w zawiesinie z superplastyfikatorem na bazie akrylanu. Wyniki w formie wizualnej przedstawia rysunek 4.3. Również w przypadku tej próby zdecydowano, iż badany środek nie wykazuje dostatecznej kompatybilności z użytymi nanorurkami węglowymi.

Główne obserwacje:

- Zbijanie się nanorurek węglowych w aglomeraty,
- Duże aglomeraty zgromadzone przy ściankach naczynia,
- Aglomeraty powstające na ściankach naczynia były znacznie większe niż w przypadku superplastyfikatora na bazie akrylanu.

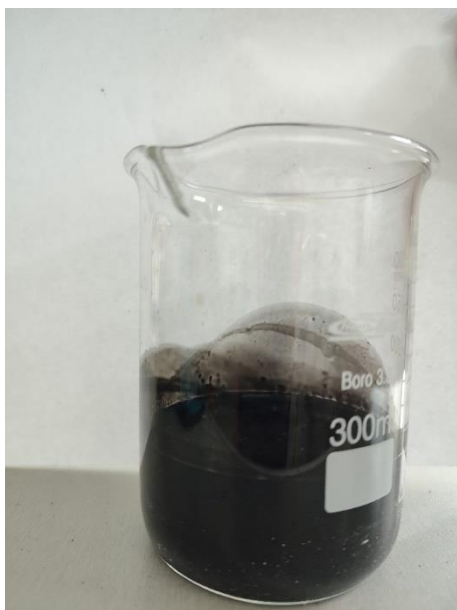


Rysunek 4.3. Wynik próby dyspersji nanorurek węglowych z udziałem superplastyfikatora na bazie polikarboksylanu.

Superplastyfikator na bazie naftalenu dawał wizualnie najlepsze efekty. Poprzez cały czas sonikacji zawiesina pozostawała stabilna i wizualnie homogeniczna. Jak obrazuje rysunek 4.4. wizualnie zawiesina nie przejawia zaobserwowanych wcześniej zjawisk związanych z powstawaniem wyraźnych, sporych aglomeratów.

Główne obserwacje:

- Nie stwierdzono powstawania aglomeratów CNT w czasie sonikacji,
- Niewielkie skupiska nanorurek węglowych na ścianach naczynia,
- Wizualnie jednorodna, brunatno-czarna ciecz co może świadczyć o dobrej dyspersji.



Rysunek 4.4. Wynik próby dyspersji nanorurek węglowych z udziałem superplastyfikatora na bazie naftalenu.

Analizowane superplastyfikatory, poza różnicami w budowie chemicznej, rozróżnia również mechanizm działania w kompozycie cementowym. Superplastyfikator na bazie akrylanu ma działanie smarne, polikarboksylanu sterycznego, a naftalenu elektrostatyczne. Wnioskować można zatem, że w przypadku doboru superplastyfikatora do dyspersji nanorurek węglowych, mechanizm jego działania odgrywa istotną rolę w kwestii kompatybilności, a działanie elektrostatyczne ma w przypadku nanorurek NC7000 najbardziej korzystny wpływ na wodną dyspersję. Niewiadomą stanowi jednak dokładny skład chemiczny każdego z użytych środków, który stanowi tajemnicę producenta. W związku z tym trudno jest jednoznacznie określić, czy i które elementy budowy chemicznej superplastyfikatorów wpływają na ich zachowanie wobec nanorurek węglowych.

W przypadku obu rodzajów środków czyszczących, SDS i SDBS główną różnicą zaobserwowaną podczas sonikacji było tworzenie się piany na styku cieczy z naczyniem. Jest to spodziewane zachowanie w przypadku składników detergentów. Obydwa środki zaliczane są do surfaktantów anionowych, czyli posiadających grupę anionową, w tym przypadku siarczanową. Środki te są również amfifilowe, posiadają w swojej budowie zarówno grupę hydrofilową jak i hydrofobową.

Podczas przygotowywania zawiesiny z dodatkiem SDS zaobserwowano podobne zjawiska jak przy superplastyfikatorach na bazie akrylanu i polikarboksylenu. Wyniki przedstawiono na rysunku 4.5.

Główne obserwacje:

- Tworzenie się aglomeratów w centrum naczynia,
- Aglomeraty na ściankach naczynia pozornie uwieszone w pianie,
- Przezroczysta ciecz wokół aglomeratów co może sugerować niedostateczną dyspersję.

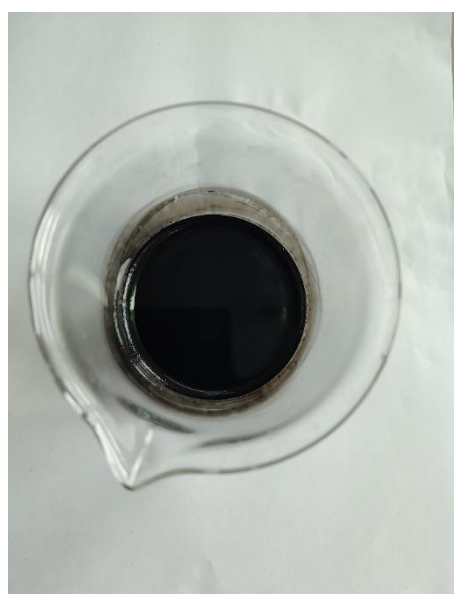
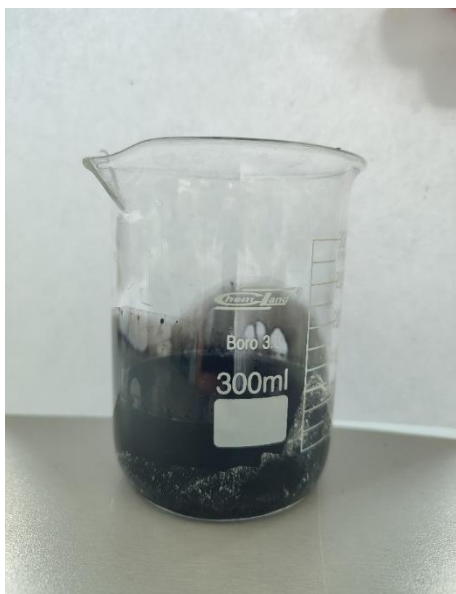


Zdjęcie 4.5. Wynik próby dyspersji nanorurek węglowych z udziałem SDS.

Zawiesina wykonana z użyciem SDBS wykazywała zbliżone zachowanie do superplastyfikatora na bazie naftalenu. Podczas inspekcji wizualnych nie zaobserwowano powstawania aglomeratów nanorurek węglowych, zawiesina była wizualnie stabilna i jednorodna. Wynik próby po 60 min sonikacji przedstawiono na rysunku 4.6.

Główne obserwacje:

- Brak aglomeratów osadzających się na ściankach naczynia,
- Wyraźne zabarwienie cieczy co może sugerować dobrą dyspersję,
- Spora ilość piany powstająca na krawędzi cieczy.



Zdjęcie 4.6. Wynik próby dyspersji nanorurek węglowych z udziałem SDBS.

4.3.1.3. Podsumowanie

Z przeprowadzonych wstępnych testów wynika, że kompatybilność z badanym rodzajem nanorurek wykazują dwa spośród użytych środków. Zarówno superplastyfikator na bazie naftalenu jak i SDBS utworzyły wizualnie gładką i jednorodną zawiesinę, bez widocznych aglomeratów nanorurek węglowych. Pozostałe z użytych środków nie wykazały dostatecznej kompatybilności, objawiającej się powstawaniem dużych aglomeratów nanorurek, które w dalszych etapach mogłyby stanowić przeszkodę w prawidłowym wykonaniu

zapraw cementowych. Biorąc pod uwagę powyższe wyniki, do dalszych badań przeznaczono zawiesiny wykonane przy użyciu superplastyfikatora na bazie naftalenu oraz SDBS.

Uzyskane wyniki stanowią zaledwie pierwszy etap doboru metody wykonania zawiesiny nanorurek węglowych. Ocena wizualna zawiesin miała na celu jedynie zawężenie poszukiwań optymalnego środka do dyspersji wodnej nanorurek węglowych i stanowić punkt wyjścia dla dalszych, bardziej precyzyjnych i kwantytatywnych metod oceny zawiesin. W kolejnych etapach badań wybrane środki poddano bardziej szczegółowej ocenie i dokonano wyboru procedury przygotowania zawiesin na podstawie wyników pomiarów i badań.

4.3.2. Dobór czasu sonikacji

4.3.2.1. Założenia i metoda badań

Sonikacja jest procesem mieszania przy użyciu ultradźwięków o wysokiej częstotliwości. Wskazywana jest często jako drugi najważniejszy proces zapewniający poprawną dyspersję wodną nanomateriału węglowego obok zastosowania surfaktantów. Często wskazuje się przy tym na zagrożenie wynikające ze zbyt długiego czasu sonikacji, który prowadzić może do mechanicznego uszkodzenia lub skrócenia nanorurek węglowych, stąd optymalizacja czasu i mocy jest niezwykle istotna.

Parametry sonikacji, amplitudę drgań, moc oraz procedurę badania związaną z ograniczeniem odparowania wody dobrano analogicznie jak w badaniach kompatybilności środków wspomagających dyspersję.

W celu określenia optymalnego czasu sonikacji dla wybranych w poprzednim etapie środków czynnych, wykonano w 100g wody destylowanej zawiesiny 0,9g nanorurek węglowych z 1g SDBS oraz z 4,5g superplastyfikatora na bazie naftalenu. Następnie, podczas procesu sonikacji, w interwałach 5 min pobierano próbki zawiesin i wykonywano pomiar w spektroskopii UV-vis. Metoda ta polega na pomiarze absorpcji badanego materiału umieszczonego w rozpuszczalniku, który nie absorbuje światła w badanym zakresie, w tym przypadku wody destylowanej. Pomiaru dokonuje się przy długości fali światła w zakresie widzialnym oraz bliskiego ultrafioletu i bliskiej podczerwieni (200-1100nm). Wynik stanowi bezwymiarowa jednostka absorpcji zależna od zmierzonego natężenia światła po przejściu przez badaną próbkę. Uzyskane wyniki prezentuje się na wykresie widma zależności absorpcji od długości fali światła. W badaniach pomiar wykonywano na próbkach rozcieńczonych stukrotnie, w wodzie destylowanej. Roztwór umieszczono w szklanej kuwecie o pojemności 3ml. Zgodnie z procedurą pomiarową, w pierwszej kolejności wykonano pomiar kalibrujący na próbce czystej wody destylowanej tzw. *blank*, a następnie dokonano pomiaru na kolejnych próbkach zawiesiny nanorurek węglowych. Wyniki w formie widm absorpcji w kolejnych długościach fali światła były automatycznie rejestrowane przez aparaturę pomiarową.

Jakość dyspersji po każdym interwale sonikacji oceniano na podstawie kształtów widma uzyskiwanych w pomiarze. Założono, że wraz ze wzrostem jakości dyspersji nanorurek węglowych, ilość zaabsorbowanego światła będzie do pewnego poziomu rosła z uwagi na coraz bardziej homogeniczny rozkład nanomateriału w objętości cieczy. Zastosowanie ma w tym przypadku prawo Beer-Lamberta, opisujące pochłanianie promieniowania przez częściowo absorbujący i częściowo pochłaniający ośrodek. Zgodnie ze wspomnianym prawem, absorpcja zawiesiny jest wprost proporcjonalna do stężenia czynnika absorbującego promieniowanie. Matematyczne przedstawienie prawa Beer-Lamberta opisuje równanie 4.1:

$$\log_{10} \left(\frac{I_R}{I_0} \right) = A = \varepsilon c l \quad (4.1)$$

gdzie:

I_R – intensywność światła przechodzącego przez próbkę referencyjną,

I_0 – intensywność światła przechodzącego przez próbkę badaną,

A – absorpcja próbki wyrażana w jednostce bezwymiarowej,

ε – molowy współczynnik absorpcji,

c – stężenie substancji w roztworze,

l – grubość warstwy absorbującej.

Biorąc pod uwagę, że jedyną zmienną w powyższym równaniu będzie stężenie nanorurek węglowych w roztworze, powiązane z ich homogeniczną dyspersją w wodzie, można wnioskować, iż wraz ze wzrostem czasu sonikacji jakość dyspersji i powiązane z nią stężenie nanorurek węglowych w roztworze będzie rosła,

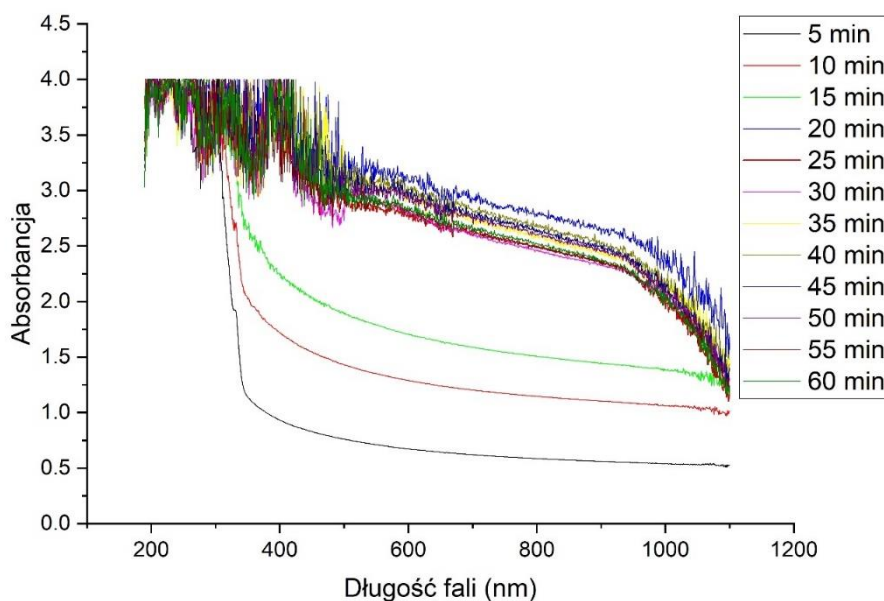
zwiększając uzyskaną wartość absorpcji. Za optymalny czas sonikacji uznać można czas, po którym wartość absorpcji dla danej długości fali światła będzie rosła nieznacznie, a co za tym idzie jakość dyspersji nie będzie znacząco rosła, a jednocześnie wzrastać będzie ryzyko uszkodzenia nanorurek węglowych.

4.3.2.2. Wyniki badań

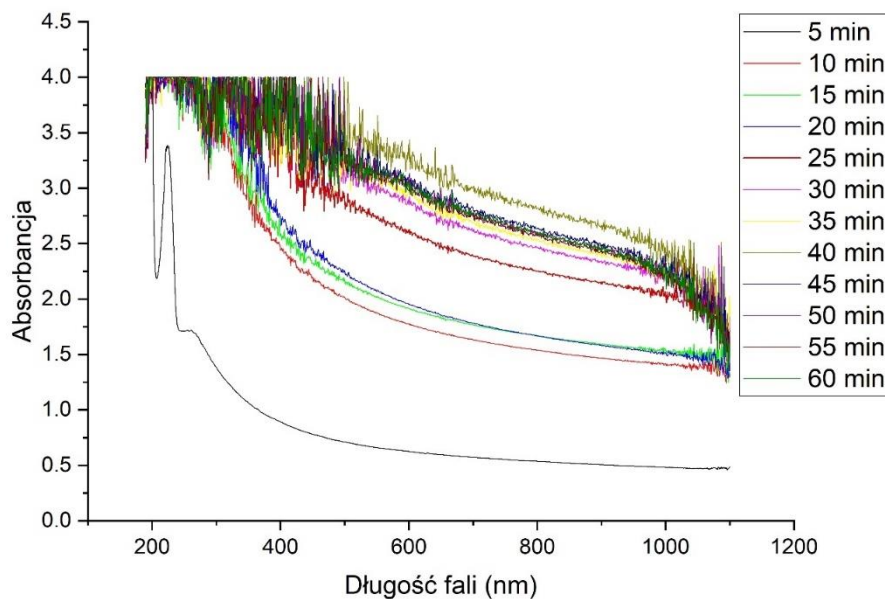
Uzyskane wykresy widma absorpcji przedstawiono na rysunkach 4.7 i 4.8. W celu jasnego przedstawienia uzyskanych wyników na rysunku 4.9 przedstawiono wzrost wartości absorpcji wraz z czasem sonikacji dla superplastyfikatora na bazie naftalenu oraz SDBS dla długości fali światła 300nm. Wartość ta wskazywana jest w literaturze jako graniczna wartość, dla której obserwuje się wartości ekstremalne absorpcji w układach z udziałem nanorurek węglowych [89,102]. Dla jasnego zobrazowania danych, wykonano przybliżenie danych eksperymentalnych przy użyciu wielomianu trzeciego stopnia. Dopasowanie krzywej wykonano metodą najmniejszych kwadratów w programie OriginPro 2023. Uzyskane parametry krzywych oraz wartość skorygowanego współczynnika R^2 przedstawiono w tabeli 4.5.

Tabela 4.5. Parametry krzywych dopasowanych do wyników badań absorpcji

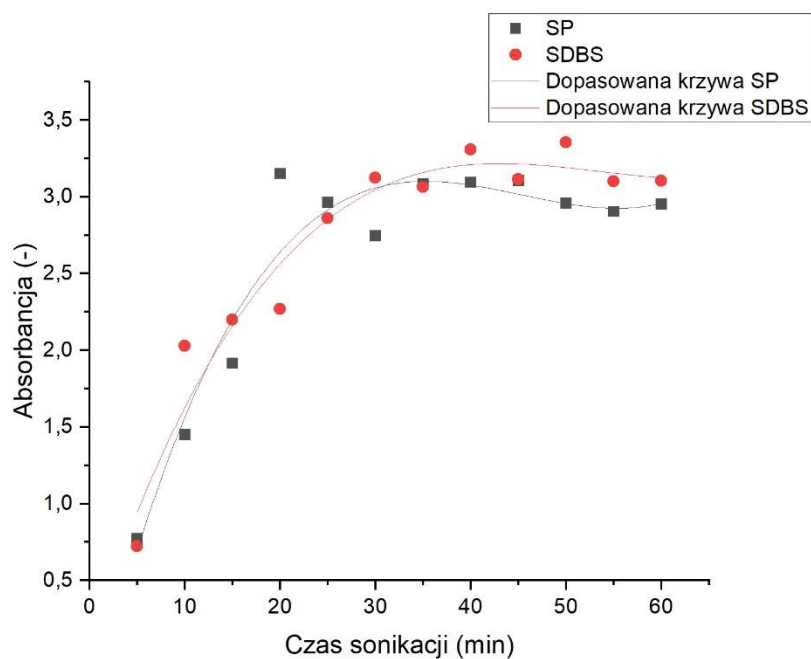
Próbka	Równanie	a	B1	B2	B3	R^2
SP	$y = a + B1 \cdot x + B2 \cdot x^2 + B3 \cdot x^3$	-0,436	0,255	-0,006	4,345E-5	0,903
SDBS		0,097	0,187	-0,004	2,268E-5	0,922



Rysunek 4.7. Widma UV-Vis dla różnych czasów sonikacji zawiesiny z superplastyfikatorem



Rysunek 4.8. Widma UV-Vis dla różnych czasów sonikacji zawiesiny z SDBS



Rysunek 4.9. Porównanie absorpcji dla dyspersji w SP oraz SDBS dla długości fali 300nm.

Analizując wykresy widma absorpcji UV-vis oraz porównanie absorpcji na długości fali 300nm, zauważyć można, że w przypadku obu rodzajów zawiesiny po przekroczeniu czasu 30 min sonikacji następuje wyraźna zmiana i wykresy widma stają się coraz bardziej zbieżne, a wartości bezwymiarowej liczby absorpcji wykazują niewielką zmienność. Na wykresie porównawczym, krzywa dopasowania danych dla rodzajów surfaktantu zmienia nachylenie od wartości 30 min po czym następuje jej spłaszczenie. Z uwagi na wysokie wartości współczynnika R^2 dla obu krzywych założyć można poprawne odwzorowanie zmienności wartości absorpcji w zależności od czasu sonikacji.

4.3.2.3. Podsumowanie

Biorąc pod uwagę wcześniejsze założenia, można stwierdzić, że dla badanych materiałów i przy założonych parametrach, 30 min jest optymalnym czasem sonikacji. Dłuższe czasy sonikacji nie powodują istotnej poprawy absorpcji zawiesin, zatem można założyć, iż nie następuje również znacząca poprawa jakości dyspersji nanorurek węglowych. Ponadto, nadmierne wydłużenie czasu sonikacji może prowadzić do uszkodzenia mechanicznego nanorurek, zatem istotne jest dobranie najkrótszego i jednocześnie najbardziej optymalnego czasu sonikacji. W związku z tym, dla dalszych badań w celu optymalizacji przygotowania próbek przyjęto czas sonikacji zawiesin równy 30 min.

4.3.3. Dobór składu końcowego

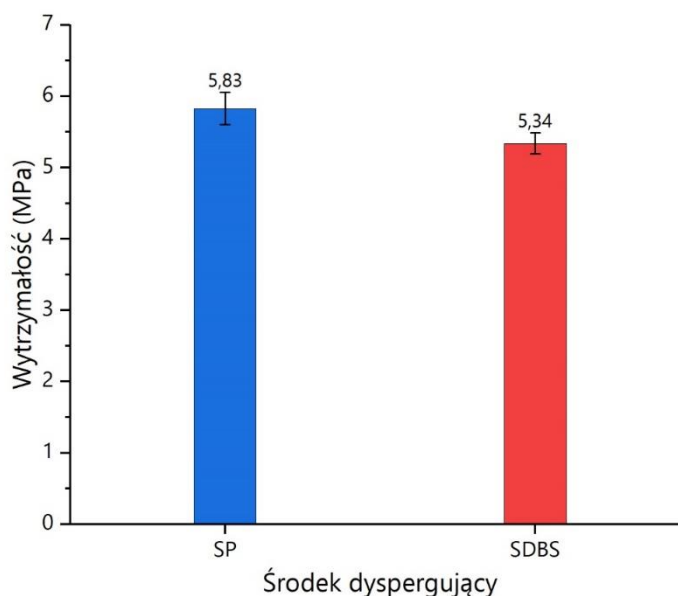
4.3.3.1. Założenia i metoda badań

W celu finalnego doboru metody przygotowania zawiesiny nanorurek węglowych zbadano wpływ zastosowanego w zawiesinie środka na wytrzymałość zaprawy na zginanie oraz ściskanie. SDBS jako środek wykorzystywany w chemii gospodarczej powoduje powstawanie znacznych ilości piany co zaobserwowano przy wykonywaniu zawiesiny. Założono więc, że dodatek takiego środka do zaprawy cementowej może wpłynąć na obniżenie jej wytrzymałości poprzez zwiększenie zawartości powietrza w mieszance i przez to jej porowatości.

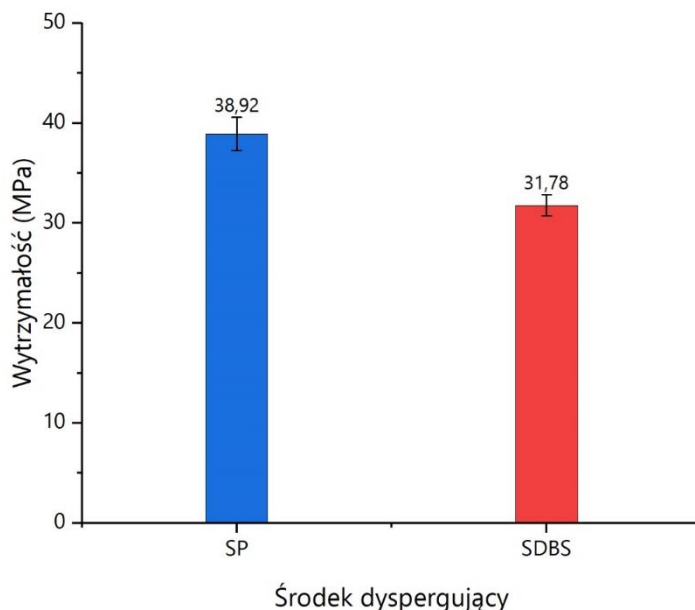
Próbki wykonano zgodnie z wytycznymi normy PN-EN 196-1 [N1] wykorzystując 450g cementu CEM I 42,5R, 1350g piasku normowego, zawiesinę 0,2wt.% nanorurek węglowych wykonaną w 100g wody destylowanej z dodatkiem 4,5g superplastyfikatora na bazie naftalenu lub 1g SDBS. Czas sonikacji przyjęto jako 30min, a wskaźnik wodno-cementowy jako 0,5. Badania wytrzymałościowe przeprowadzono po 28 dniach dojrzewania próbek. Wykonano badanie trzypunktowego zginania oraz osiowego ściskania zgodnie z procedurą opisaną w normie PN-EN 196-1 [N1].

4.3.3.2. Wyniki badań

Porównanie wytrzymałości próbek pokazano na rysunku 4.10 oraz 4.11. Próbką z dyspersją w SP osiągnęła wytrzymałość wyższą o 8,35% i 18,34% odpowiednio dla zginania oraz ściskania.



Rysunek 4.10. Wytrzymałość na zginanie zapraw z dyspersją CNT w superplastyfikatorze (SP) oraz SDBS.



Rysunek 4.11. Wytrzymałość na ściskanie zapraw z dyspersją CNT w superplastyfikatorze (SP) oraz SDBS.

Wstępne wyniki badań wytrzymałościowych, które stanowiły wsparcie w wyborze właściwej metody dyspersji nanorurek węglowych, pokazują wyraźne różnice we wpływie użytych środków czynnych na zaprawę cementową. W przypadku SDBS wytrzymałość zarówno na zginanie jak i ściskanie była niższa niż zaprawy z SP, co spowodowane może być wytwarzaniem się piany zaobserwowanym podczas przygotowania zawiesiny oraz mieszania zaprawy. Mieszanka wykorzystująca zawiesinę wykonaną z użyciem superplastyfikatora wykazała wyższą wytrzymałość mechaniczną, co wskazuje na przewagę superplastyfikatora na bazie naftalenu. SDBS jako środek czyszczący wykazał gorszą kompatybilność z zaprawą cementową pomimo bardzo dobrej dyspersji wodnej nanorurek węglowych. W dalszych badaniach, spienienie zaprawy powstające przy zastosowaniu SDBS mogłoby, oprócz niższej wytrzymałości, pogorszyć również inne cechy zapraw cementowych. Superplastyfikator, jako „naturalny” składnik materiałów cementowych wykazał większą kompatybilność, a ponadto użycie go jako środka wspomagającego dyspersję eliminuje obawy związane z ewentualnymi chemicznymi interakcjami środka dyspergującego z innymi składnikami zaprawy cementowej. Pozwoli to na lepszą ocenę wpływu nanorurek węglowych na badane cechy poprzez ograniczenie jednego z czynników. Porównanie wpływu środka dyspergującego, na badane cechy może stanowić dalszy kierunek badań w przyszłości.

4.3.3.3. Podsumowanie

Biorąc pod uwagę powyższe wyniki, w kolejnych etapach przygotowywania próbek zawiesina CNT przygotowywana była w 100g wody, z dodatkiem superplastyfikatora na bazie naftalenu w proporcjach masowych 5:1 oraz z czasem sonikacji 30min.

Do dalszych badań wybrano pięć różnych zawartości nanorurek węglowych: 0,05wt.%, 0,1wt.%, 0,2wt.%, 0,5wt.% oraz 1wt.%.

4.4. Przygotowanie próbek do badań.

Zaprawy przygotowano zgodnie z procedurą opisaną w PN-EN 196-1 [N1], a zawiesinę wodną nanorurek węglowych wykonywano zgodnie z wnioskami uzyskanymi podczas badań wstępnych. Procedurę wykonania mieszanek rozpoczęto od odmierzenia 450g cementu, następnie, w razie konieczności, dodania superplastyfikatora na bazie polikarboksylanu w formie sproszkowanej (PCE SP). Składniki połączono z zawiesiną nanorurek węglowych oraz wodą i rozpoczęto automatyczny proces mieszania. Ilość wody użytej do wykonania zawiesiny została wliczona do całkowitej ilości wody przy ustalaniu wskaźnika wodno-cementowego, a sama zawiesina dodawana była równocześnie z pozostałą wodą zarobową. Proces mieszania

rozpoczynał się od mieszania zaczynu cementowego przez 30s na wolnych obrotach (140/62 obr./min) po czym w sposób równomierny dozowany jest piasek normowy (1350g) przez kolejne 30s. Następnie mieszanie kontynuowane jest na wysokich obrotach (285/125 obr./min) przez kolejne 30s po czym następuje 90s przerwy, podczas której zgarnia się zaprawę ze ścianek misy do jej środka. Ostatni etap mieszania to ponownie wysokie obroty przez 60s. Podczas przygotowywania próbek użyto mieszarki z automatyczną kontrolą procesu mieszania. Po zakończeniu mieszania świeżą zaprawę poddano badaniom lub bezzwłocznie zaformowano w zależności od przeprowadzanego badania. Rodzaj, ilość oraz kształt użytych próbek był uzależniony od wymagań konkretnego rodzaju badań i został opisany wraz z uzasadnieniem, w każdym z następnych rozdziałów.

4.5. Wpływ nanomateriału na konsystencję i właściwości reologiczne świeżej zaprawy

4.5.1. Założenia i metoda badań (Rozpływ)

Właściwości reologiczne zapraw określono zarówno w kontekście zachowania się świeżej mieszanki jak i jej konsystencji oraz urabialności. Badania świeżej mieszanki wykonano uproszczoną metodą stolika rozptywu oraz przy użyciu reometru, celem dokładniejszego określenia wpływu nanomateriału na konsystencję świeżej zaprawy. Biorąc pod uwagę właściwości hydrofobowe nanorurek węglowych oraz zdolność do wiązania wody w strukturach aglomeratów, uzasadnionym jest zbadanie wpływu ich dodatku na właściwości reologiczne świeżej zaprawy.

W pierwszym etapie badań wykorzystano metodę stolika rozptywu zgodną z normą PN-EN 1015-3:200/A2:2007E [N2]. Metoda ta wykorzystuje ścięty stożek stalowy o wysokości $60 \pm 0,5\text{mm}$ i średnicach $100 \pm 0,5\text{mm}$ oraz $70 \pm 0,5\text{mm}$. Stożek umieszcza się centralnie na stoliku rozptywowym, a wewnątrz układa się badaną zaprawę w dwóch warstwach, zagęszczając każdą z warstw dziesięcioma uderzeniami ubijaka. Następnie stożek zostaje uniesiony i następuje seria piętnastu jednostajnych, swobodnych wstrząsów stolika o częstotliwości około jednego uderzenia na sekundę. W przypadku zapraw o dużej płynności dopuszcza się również pomiar rozptywu swobodnego. Stanowisko wykorzystane podczas badania przedstawia rysunek 4.12.



Rysunek 4.12. Stanowisko do badania konsystencji metodą stolika rozptywu

Miarą konsystencji w tej metodzie jest średnia arytmetyczna ortogonalnych pomiarów rozptywu zaprawy. Jest to metoda przybliżona, pozwalająca oszacować konsystencję zaprawy i skontrolować poprawność składu pod kątem koniecznych modyfikacji.

4.5.2. Wyniki badań (Rozpływ)

Wstępne próby dla próbek o normowych proporcjach składników oraz wskaźniku wodno-cementowym wynoszącym 0,5 wykazały konieczność zastosowania superplastyfikatora w celu poprawy konsystencji zapraw

z dodatkiem nanomateriału. W porównaniu z referencyjną zaprawą cementową, rozptyw mieszanek z CNT był znacząco mniejszy, a w niektórych przypadkach wręcz nie następował. W przypadku zapraw z wysoką zawartością CNT dodatek silnie hydrofobowego materiału jakim są nanorurki węglowe spowodował uwięzienie wody zarobowej pomiędzy aglomeratami. Jak pokazano na rysunku 4.13 na powierzchni zbrylonej zaprawy pojawiły się połyskujące obszary wskazujące na obecność uwięzionej wody, która nie mogła zapewnić dostatecznego zwilżenia ziaren cementu i kruszywa, a w konsekwencji płynności mieszanki. Tego typu wyniki pozwalają wnioskować, iż superplastyfikator użyty w celu poprawy dyspersji nanorurek węglowych zostaje w dużej mierze zaabsorbowany przez nanomateriał i w niezauważalnym stopniu wpływa na konsystencję mieszanki.



Rysunek 4.13. Przykład zaprawy o konsystencji niezdadnej do dalszych badań. Zawartość CNT 1wt.%

W celu poprawy konsystencji świeżej zaprawy zdecydowano o zmianie składu i dodaniu superplastyfikatora na bazie polikarboksylanu (PCE SP), który dozowany jest w formie sproszkowanej bezpośrednio do cementu. Do próbek o normowych proporcjach składników dodano zmienną ilość superplastyfikatora zgodnie z tabelą 4.5.

Tabela 4.5. Składy zapraw użytych w badaniach wraz z dobraną dawką superplastyfikatora.

Próbka	CNT [wt.%]	w/c	Cement [g]	Woda [g]	Piasek normowy [g]	SP [g]	Superplastyfikator w zawiesinie [g]	Średni rozptyw [cm]
CNT 0	0	0,5	450,0	225,0	1350,0	0	0	17,60
CNT 0,05	0,05					0,5	1,125	18,60
CNT 0,1	0,1					0,7	2,25	18,50
CNT 0,2	0,2					1,0	4,5	18,30
CNT 0,5	0,5					5,0	11,25	15,30
CNT 1,0	1,0					10,0	22,50	brak

Założono dozowanie zgodne z wytycznymi. Zgodnie z rekomendacją producenta dawka zalecana powinna wynosić pomiędzy 0,05% a 1% masy cementu, czyli pomiędzy 0,225g a 4,5g dla zaprawy normowej wg. PN-EN 196-1 [N1]. Dawkę w tym zakresie, przy zachowaniu dobrej konsystencji z powodzeniem zastosowano dla wszystkich próbek poza mieszanką zawierającą 0,5wt.% i 1wt.% CNT (tabela 4.5.). Dawka niezbędna do upłynnienia zaprawy z 0,5wt.% CNT wyniosła 5g PCE SP i nie wpłynęła znacząco na czas wiązania, zatem dopuszczono jej użycie w dalszych badaniach. W przypadku zaprawy z 1wt.% CNT nawet dodanie ilości

superplastyfikatora dwukrotnie przewyższającej zalecenia producenta (10g) nie wpłynęło na poprawę urabialności zaprawy. Ponadto, dodatek ten spowodował wydłużenie czasu wiązania zaprawy do tego stopnia, że nie było możliwe rozformowanie próbek po 24h ani 48h dojrzewania.

Jako punkty referencyjne przy doborze zawartości superplastyfikatora dla pozostałych mieszanek przyjęto rozplływ próbki referencyjnej. Dla zaprawy z 0,5wt.% CNT zawartość superplastyfikatora wynikała z możliwości upłynnienia zaprawy z do konsystencji, która umożliwi późniejsze badanie w reometrze. Problem możliwości przeprowadzenia pomiaru w reometrze nie wystąpił w zaprawach o mniejszej zawartości CNT, zatem ich rozplływ dobierano względem zaprawy referencyjnej.

W celu uzupełnienia rozważań, dla próbki z 1wt.% CNT przeprowadzono dodatkowe badania wpływu zmiany wskaźnika wodno-cementowego na konsystencję. Jako że wzrost w/c powoduje zwiększenie porowatości materiałów cementowych, zbadano wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach zgodnie z zapisami normy PN-EN 196-1 [N1]. Wyniki dla czterech różnych w/c zestawiono w tabeli 4.6. Jak wskazują wyniki, dla wyższych wartości w/c możliwe jest uzyskanie rozplwyu zaprawy z wysoką zawartością CNT, przy dawce superplastyfikatora mieszczącej się w założonych granicach. Jednocześnie następuje spadek wytrzymałości spowodowany zwiększoną ilością wody był jednakże zauważalny i wynosił kolejno 7%, 24% i 25% względem próbki z w/c równym 0,5. Ponadto, niewłaściwe byłoby porównywanie wyników dalszych badań pozostałych zapraw, w których zwiększenie wskaźnika w/c nie było konieczne, z wynikami zaprawy z 1wt.% CNT i zwiększonym wskaźniku w/c. Zastosowana ilość superplastyfikatora w zaprawie z w/c równym 0,5 i w konsekwencji znaczne wydłużenie czasu wiązania również nie pozwala na praktyczne zastosowanie takiej mieszanki. Z uwagi na aspekt praktyczny dalszych badań zrezygnowano z próbki o proporcjach normowych i zawartości 1wt.% CNT.

Tabela 4.6. Wyniki badań uzupełniających zapraw z 1wt.% CNT i o różnym wskaźniku wodno-cementowym

Próbka	w/c	SP [g]	Średni Rozplływ [cm]	Średnia wytrzymałość na ściskanie [MPa]
CNT 1,0_0,5	0,5	10	Brak	31,20
CNT 1,0_0,6	0,6	6	13,25	29,05
CNT 1,0_0,65	0,65	1	15,80	23,78
CNT 1,0_0,7	0,7	0	17,10	23,25

Wprowadzono kolejną serię próbek o takiej samej zawartości względnej CNT, ale stosunku masowym cementu do piasku równym 1:2 w miejsce normowej proporcji 1:3, zgodnie z tabelą 4.7.

Tabela 4.7. Skład zapraw o zwiększonej ilości cementu.

Próbka	CNT [wt.%]	w/c	Cement [g]	Woda [g]	Piasek normowy [g]	SP [g]	Superplastyfikator w zawieszynie [g]
2C CNT 0	0	0,5	675,0	337,5	1350,0	0	0
2C CNT 0,05	0,05						1,69
2C CNT 0,1	0,1						3,38
2C CNT 0,2	0,2						6,75
2C CNT 0,5	0,5						16,88
2C CNT 1,0	1,0						33,75

Zwiększenie ilości cementu w stosunku do kruszywa drobnego wywołuje efekt smarny, większa ilość zaczynu cementowego dostaje się pomiędzy ziarna kruszywa i umożliwia ich wzajemny ruch. Wpływ tego zabiegu na konsystencję zaprawy był wyraźnie widoczny i pozwolił na poprawę rozplwyu zapraw z CNT bez konieczności dodawania superplastyfikatora dla wszystkich badanych mieszanek. Zaobserwowano znaczne zwiększenie płynności zapraw o wysokiej zawartości CNT na poziomie 0,5wt.% oraz 1wt.% przy czym dla 1wt.% nastąpiło rozsegregowanie składników zaprawy. Możliwym wyjaśnieniem tego zjawiska jest konieczność użycia bardzo wysokiej dawki superplastyfikatora w zawieszynie co spowodowało przesylenie wodnego roztworu

i udostępnienie nadmiarowej dawki superplastyfikatora dla reakcji z zaczynem cementowym. W celu sprawdzenia powyższej teorii wykonano pomiar rozpuszczalności superplastyfikatora na bazie naftalenu w wodzie destylowanej. Użyto metody miareczkowania polegającej na stopniowym dodawaniu odmierzonych dawek substancji i obserwacji jej rozpuszczalności w wodzie. Dodając w pierwszym etapie dawki równe 1% wody, a następnie 10% wody nie zaobserwowano zmian w rozpuszczalności superplastyfikatora na bazie naftalenu użytego do wykonania zawieszin aż do stosunku 1:1. Po osiągnięciu tego poziomu bez zmian w rozpuszczalności superplastyfikatora, uznano, że rozpuszczalność substancji jest znacznie wyższa niż ilość użyta w zawieszinach. W związku z tym wykluczono możliwość przesylenia roztworu superplastyfikatorem i jako prawdopodobne tłumaczenie dużego rozptyłu zapraw o wysokiej zawartości CNT uznano niewystarczającą absorpcję superplastyfikatora na powierzchni nanorurek węglowych. W celu sprawdzenia innych czynników, wykonano dla próbek 2C CNT 0,5 oraz 2C CNT 1,0 zawieszinę w 200g wody w miejsce początkowych 100g. Taka modyfikacja składu zawiesziny przyniosła pozytywne skutki i zapobiegła segregacji zapraw wykonanych przy jej użyciu.

Pozostałe zaprawy ze zwiększoną ilością cementu uzyskały rozptyw na poziomie zbliżonym do zaprawy referencyjnej. Może to oznaczać, że w przypadku zastosowania proporcji cement-kruszywo 1:2 nanorurki węglowe mają niewielki wpływ na konsystencję zaprawy lub efekt smarny powstający w tych zaprawach jest niezależny od wpływu nanorurek węglowych. Dla zapraw ze zwiększoną ilością cementu uzyskano znacznie większą płynność względem proporcji normowych, zatem uzasadnionym mogłoby być obniżenie w tych mieszankach wskaźnika wodno-cementowego. W badaniach nie zdecydowano się na różnicowanie wskaźnika w/c z uwagi na możliwość bezpośredniego i przejrzystego porównania wyników zapraw o takim samym w/c. Wniosek ten nie jest zatem częścią rozważań pracy, stanowić może jednak kierunek dalszych badań w przyszłości.

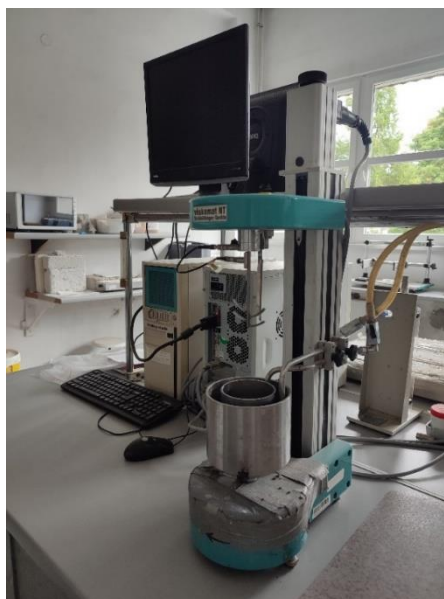
Oznaczenia wykonano po 5 min oraz 30 min od zmieszania składników zaprawy w celu późniejszej korelacji z wynikami uzyskanymi w reometrze. Finalne zestawienie wyników rozptywu oraz doboru składu mieszanki dla próbek ze zwiększoną zawartością cementu oraz o proporcjach normowych podsumowuje tabela 4.8. Dla zaprawy CNT 0,5 dozowanie superplastyfikatora jest kompromisem wynikającym z możliwości przeprowadzenia w drugim etapie badania w reometrze bez używania nadmiernej dawki superplastyfikatora, stąd jej rozptyw wyraźnie odbiega od pozostałych zapraw o proporcjach normowych i został dobrany z warunku upłynnienia zaprawy, a nie dopasowania rozptywu do mieszanki referencyjnej.

Tabela 4.8. Wyniki oznaczenia konsystencji zapraw metodą stolika rozptywu.

Próbka	CNT [wt.%]	w/c	SP [g]	Średni Roz- pływ po 5 min [cm]	Średni Roz- pływ po 30 min [cm]	
CNT 0	0	0,5	0	17,60	16,90	
CNT 0,05	0,05		0,5	18,60	16,90	
CNT 0,1	0,1		0,7	18,50	16,50	
CNT 0,2	0,2		1,0	18,30	19,30	
CNT 0,5	0,5		5,0	15,30	15,30	
2C CNT 0	0		0	20,70	20,20	
2C CNT 0,05	0,05			21,10	19,20	
2C CNT 0,1	0,1			20,20	18,70	
2C CNT 0,2	0,2			22,10	20,00	
2C CNT 0,5	0,5			23,55	22,85	
2C CNT 1,0	1,0			23,60	21,60	

4.5.3. Założenia i metoda badań (Reometr)

Po dokonaniu wstępnych oznaczeń konsystencji, w celu dokładniejszego wyznaczenia wpływu nanorurek węglowych na właściwości reologiczne świeżej mieszanki, wykonano badania przy użyciu reometru Viskomat NT przedstawionego na rysunku 4.14. W pomiarach oznaczono parametry reologiczne odpowiadające granicy płynięcia i lepkości plastycznej zaprawy. Zmierzone parametry stanowią przedstawienie w jednostkach umownych. Metodologia pomiaru zakłada wyznaczenie momentu obrotowego na nieruchomej sondzie zanurzonej w obracającym się naczyniu z zaprawą. Naczynie obraca się z rosnącą prędkością od 10 do 80 obrotów na minutę po czym zwalnia. Pomiaru dokonano po 5 min i 30 min od zmieszania składników zaprawy. Podczas badania jak i w czasie pomiędzy pomiarami temperatura zaprawy utrzymywana była w zakresie $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ a czas pomiaru wynosił ok. 5min.



Rysunek 4.14. Reometr Viskomat NT

Wynikiem badania są moment obrotowy M [$\text{N} \cdot \text{mm}$] oraz prędkość obrotowa N [$1/\text{s}$] tworzące krzywą płynięcia materiału. Parametry te po podstawieniu do równania 4.2 pozwalają, poprzez dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów prostej do wyników badania, na obliczenie umownych parametrów reologicznych g [$\text{N} \cdot \text{mm}$] oraz h [$\text{N} \cdot \text{mm} \cdot \text{s}$], które odpowiadają kolejno parametrowi granicy płynięcia oraz parametrowi lepkości plastycznej zaprawy. Parametry określono na opadającej części krzywej płynięcia.

$$M = g + h * N \quad (4.2)$$

gdzie:

- M – moment obrotowy,
- g – parametr granicy płynięcia,
- h – parametr lepkości plastycznej,
- N – prędkość obrotowa

Równanie 4.2 stanowi podejście do modelu reologicznego Bingham'a wykorzystujące umowne parametry reologiczne g i h . Takie przedstawienie wyników stosuje się, gdy nie jest znana stała reometru wyznaczana w procesie kalibracji na materiale o znanej lepkości. Model Bingham'a stosowany do opisu reologii materiałów lepko-plastycznych w podstawowej formie opisywany jest równaniem 4.3:

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl} * \gamma \quad (4.3)$$

gdzie:

τ – napężenie styczne ścinania,

τ_0 – granica płynięcia,

η_{pl} – lepkość plastyczna,

γ – prędkość ścinania

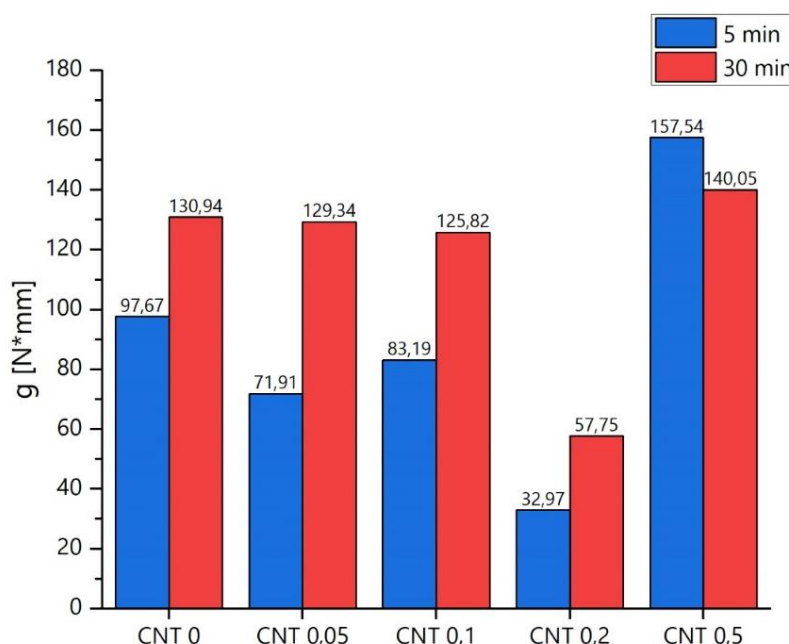
Zachowanie świeżej zaprawy cementowej jako materiału lepko-plastycznego może zostać opisane modelem Bingham z wystarczającą dokładnością. Granica płynięcia i odpowiadający jej parametr uzyskany z badania określa minimalną wartość napężenia stycznego, przy której nastąpi płynięcie materiału lepko-plastycznego. Z kolei lepkość plastyczna opisuje sam proces płynięcia materiału po przekroczeniu granicy płynięcia. Kombinacja obu tych parametrów może stanowić opis zachowania świeżej zaprawy cementowej, opisywać jej urabialność i płynność w sposób bardziej dokładny niż metody oparte o pomiar rozplwywu. Uzyskane wyniki z podziałem na serie próbek przedstawiono graficznie na rysunkach 4.15-4.18.

4.5.4. Wyniki badań (Reometr)

Parametr granicy płynięcia skorelowany jest z minimalnym napężeniem stycznym potrzebnym do zainicjowania płynięcia materiału lepko-plastycznego. W niemal wszystkich próbkach zaobserwowano jego wzrost w pomiarze wykonanym po 30min od zmieszania zaprawy. Wynika on z rozpoczęcia procesu wiązania zaprawy co skutkuje stopniowym zwiększaniem się jej sztywności.

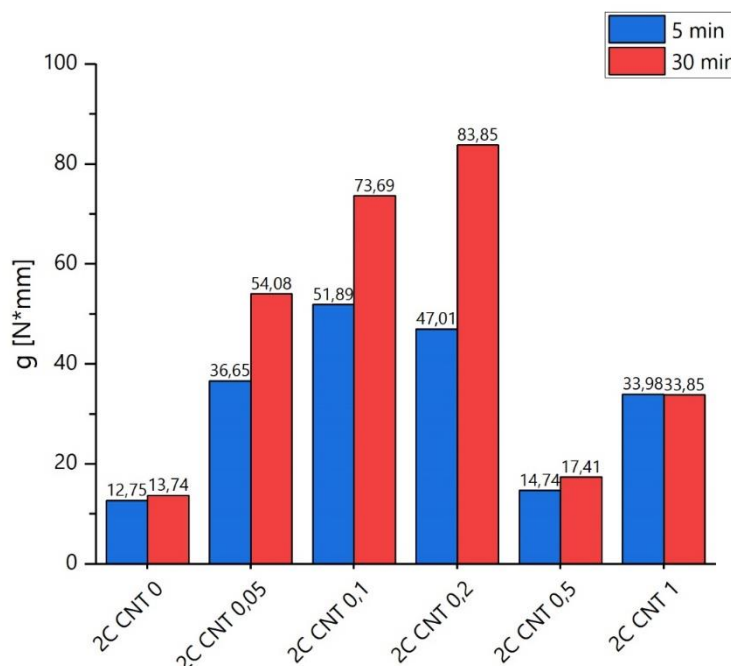
Dla próbek o proporcjach normowych wartość parametru granicy płynięcia wzrosła średnio o 60,43% przy czym najwyższy wzrost nastąpił dla próbki CNT 0,2 i wyniósł 125,87%. Jedynie dla próbki CNT 0,5 nastąpił spadek parametru granicy płynięcia o 11,10%. Spadek ten może być spowodowany wysoką ilością superplastyfikatora użytą w zaprawie, który ujawnił swoje działanie po dłuższym czasie. W badaniu po upływie 5 min od zmieszania składników widoczny jest trend spadkowy parametru granicy płynięcia dla mieszanek do CNT 0,2 włącznie. Poza relatywnie niewielkim wzrostem dla CNT 0,1, która przełamuje trend spadkowy, parametr granicy płynięcia spada wraz ze wzrostem zawartości nanorurek. Możliwe jest, że we wczesnej fazie silniej ujawnia się działanie dodanego superplastyfikatora, którego dawka była coraz większa, a adsorpcja wody przez nanorurki następuje wolniej. W przypadku mieszanki CNT 0,5 parametr granicy płynięcia jest istotnie wyższy od pozostałych dawek. Sugerować to może, że dla wysokiej zawartości nanorurek węglowych, prawdopodobnie w zakresie między 0,2wt.% a 0,5wt.% ich wpływ na pogorszenie płynności zaprawy jest silniejszy niż upłynniające działanie superplastyfikatora. Możliwe, że mniejsze zawartości CNT w mniejszym stopniu adsorbują wodę z mieszanki przez co działanie superplastyfikatora jest silniejsze, a efekt ten występuje do osiągnięcia pewnej zawartości granicznej.

W badaniu po 30 min, wyniki dla zapraw CNT 0,05, CNT 0,1 oraz CNT 0,5 były zbliżone do zaprawy referencyjnej. Jako że konsystencję zapraw dobierano pod kątem zbliżenia ich rozplwywu do próbki referencyjnej, taki wynik był spodziewany. W przypadku zaprawy CNT 0,5 uzyskano wartość wyższą o około 7% od próbki referencyjnej co również można uznać za poprawny wynik doboru składu zaprawy biorąc pod uwagę wyraźnie gorszą płynność uzyskaną na stoliku rozplwywu. W przypadku mieszanki CNT 0,2 ponownie uzyskano znacznie niższą wartość parametru granicy płynięcia w stosunku do pozostałych zapraw, średnio o 55%. Możliwe, że dla tej dawki proces adsorpcji superplastyfikatora na powierzchni nanorurek nie wystąpił lub wystąpił w dużo mniejszym stopniu niż w pozostałych mieszkach, co przełożyło się na dużo niższą wartość parametru granicy płynięcia.



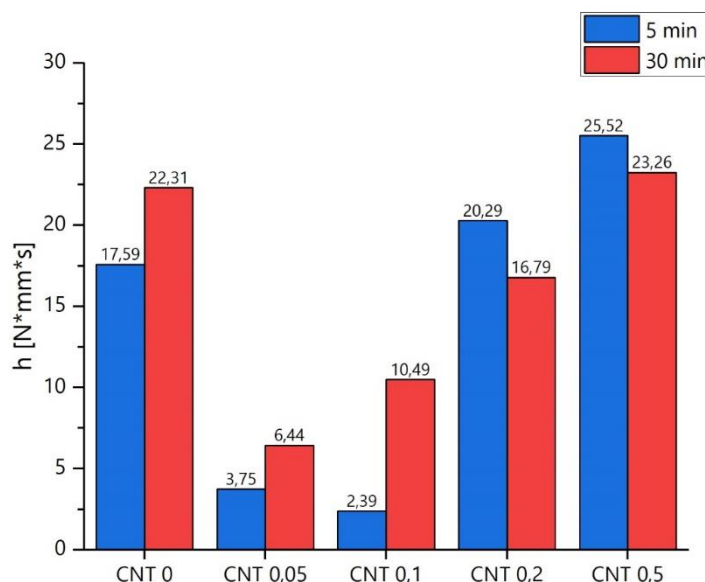
Rysunek 4.15. Parametr granicy płynięcia dla próbek o normowym stosunku piasek-cement

W przypadku próbek o zwiększonej ilości cementu, wzrost parametru granicy płynięcia w czasie był wyraźnie niższy i wyniósł średnio 29,97%. Wzrost nastąpił w niemal każdym przypadku, największy dla mieszanki 2C CNT 0,2 o 78,37%, a najmniejszy dla 2C CNT 0 o 7,79%. Wartość uzyskana dla mieszanki 2C CNT 1,0 była identyczna w obu pomiarach. W serii próbek 2C nie zastosowano superplastyfikatora, zatem wpływ na zmianę parametru granicy płynięcia wynika głównie z dodatku nanorurek węglowych, aczkolwiek nie można również wykluczyć działania superplastyfikatora użytego do przygotowania wodnej dyspersji. W pomiarach po 5 min od zmieszania składników widać wyraźny trend wzrostowy, zaburzony w niewielkim stopniu przez próbkę 2C CNT 0,2. Wartość parametru granicy płynięcia powyżej tej zawartości CNT gwałtownie spada po czym dla próbek 2C CNT 0,5 oraz 2C CNT 1,0 ponownie zaczyna rosnąć. Podobnie jak w przypadku próbek serii o proporcjach normowych składników, również w serii 2C dostrzec można, że zachowanie się zapraw z dodatkiem nanorurek węglowych ulega istotnej zmianie dla zawartości z przedziału 0,2wt.% i 0,5wt.%. Tendencja ta jest jeszcze bardziej widoczna dla pomiaru po 30 min od zmieszania składników. W tym wypadku nie ma zaburzeń w liniowym wzroście parametru granicy płynięcia oraz widoczny jest duży spadek pomiędzy 2C CNT 0,2 i 2C CNT 0,5. Porównując wartości uzyskane dla zapraw z dodatkiem CNT do zaprawy referencyjnej, widać znaczną różnicę już od poziomu 0,05wt.% wynoszącą kolejno 187% dla pomiaru po 5 min i 293% po 30 min od zmieszania składników. Zaprawa 2C CNT 0,5 ma niemal identyczną płynność co zaprawa referencyjna, zatem można wnioskować, że wspomniana wcześniej graniczna zawartość CNT po której zmienia się zachowanie zaprawy jest bliska 0,5wt.%.



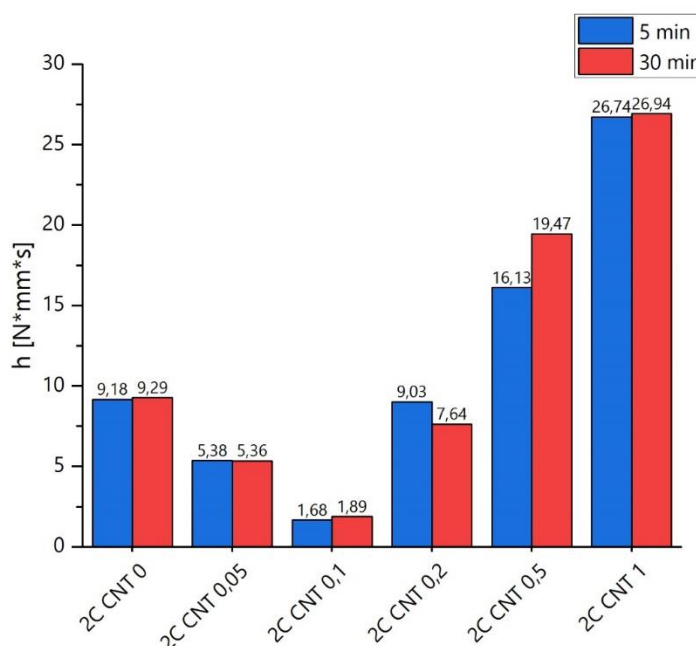
Rysunek 4.16. Parametr granicy płynięcia dla próbek o zmienionym stosunku piasek-cement

Wartość parametru lepkości plastycznej dla zapraw o normowym stosunku składników wykazała podobną zmienność co parametr granicy płynięcia. Dla wszystkich próbek poza CNT 0,2 oraz CNT 0,5 nastąpił wzrost o średnio 93,36% przy czym najwyższy dla CNT 0,1 aż o 355,90%. Wartość parametru lepkości plastycznej dla CNT 0,2 i CNT 0,5 spadła o odpowiednio 17,24% i 8,88%. Niskie wartości bezwzględne parametru lepkości plastycznej, wyraźnie niższe od zaprawy referencyjnej, dla zapraw CNT 0,05 i CNT 0,1 mogą się wiązać z wysokimi parametrami granicy płynięcia dla obu zapraw. Możliwym jest, że z uwagi na mniejszą płynność zapraw, podczas badania skłębily się one wokół sondy i uzyskany pomiar parametru lepkości plastycznej wynikał z tarcia skleionej zaprawy o ściany naczynia, a nie z płynięcia materiału. Ponadto, spadek parametru lepkości plastycznej w zaprawach CNT 0,2 i CNT 0,5 może być spowodowany działaniem superplastyfikatora, którego dawka w obu mieszankach jest największa spośród badanych zapraw. W przypadku zaprawy CNT 0,2 przy relatywnie niskiej wartości parametru granicy płynięcia uzyskano wartości parametru lepkości plastycznej na porównywalnym poziomie, jak w zaprawach CNT 0 oraz CNT 0,5. Oznacza to, że w zaprawie CNT 0,2 wartość naprężenia stycznego potrzebna do zainicjowania płynięcia jest relatywnie niska, jednak po jej przekroczeniu do utrzymania płynięcia zaprawy potrzebne jest przyłożenie większej siły ścinającej. Zachowanie tego typu jest charakterystyczne dla materiałów tiksotropowych, które po przyłożeniu sił ścinających zmieniają swoją płynność. Możliwym jest, że w przypadku badanej zaprawy wystąpiło tego rodzaju stężenie tiksotropowe. Wartości parametru lepkości plastycznej dla pomiaru po 5 min wykazują nieznaczną tendencję wzrostową wraz ze wzrostem zawartości nanorurek węglowych. Zaobserwować można niemal liniowy wzrost dla wszystkich próbek z nanorurkami dla obu czasów badania. Wzrost ten jest jednak wyraźnie wolniejszy niż w przypadku parametru granicy płynięcia. W pomiarze po 30 min tendencję wzrostową widać już we wszystkich zaprawach z dodatkiem nanorurek. Wartość parametru lepkości plastycznej względem referencji była niższa dla wszystkich zapraw poza CNT 0,5, dla której była ona nieznacznie tylko wyższa. Wartości parametru lepkości plastycznej są dla każdej dawki CNT na poziomie zbliżonym lub niższym niż dla zaprawy referencyjnej co oznacza, że mimo negatywnego wpływu nanorurek węglowych na płynność zaprawy, udało się, poprzez dodatek superplastyfikatora, osiągnąć porównywalną lub nawet wyższą płynność niż zaprawy referencyjnej.



Rysunek 4.17. Parametr lepkości plastycznej dla próbek o normowym stosunku piasek-cement

W przypadku próbek serii 2C parametr lepkości plastycznej wykazał niewielką zmienność w czasie, średnio o 5,62% co może wynikać z braku dodatku PCE SP w mieszankach tej serii. Wzrost nastąpił we wszystkich mieszankach poza 2C CNT 0,2. Wszystkie zaprawy poza 2C CNT 0,5 oraz 2C CNT 1 wykazały niższą wartość parametru lepkości plastycznej niż zaprawa referencyjna, przy czym dla 2C CNT 0,2 wartość ta była zbliżona. Ponownie, w przypadku mieszanek 2C CNT 0,05 i 2C CNT 0,1 wartość bezwzględna parametru lepkości plastycznej jest bardzo niska w porównaniu z pozostałymi zaprawami, podczas, gdy wartość parametru granicy płynięcia była wysoka. Zakłada się, że w przypadku tych mieszanek, mniejsze i lepiej zdyspergowane nanorurki węglowe nie utrudniają płynięcia zaprawy po zainicjowaniu. Najbardziej płynne z mieszanek, 2C CNT 0,5 oraz 2C CNT 1 wykazały najwyższe wartości parametru lepkości plastycznej przy relatywnie niskiej wartości parametru granicy płynięcia. Przyjęto tezę, że podobnie jak w przypadku próbki CNT 0,2 wystąpiło stężenie tiksotropowe, czyli wyraźna zmiana płynności pod wpływem przyłożonego naprężenia. Ponadto, ponownie nastąpiła wyraźna zmiana zachowania się zapraw po przekroczeniu zawartości nanorurek 0,2wt.%. Nastąpił wyraźny skok wartości parametru lepkości plastycznej, co może sugerować pewną graniczną zawartość w zakresie 0,2wt.% do 0,5wt.%, przy której następuje wyraźna zmiana zachowania się reologicznego zaprawy.



Rysunek 4.18. Parametr lepkości plastycznej dla próbek o zmienionym stosunku piasek-cement

Parametr granicy płynięcia można porównać w kontekście płynności zapraw z rozplywem uzyskanym podczas badania stolikiem rozplywu porównując wyniki uzyskane po 5 min oraz 30 min od zmieszania składników zaprawy. W przypadku zapraw o normowych proporcjach składników uzyskano dobrą zbieżność wyników w obu metodach pomiaru płynności zaprawy. W mieszankach CNT 0, CNT 0,05; CNT 0,1 zaobserwowano podobne spadki płynności w obu metodach. Zaprawa CNT 0,2 w obu metodach wykazała najwyższą płynność, która utrzymała się po upływie 30 min. Zaprawa CNT 0,5 w badaniu stolikiem rozplywu nie wykazała zmian w płynności, podczas gdy w badaniu reometrem zaobserwowano niewielki spadek parametru granicy płynięcia. Można zatem wyciągnąć wniosek, że metoda badania płynności zapraw przy użyciu stolika rozplywu dla zapraw z dodatkiem CNT daje wiarygodne wyniki pozwalające na dostosowanie i modyfikowanie składu zaprawy i dawki superplastyfikatora dla uzyskania zakładanej płynności.

Porównanie wyników dla zapraw serii 2C nie wykazuje tak dobrej zgodności. Pomiaru wykonane stolikiem rozplywu sugerowały bardzo zbliżoną płynność zapraw z CNT w stosunku do zaprawy referencyjnej, jednak pomiary reometrem wykazały znaczne pogorszenie płynności w przypadku dodatku 0,05wt.%, 0,1wt.% oraz 0,2wt.% nanorurek węglowych. Z kolei zaprawa 2C CNT 0,5 wykazała wyższą płynność w badaniu na stoliku rozplywu, podczas gdy w pomiarze reometrem była ona niemal identyczna jak referencji. Zaprawa 2C CNT 1,0 w pomiarze rozplywu była bardziej płynna niż zaprawa referencyjna jednak pomiar parametru granicy płynięcia wykazał niższą płynność niż 2C CNT 0. Z uwagi na fakt, że opisane zmiany w płynności zapraw z serii 2C nie ujawniły się podczas badania stolikiem rozplywu, można wywnioskować, że dla zapraw o dużej płynności i wykazujących cechy mieszanek samozagęszczalnych, nie jest to wystarczająco dokładna metoda porównywania zachowania reologicznego zapraw.

Porównując wyniki oznaczeń właściwości reologicznych dla założonych grup próbek, wyraźnie widać dużo większą płynność mieszanek z grupy 2C. Wpływ dodania większej ilości cementu, zabieg zwykle spotykany w mieszankach samozagęszczalnych, był bardzo wyraźnie widoczny. Zaprawy z serii 2C wykazały w pomiarach reometrem wielokrotnie niższą wartość parametru granicy płynięcia. Zaprawa o zawartości 0,2wt.% CNT wykazała najbardziej anomalny wynik, gdzie próbka serii 2C wykazała o 70% wyższą wartość parametru granicy płynięcia. W przypadku parametru lepkości plastycznej, poza wspomnianym w poprzedniej części analizy anomalnymi wynikami, mieszanki serii 2C wykazały w każdym przypadku niższą wartość parametru lepkości plastycznej co przekłada się na lepszą urabialność tych mieszanek.

4.5.5. Podsumowanie

Analizując wpływ dodatku nanorurek węglowych na właściwości reologiczne świeżej zaprawy należy zwrócić uwagę na główną różnicę między seriami próbek. W serii o proporcjach normowych użyto superplastyfikatora w celu zniwelowania wpływu nanorurek węglowych na konsystencję mieszanki. Wstępne próby jednoznacznie wskazały na pogorszenie płynności zapraw z dodatkiem CNT co skutkowało koniecznością zastosowania superplastyfikatora w celu ich upłynnienia. Dobrane dawki, z punktu widzenia urabialności i płynności zapraw można uznać za poprawne co potwierdziły pomiary w reometrze. Wynik uzyskany dla zaprawy CNT 0,2 mógł być skutkiem równoczesnego działania superplastyfikatora oraz CNT i podczas doboru dawkowania przy użyciu stolika rozplywu nie wskazywał na zbyt duże odstępstwo od założonych parametrów.

Możliwe jest zatem zniwelowanie negatywnego wpływu nanorurek węglowych na konsystencję zaprawy o proporcjach normowych, nawet dla wysokich zawartości CNT, używając rozsądnej z praktycznego punktu widzenia dawki superplastyfikatora. Urabialność, określana w badaniu przez parametr lepkości utrzymała się na poziomie zbliżonym do referencji dla wszystkich próbek poza CNT 0,5, gdzie była ona nieznacznie gorsza względem próbki referencyjnej.

W przypadku serii próbek o proporcjach normowych nie można wykluczyć współdziałania kilku czynników, które sumarycznie wpływają na płynność zapraw. Możliwe jest, że dobrane dawki superplastyfikatora w różny sposób reagowały w obecności nanorurek węglowych. Skuteczność superplastyfikatora zależy w dużej mierze od stopnia adsorpcji na ziarnach cementu, która mogła być zaburzona przez nanorurki węglowe i ich bardzo dużą powierzchnię własną. Poza wpływem nanorurek węglowych, który uwidoczni się poprzez konieczność dodawania coraz większych dawek superplastyfikatora, możliwym jest, że adsorpcja wody przez CNT i pozytywne działanie superplastyfikatora oddziałują na siebie wzajemnie. Dla niższych zawartości CNT, adsorpcja superplastyfikatora na powierzchni nanorurek jest niewielka, a równowaga zachowania, dla wyższych, następuje dominacja negatywnego wpływu nanorurek, a dla zawartości będącej prawdopodobnie pomiędzy 0,1wt.% a 0,2wt.% przeważa działanie superplastyfikatora. Wyróżniający się wynik dla mieszanki CNT 0,2

sugerować może złożone działanie czynników związanych z adsorpcją wody oraz PCE SP co oprócz użytej dawki nanorurek węglowych może być związane z jakością ich dyspersji.

Wpływ samych nanorurek węglowych może być lepiej obserwowany w serii 2C. Z uwagi na zapewnienie płynności poprzez zmianę stosunku składników bez użycia superplastyfikatora, zmiany w zachowaniu reologicznym świeżych mieszanek można przypisać głównie udziałowi nanorurek węglowych lub ich wodnej zawiesiny. Wpływ ten jest wyraźnie widoczny, zwłaszcza w badaniu reometrem po 30 min od zmieszania składników. Wraz ze wzrostem zawartości CNT wzrastał parametr granicy płynięcia, aż do zawartości 0,2wt.%. Dla dużych zawartości CNT równych 0,5wt.% oraz 1,0wt.% następował gwałtowny spadek parametru granicy płynięcia. Zjawisko to najprawdopodobniej wywołane jest przez aglomerację dużych dawek CNT, które w formie zaglomerowanej mają mniejszą powierzchnię całkowitą w porównaniu z rozdzielonymi i dobrze zdyspergowanymi nanorurkami węglowymi. Splątane ze sobą nanorurki węglowe pozostają w fizycznym kontakcie ze sobą co sprawia, że prezentują mniejszą powierzchnię właściwą niż wynikałoby to z sumy powierzchni indywidualnych nanorurek. W związku z tym następuje mniejsza adsorpcja wody i uwolnienie większej jej ilości dla zapewnienia płynności zaprawy. Kolejnym czynnikiem może być duża ilość superplastyfikatora użyta do dyspersji największych dawek CNT, która nie została w pełni wykorzystana do dyspersji wodnej i została uwolniona z zawiesiny. W przypadku próbek z mniejszą zawartością CNT, możliwa była ich lepsza dyspersja, co sprawiło, że większa powierzchnia indywidualnych nanorurek weszła w kontakt z wodą i zaadsorbowała ją. Biorąc pod uwagę, że badane nanorurki mają powierzchnię właściwą 250-300 m²/g różnice w ilości zaadsorbowanej wody przez dobrze i źle zdyspergowane nanorurki może być znacząca.

Warto zwrócić uwagę na wyraźne różnice w zachowaniu mieszanek o zawartości 0,2wt.% nanorurek w obu seriach próbek. W każdym przypadku różnice w zachowaniu reologicznym zapraw następowały po przekroczeniu tej zawartości, co pozwala wnioskować, że dla zawartości pomiędzy 0,2wt.% i 0,5wt.% następuje istotna zmiana w reologii mieszanek. Powodem takiej zmiany może być pewna krytyczna zawartość nanorurek węglowych, która zmienia balans związany z adsorpcją wody i superplastyfikatora na powierzchni nanomateriału. Ponadto, możliwy wpływ środka użytego do dyspersji wodnej nanorurek węglowych może ujawniać się w przypadku wyższych dawek, dla których dawka dyspergantów rośnie proporcjonalnie.

Reasumując, dodatek nanorurek węglowych ma negatywny wpływ na konsystencję i właściwości reologiczne świeżej zaprawy. Nanorurki węglowe powodują pogorszenie urabialności i płynności zapraw do stopnia uniemożliwiającego pracę z zaprawą oraz jej poprawne zagęszczenie. Zjawisko to spowodowane jest prawdopodobnie przez adsorpcję wody przez nanorurki i ich aglomeraty, wzajemne oddziaływanie, częściową adsorpcję superplastyfikatora dodanego do zaprawy i w mniejszym stopniu reakcję superplastyfikatora użytego do wykonania wodnej zawiesiny. Mimo to, możliwe jest uzyskanie materiału o płynności i urabialności porównywalnej lub nawet lepszej niż czysta zaprawa cementowa bez stosowania złożonych modyfikacji składu i modyfikowania nanorurek węglowych. Efekt ten można uzyskać stosując standardowe metody zwiększania płynności materiałów cementowych takie jak dodatek superplastyfikatora i modyfikacja stosunku cement-kruszywo. Modyfikacje te mają pozytywny wpływ na właściwości reologiczne, zwiększając płynność zapraw do poziomu umożliwiającego przeprowadzenie pomiarów w reometrze oraz poprawne użycie zapraw w zastosowaniach praktycznych. Ponadto, jako że zastosowane modyfikacje stanowią standardowe metody poprawy płynności, prawdopodobieństwo nieprzewidzianych implikacji związanych z innymi badanymi cechami jest zredukowane lub może być przewidziane na podstawie doświadczeń ze standardowymi materiałami cementowymi.

4.6. Skurcz

4.6.1. Założenia i metoda badań

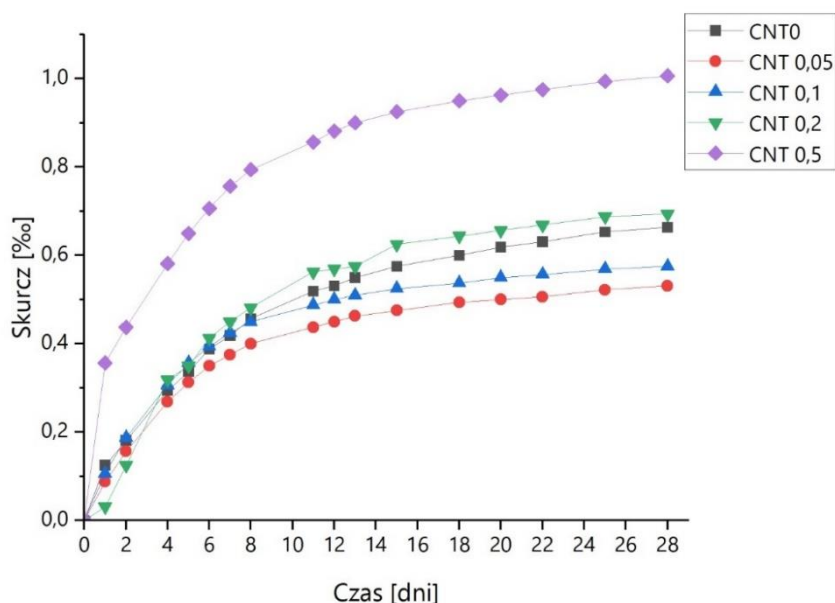
Badanie skurczu wysychania zapraw z dodatkiem nanorurek węglowych wykonano na próbkach o wymiarach 4x4x16cm. Zaprawy przygotowano zgodnie z procedurą wg. normy PN-EN 196-1 [N1], ułożono w formach z dodatkowymi elementami stalowymi i zagęszczono w dwóch warstwach. Po upływie 24h próbki rozformowano i umieszczono w specjalnie przygotowanych stalowych formach pomiarowych. Przygotowano po jednej beleczce dla każdej z mieszanek z serii o normowych proporcjach składników oraz serii 2C. Próbki miały na jednym z końców ograniczoną swobodę odkształcenia poprzez połączenie zatopionego elementu stalowego ze ścianką formy, a przy końcu wolnym umieszczono czujnik zegarowy o dokładności pomiaru 0,001mm. Zastosowanie takiego układu pozwala na uproszczenie pomiarów oraz zredukowanie prawdopodobieństwa błędu pomiarowego w porównaniu z układami, w których na obu końcach próbki umieszczone są czujniki. Układ pomiarowy przedstawiono na rysunku 4.19. Po zamontowaniu próbek oraz wyzerowaniu czujników całość umieszczono w komorze klimatycznej w temperaturze $20\pm1^{\circ}\text{C}$ i wilgotności względnej RH $60\pm5\%$. Dane z czujników spisywano w ustalonych interwałach czasowych licząc od dnia rozformowania próbek. Pomiary przeprowadzano do 28 dnia począwszy od dnia rozformowania próbek z uwagi na zachodzenie większości odkształceń skurczowych w tym okresie.



Rysunek 4.19. Układ do pomiaru skurczu wysychania.

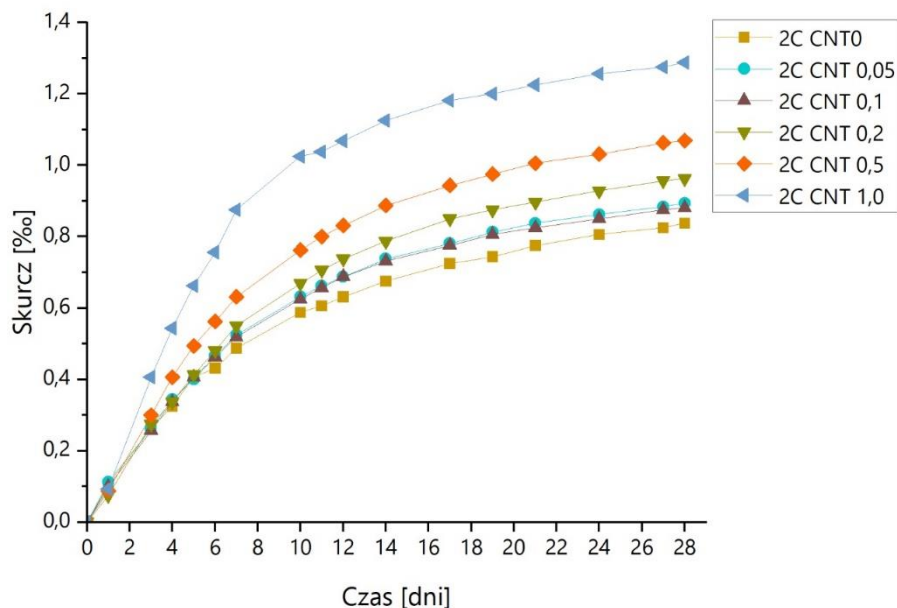
4.6.2. Wyniki badań

Wyniki badań dla próbek o normowych proporcjach składników przedstawiono na rysunku 4.20, a dla próbek o zmienionych proporcjach składników na rysunku 4.21. Na osi poziomej obydwu wykresów podano czas od momentu rozformowania próbek, zatem pierwszy punkt pomiarowy naniesiony na wykresach odpowiada 24h od rozpoczęcia pomiarów oraz 48h od wymieszania zapraw. Zestawienie wartości odkształceń skurczowych dla wszystkich badanych próbek po zakończeniu badania przedstawiono na rysunku 4.22.



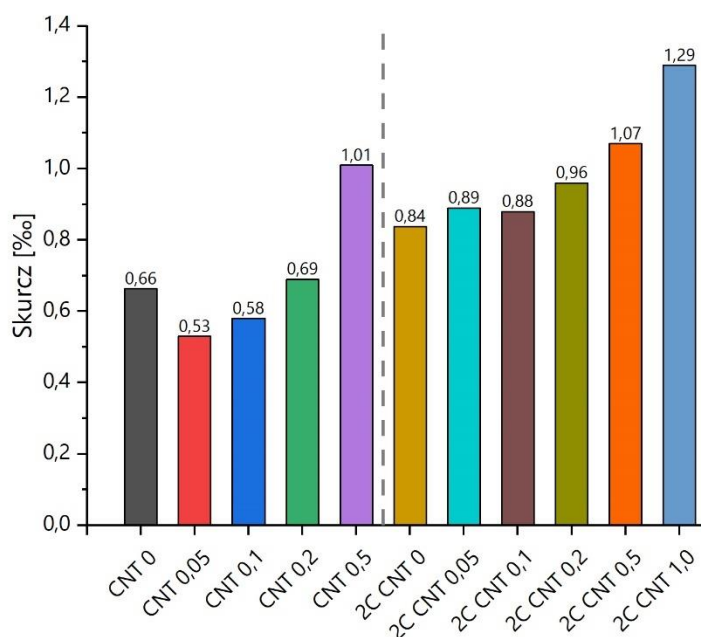
Rysunek 4.20. Wyniki pomiaru odkształceń skurczowych dla próbek o normowym stosunku piasek-cement.

W serii o normowych proporcjach składników zmierzone wartości odkształceń skurczowych były przez większość czasu wyższe dla próbek CNT 0,2 i CNT 0,5 oraz niższe dla CNT 0,05 i CNT 0,1 w porównaniu do zaprawy referencyjnej. W początkowej fazie pierwszych dwóch dni skurcz zapraw CNT 0,05 i CNT 0,1 był niemal identyczny jak CNT 0, a w przypadku próbki CNT 0,2 niższy. W pomiarze po 24h od rozformowania próbek wartość skurczu dla zaprawy CNT 0,2 była o 30% niższa, a dla zaprawy CNT 0,5 o 142% wyższa w porównaniu do CNT 0. Bardzo wysokie początkowe odkształcenia skurczowe zaprawy CNT 0,5 wynikać mogą z jej spowolnionego wiązania spowodowanego wysokim dodatkiem superplastyfikatora. Ilość ta nie uniemożliwiła rozformowania próbki jednak była ona nie w pełni związana na początku badania, zatem pierwsze pomiary skurczu mogły wykazać część skurczu wczesnego. Na koniec okresu badania, po 28 dniach od wykonania próbek odkształcenia skurczowe próbki CNT 0,2 zbliżyły się do zaprawy referencyjnej, dla CNT 0,05 oraz CNT 0,1 nadal były niższe niż referencja, a dla CNT 0,5 znacznie wyższe. Różnice w ostatnim pomiarze wyniosły kolejno: 19,81%, 13,21%, 4,72% oraz 51,89% dla CNT 0,05, CNT 0,1, CNT 0,2 oraz CNT 0,5. Trend przyrostu odkształceń był zbliżony dla wszystkich próbek za wyjątkiem CNT 0,2. Można założyć, że po początkowym skokowym wzroście dla próbki CNT 0,5 trend ten był zbliżony do pozostałych próbek. W przypadku CNT 0,2 dopiero po upływie 5 dni trend przyrostu odkształceń zbliżył się kształtem do pozostałych zapraw.



Rysunek 4.21. Wyniki pomiaru odkształceń skurczowych dla próbek o zmienionym stosunku piasek-cement.

Dla próbek o zwiększonej zawartości cementu zaobserwowano wyraźny trend wzrostu odkształceń skurczowych wraz ze wzrostem zawartości nanorurek węglowych. Interesującą obserwacją jest niemal identyczny skurcz zapraw 2C CNT 0,05 i 2C CNT 0,1. We wczesnym etapie pomiarów próbki serii 2C poza 2C CNT 0,5 i 2C CNT 1,0 wykazywały zbliżone wartości skurczu, które dopiero po trzech dniach zaczęły się wyraźnie zmieniać. Końcowe wartości odkształceń skurczowych dla próbek serii 2C wykazywały wzrost wraz ze wzrostem zawartości nanorurek węglowych. Wszystkie próbki z CNT skurczyły się bardziej niż zaprawa referencyjna, przy czym w przypadku 2C CNT 0,05 i 2C CNT 0,1 odkształcenia były niemal identyczne. Różnice względem zaprawy referencyjnej wyniosły kolejno: 7,20%, 6,06%, 15,91%, 28,79% oraz 54,55% dla kolejno 2C CNT 0,05, 2C CNT 0,1, 2C CNT 0,2, 2C CNT 0,5 oraz 2C CNT 1,0. Trend przyrostu odkształceń w czasie był dla wszystkich próbek tej serii był podobny.



Rysunek 4.22. Wyniki pomiaru odkształceń skurczowych po 28 dniach badania.

Wszystkie próbki o zwiększonej ilości cementu miały wyraźnie wyższą wartość odkształceń skurczowych w porównaniu do próbek serii o normowych proporcjach składników dla tych samych procentowych zawartości nanorurek węglowych. Wynik ten wynika z większej ilości zaczynu cementowego w zaprawach serii 2C. Wyraźne różnice pojawiły się jednak dopiero po trzech dniach pomiarów za wyjątkiem zawartości 0,5wt.% dla której zaprawa o normowych proporcjach składników doznała wysokich odkształceń wczesnych spowodowanych jej opóźnionym dojrzewaniem.

4.6.3. Podsumowanie

Wpływ nanorurek węglowych na wartości odkształceń skurczowych zapraw cementowych był w większości przypadków negatywny w serii 2C, jednak w przypadku serii o normowych proporcjach składników we wczesnym etapie zaobserwowano mniejsze wartości odkształceń skurczowych dla próbek z CNT z wyłączeniem CNT 0,5. Jednym z powodów mogło być pogorszenie konsystencji i urabialności, które utrudniły poprawne zagęszczenie próbek w formach. Kolejnym istotnym czynnikiem może być zwiększona porowatość prowadząca do zwiększonego skurczu. Wniosek ten został zweryfikowany w późniejszym rozdziale poświęconym mikrostrukturze badanych zapraw. Potencjalna absorpcja wody przez aglomeraty nanorurek węglowych również mogła przyspieszyć proces wysychania i w efekcie zwiększyć odkształcenia skurczowe. Efekt ten mógł pojawić się w szczególności w serii próbek 2C, gdzie wraz ze wzrostem zawartości nanorurek węglowych rosły również odkształcenia skurczowe. Dodatkowe wpływy związane z obecnością superplastyfikatora oraz ogólnie gorszą urabialnością zapraw serii o normowych proporcjach składników mogły spowodować brak wyraźnej korelacji między zawartością CNT a wartością odkształceń skurczowych w tej serii. Wyraźnie niższy skurcz próbek CNT 0,05 i CNT 0,1 w stosunku do zaprawy referencyjnej mógł wynikać z niewielkiej adsorpcji wody przez niskie dawki CNT oraz możliwego efektu doszczelnienia mikrostruktury, który wpłynął na porowatość matrycy. W serii 2C również próbki z najmniejszymi dawkami CNT wykazały najmniejszy skurcz spośród próbek z dodatkiem nanorurek węglowych. Dawka 0,05wt.% i 0,1wt.% w przypadku zwiększonej ilości cementu jest większa niż dla zapraw o normowych proporcjach składników. Ta bezwzględna różnica w zawartości nanorurek węglowych mogła więc zdecydować o większej adsorpcji wody a przez to wpłynie na skurcz wysychania w serii próbek 2C.

4.7. Zawartość powietrza

4.7.1. Założenia i metoda badań

Zawartość powietrza w świeżej zaprawie zmierzono metodą ciśnieniową zgodnie z wytycznymi normy PN-EN 413-2:2016-11 [N3]. Wykorzystano zestaw pomiarowy przedstawiony na rysunku 4.23. Metoda polega na pomiarze zawartości powietrza w zaprawie na podstawie zmniejszenia objętości zaprawy pod ciśnieniem. Procedura badania polega na wypełnieniu zaprawą stalowego cylindra o objętości 0,75l, w dwóch zagęszczanych warstwach. Po wyrównaniu powierzchni i oczyszczeniu powierzchni styku, na cylinder nakłada się pokrywę i szczelnie zamyka. Poprzez zawory kulowe umieszczone na pokrywie wstrzykuje się wodę w celu usunięcia powietrza do momentu, aż wypływająca woda nie będzie zawierała pęcherzyków powietrza. Następnie zawory zamyka się i przy użyciu pompki pompuje się powietrze aż do osiągnięcia ciśnienia oznaczonego na manometrze. Po skorygowaniu ciśnienia przy pomocy zaworu korekcyjnego tak, aby wskazówka manometru znalazła się na poziomie zero, otwiera się zawór kontrolny i odczytuje na manometrze zawartość powietrza w zaprawie.



Rysunek 4.23. Zestaw pomiarowy do określenia zawartości powietrza w świeżej zaprawie

4.7.2. Wyniki badań

Wyniki oznaczenia zawartości powietrza w badanych zaprawach przedstawiono w tabeli 4.9. W celach porównawczych przedstawiono również średni rozptyw każdej z zapraw z uwagi na fakt, iż w obrębie obu serii próbek, zawartość powietrza w zaprawach była związana z ich płynnością. Dla próbek o normowych proporcjach składników wyraźnie widać związek między większą płynnością, a wyższą zawartością powietrza. Próbkę o wyższej płynności, większym rozptywie, mają wyższą zawartość powietrza, a wartości rozkładają się w podobny sposób jak wartości rozptywu. Biorąc pod uwagę wcześniejszą korelację wyników rozptywu i pomiarów w reometrze, wniosek ten można odnieść do całości badań reologicznych. Dodatek superplastyfikatora w różnej dawce w zaprawach z CNT również mógł mieć wpływ na zwiększenie zawartości powietrza. Szczególnie widoczne jest to w zaprawach CNT 0,1 oraz CNT 0,2, które zawierają największą ilość superplastyfikatora. W przypadku zaprawy CNT 0,5 mogło dojść do adsorpcji cząsteczek SP przez nanorurki węglowe w związku z czym nie tylko wpływ na płynność zaprawy był niewielki, ale również nie wystąpił efekt napowietrzający.

Mieszanki o zwiększonej zawartości cementu i wyraźnie większej płynności niż mieszanki o proporcjach normowych, wykazały również dużo niższą zawartość powietrza. W obrębie serii 2C nie widać jednak wyraźnej korelacji między rozptywem, zawartością nanorurek a zawartością powietrza. Co więcej próbki z dodatkiem CNT wykazują niewiele wyższą zawartość powietrza w stosunku do próbki referencyjnej, w granicach 1,0-2,0pp.

Tabela 4.9. Wyniki oznaczenia zawartości powietrza w świeżej zaprawie.

Próbka	CNT [wt.%]	Średni Rozptyw [cm]	Zawartość powietrza [%]
CNT 0	0	17,60	4,9
CNT 0,05	0,05	18,60	6,5
CNT 0,1	0,1	18,50	8,0
CNT 0,2	0,2	18,30	8,5
CNT 0,5	0,5	15,30	4,2
2C CNT 0	0	20,70	0,9
2C CNT 0,05	0,05	21,10	1,9
2C CNT 0,1	0,1	20,20	2,9
2C CNT 0,2	0,2	22,10	1,6
2C CNT 0,5	0,5	23,55	1,0
2C CNT 1,0	1,0	23,60	2,0

4.7.3. Podsumowanie

Uzyskany wynik może być powiązany z brakiem dodatku superplastyfikatora w zaprawach serii 2C i uwiarygadniać poprzednie wnioski o związku wyższej zawartości powietrza w zaprawach z dodatkiem SP. Dokładność pomiaru, określona w normie PN-EN 413-2:2016-11 [N3] wynosi 1,0%. Różnica pomiędzy zaprawą z CNT, a referencyjną większa od dokładności metody występuje tylko dla mieszanki 2C CNT 0,1 oraz 2C CNT 1,0 przy czym dla drugiej z wymienionych mieszanek jest to jedynie 0,1% więcej co może wynikać z błędu odczytu podczas pomiaru. Założyć można zatem, że dla próbek serii 2C zawartość powietrza w zaprawach jest zbliżona. Wynik ten pozostaje w relacji z wynikami rozptywu, które dla wszystkich mieszanek były zbliżone do referencyjnej. Jednakże, jak wykazano w rozdziale 4.5.1 dla zapraw ze zwiększoną zawartością cementu wyniki badania na stoliku rozptywu nie wykazywały zbieżności z bardziej dokładnymi pomiarami reometrem zatem wspomnianą korelację można stosować tylko w stosunku do metody stolika rozptywu.

4.8. Gęstość objętościowa

4.8.1. Założenia i metoda badań

Gęstość objętościową badanych zapraw zmierzono w celu korelacji z porowatością, zawartością powietrza oraz wytrzymałością mechaniczną. Zmierzono gęstość świeżej zaprawy oraz zaprawy po 28 dniach dojrzewania w wodzie. Gęstość zaprawy związanej zmierzono dla próbek w pełni nasyconych wodą oraz wysuszonych do stałej masy. Wykonano pomiar masy próbek z dokładnością do 0,01g. Wymiary próbek zmierzono suwmiarką z dokładnością do 1,0mm mierząc każdy z wymiarów w trzech miejscach. Wykorzystano próbki prostopadłościenne o wymiarach 4x4x16cm przygotowane do badań wytrzymałościowych. Gęstość objętościową w stanie związanym i świeżej zaprawy obliczono ze wzoru 4.4 wynikającego z definicji obliczanej właściwości. W przypadku świeżej zaprawy gęstość objętościową zmierzono podczas badania zawartości powietrza. Zmierzono masę świeżej zaprawy umieszczonej przed badaniem w stalowym cylindrze. Cylinder wypełniony był do krawędzi i ma znaną objętość równą 0,75l.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (4.4)$$

Gdzie: m – masa próbki, V – objętość próbki

4.8.2. Wyniki

Wyniki oznaczenia gęstości objętościowej zaprawy świeżej oraz w stanie związanym przedstawiono w tabeli 4.10.

Tabela 4.10. Gęstość objętościowa zapraw świeżych i związanych.

Próbka	CNT [wt.%]	Gęstość objętościowa świeżej zaprawy ρ_s [g/cm ³]	Gęstość objętościowa w stanie związanym ρ_z [g/cm ³]	
			Nasycone	Suche
CNT 0	0	2,22	2,10	1,91
CNT 0,05	0,05	2,18	1,97	1,81
CNT 0,1	0,1	2,07	1,98	1,80
CNT 0,2	0,2	2,06	2,13	1,88
CNT 0,5	0,5	2,12	2,10	1,91
2C CNT 0	0	2,16	2,21	1,99
2C CNT 0,05	0,05	2,17	2,19	1,98
2C CNT 0,1	0,1	2,17	2,20	1,98
2C CNT 0,2	0,2	2,21	2,18	1,95
2C CNT 0,5	0,5	2,17	2,14	1,91
2C CNT 1,0	1,0	2,16	2,08	1,84

W stanie plastycznym gęstość objętościowa zapraw z serii o normowych proporcjach składników malała wraz ze wzrostem zawartości CNT, aż do dawki 0,5wt.%. W przypadku próbki CNT 0,05 różnica była najmniejsza i wyniosła 0,04 g/cm³ po czym nastąpił znaczny spadek dla zapraw CNT 0,1 i CNT 0,2 o kolejno 0,15 i 0,16 g/cm³. W przypadku zapraw z serii 2C dla wszystkich próbek poza 2C CNT 0,2 zmierzono niemal identyczną gęstość objętościową w stanie plastycznym, różnice wynosiły zaledwie 0,01 g/cm³ względem zaprawy referencyjnej, a dla 2C CNT 0,2 różnica ta wzrosła do 0,05 g/cm³. W większości przypadków gęstość objętościowa świeżej zaprawy była większa dla próbek serii 2C co naturalnie wynikać może z większej ilości użytego cementu. Porównując wyniki z oznaczeniem zawartości powietrza w zaprawach zauważyć można korelację pomiędzy wzrostem zawartości powietrza, a spadkiem gęstości objętościowej w stanie plastycznym. Dla serii o normowych proporcjach składników trend obydwu porównywanych wartości jest zbliżony, jednak dla serii 2C nie pojawia się jasna zależność. W serii tej próbka 2C CNT 0,2, której gęstość objętościowa była w stanie plastycznym najwyższa nie wykazała najniższej zawartości powietrza. Biorąc jednak pod uwagę, iż różnice w wynikach zawartości powietrza były bliskie błędowi pomiarowemu urządzenia można uznać, iż zarówno niewielkie różnice między zawartością powietrza w zaprawach serii 2C jak i ich gęstości objętościowej w stanie plastycznym są ze sobą zgodne.

W przypadku gęstości objętościowej w stanie związanym dla próbek z serii o normowych proporcjach składników pojawia się podobny trend spadku gęstości wraz ze wzrostem dawki CNT, aż do poziomu 0,5wt.%, dla której to próbki gęstość objętościowa była zbliżona do próbki referencyjnej. W przypadku serii 2C gęstość objętościowa była zbliżona do referencyjnej dla próbek 2C CNT 0,05 oraz 2C CNT 0,1 po czym zaobserwowano wyraźny spadek dla wyższych zawartości CNT. Wnioski te opracowano dla wyników próbek w stanie suchym, w stanie nasyconym pojawiły się odstępstwa od opisanych zależności spowodowane przez obecność wody w strukturze zapraw. Z kolei przy ocenie korelacji z wytrzymałością mechaniczną lepszym porównaniem może być gęstość objętościowa w stanie nasyconym. Procedura badania wytrzymałości mechanicznej zapraw zakłada badanie w krótkim okresie czasu po wyjęciu próbek z dojrzewania w wodzie co sprawia, że w chwili badania mają one wysoką wilgotność.

4.8.3. Podsumowanie

Gęstość objętościowa w stanie suchym lepiej obrazuje różnice między strukturą samej matrycy cementowej i wpływie nanorurek węglowych na jej właściwości co może być lepszą wartością do porównania z wynikami rozwoju mikrostruktury badanych próbek, które w chwili badania miały niską wilgotność. Różnice te zostaną przytoczone i szerzej opisane w kolejnych rozdziałach skupiających się na mikrostrukturze badanych zapraw oraz ich właściwościach mechanicznych.

4.9. Wpływ nanomateriału na mikrostrukturę

4.9.1. Dyfrakcja rentgenowska

4.9.1.1. Założenia i metoda badań

W celu określenia różnic w mikrostrukturze oraz składzie badanych próbek, wykonano badania dyfrakcji rentgenowskiej (*ang. XRD X-Ray Diffraction*). Badanie polegało na skierowaniu wiązki promieniowania rentgenowskiego na sproszkowaną próbkę, a następnie pomiar intensywności wiązki promieniowania po zajściu dyfrakcji wiązki na powierzchniach krystalicznych badanego materiału. Wiązki padały pod zmiennym kątem, co pozwalało na zajście zjawiska dyfrakcji na różnych warstwach krystalicznych poszczególnych składników zaprawy. W badaniu wykorzystano dyfraktometr PANalytical X'Pert Pro, który jako źródło promieniowania wykorzystuje katodę miedzaną o długości fali promieniowania $\text{Cu K}\alpha = 1,54 \text{ \AA}$. Pomiarów dokonano dla kąta dyfrakcji 2θ w zakresie $3^\circ - 60^\circ$. Wyniki badania zarejestrowano na dyfraktogramach pokazujących zależność intensywności zarejestrowanej wiązki promieniowania w zależności od kąta dyfrakcji. Wykonano trzy powtórzenia badania dla każdej z próbek w celu uzyskania reprezentatywnych wyników. Wyniki poddano obróbce w open-source'owym programie Profex 5.3.1, który umożliwia identyfikację poszczególnych faz zarejestrowanych na dyfraktogramie na podstawie wewnętrznej bazy danych oraz stosując metodę Rietvela wygładza dyfraktogram i dopasowuje go do wzorców zidentyfikowanych faz, po czym następuje estymacja zawartości procentowej każdej z faz w badanej próbce. Z uwagi na charakter badania XRD możliwa jest identyfikacja jedynie składników, które powodują dyfrakcję promieni rentgenowskich w związku z czym możliwe jest porównanie zawartości jedynie części składników zapraw. Faza C-S-H, która w większości przypadków ma strukturę amorficzną jest praktycznie niewidoczna na dyfraktogramach, zatem przedstawione wyniki obejmują jedynie fazy krystaliczne. Scharakteryzowano osiem głównych faz, które wykazały wyraźne piki na dyfraktogramach: kwarc (piasek), portlandyt, ettringit, kalcyt, gips, grafit, alit, belit, plagioklaz. Badania przeprowadzono dla próbek po 28 dniach dojrzewania.

4.9.1.2. Wyniki badań

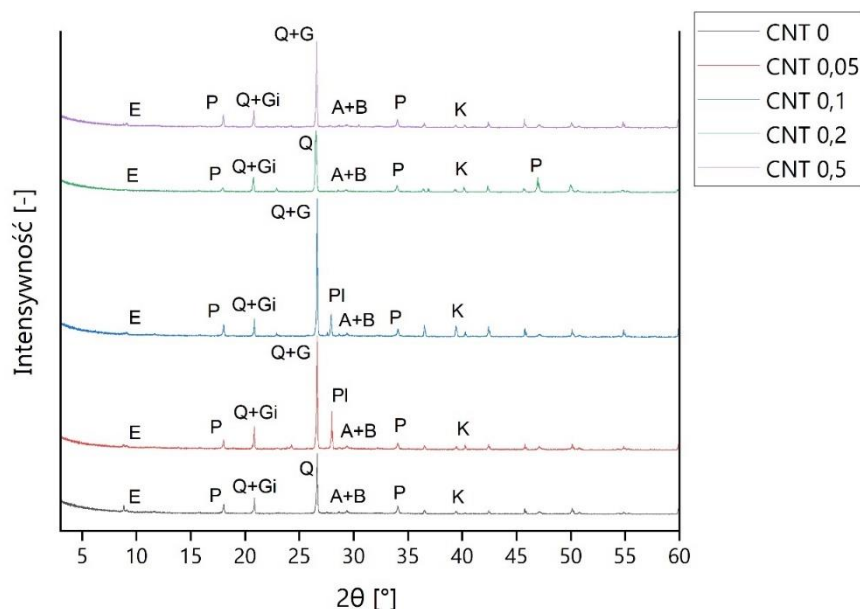
Dyfraktogramy badanych próbek wraz z symbolicznymi oznaczeniami głównych zidentyfikowanych faz przedstawiono na rysunkach 4.24 i 4.25. Legendę oznaczeń pików na dyfraktogramach oraz wartości kąta dyfrakcji 2θ dla głównych pików każdej z opisanych faz opisano w tabeli 4.11.

Tabela 4.11. Legenda opisu zidentyfikowanych faz na dyfraktogramach XRD wraz z głównymi wartościami kąta dyfrakcji.

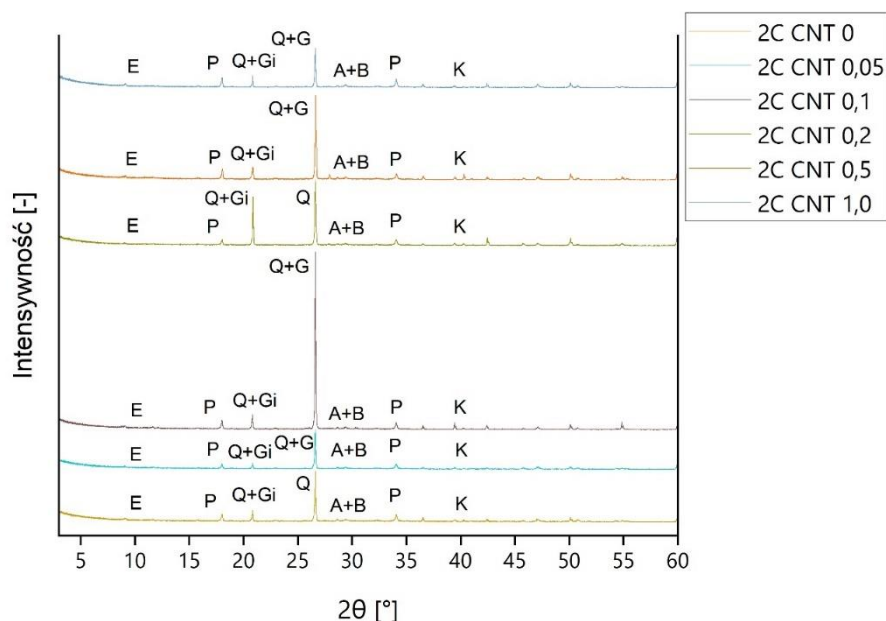
Faza	Kwarc	Portlandyt Ca(OH)_2	Ettringit	Kalcyt CaCO_3	Gips	Grafit	Belit C_2S	Alit C_3S	Plagioklaz
Oznaczenie	Q	P	E	K	Gi	G	B	A	PI
$2\theta [^\circ]$	26	18	8	39	21	26	32	29	28

Kształt dyfraktogramów dla każdej z próbek jest zbliżony z dominującym pikiem dla kwarcu, który dla próbek z dodatkiem CNT był wyraźnie większy z uwagi na obecność fazy grafitu na zbliżonej pozycji. W serii próbek o normowych proporcjach składników zauważyć można ponadto wyraźne zmniejszenie się piku skojarzonego z ettringitem dla próbek z dodatkiem nanorurek węglowych. W próbkach CNT 0,05 oraz CNT 0,1 pojawiły się ponadto piki związane z obecnością plagioklazu, minerału będącego glinokrzemianem. Z kolei dla CNT 0,2 pojawił się drugi wyraźny pik portlandytu. W serii próbek o zwiększonej zawartości cementu nie wystąpił pik

Plagioklazu, a różnice w głównym pikie dla wartości kąta dyfrakcji $2\theta = 26^\circ$ były znacznie większe zwłaszcza dla próbki 2C CNT 0,1. W próbce 2C CNT 0,2 pojawił się wyraźnie większy pik dla kąta dyfrakcji $2\theta = 21^\circ$, który skojarzony jest ze zwiększoną zawartością gipsu. Ważną obserwacją jest również wielkość piku skojarzonego z grafitem, którego wielkość nie wykazuje jednoznacznego trendu ze wzrostem zawartości CNT w próbce, co może być powiązane z jakością dyspersji nanorurek w matrycy lub ich zasłonięciem przez inne fazy.



Rysunek 4.24. Dyfraktogramy XRD próbek o normowym stosunku piasek-cement

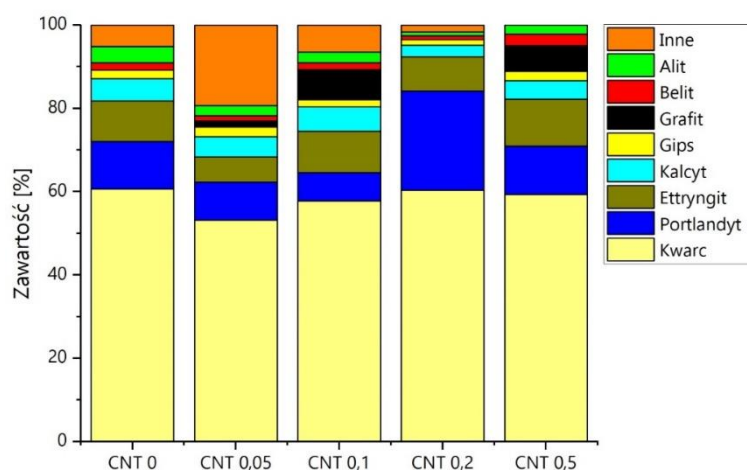


Rysunek 4.25. Dyfraktogramy XRD próbek o zmienionym stosunku piasek-cement

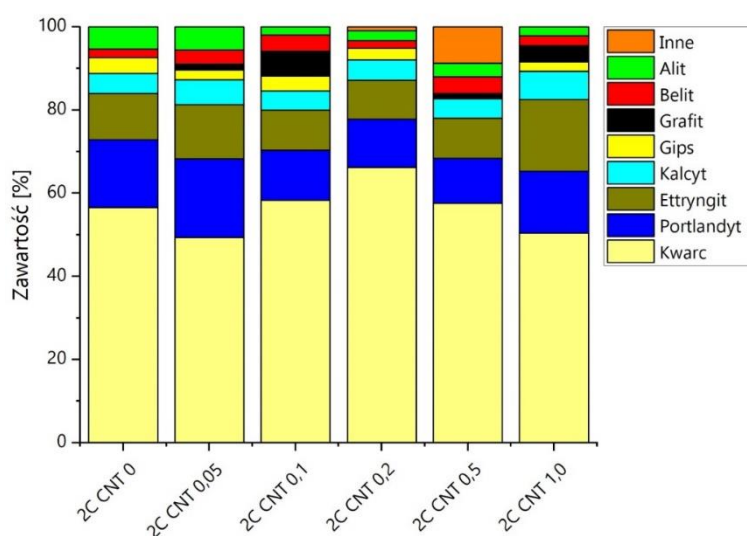
Wyniki analizy składu fazowego badanych zapraw estymowanego przez oprogramowanie do analizy dyfraktogramów XRD przedstawiono w tabeli 4.12 oraz na wykresach 4.26 i 4.27. Spośród składników zaprawy cementowej możliwe było zidentyfikowanie głównie piasku (kwarcu), części produktów hydratacji oraz składników cementu: alitu, belitu oraz pozostałości różnych glinokrzemianów, które dla poprawy czytelności w tabeli 4.12 oraz na wykresach 4.24 i 4.25 sklasyfikowano jako inne minerały.

Tabela 4.12. Przybliżony skład chemiczny próbek określony w badaniu XRD na podstawie zidentyfikowanych faz.

Próbka	CNT [wt.%]	Kwarc [%]	Portlandyt Ca(OH)_2 [%]	Ettringit [%]	Kalcyt CaCO_3 [%]	Gips [%]	Grafit [%]	Belit C_2S [%]	Alit C_3S [%]	Inne minerały [%]
CNT 0	0	60,65	11,36	9,80	5,30	2,04	0	1,74	3,90	5,21
CNT 0,05	0,05	53,20	9,12	6,07	4,84	2,28	1,51	1,20	2,50	19,29
CNT 0,1	0,1	57,91	6,76	9,99	5,86	1,74	7,24	1,64	2,50	6,54
CNT 0,2	0,2	60,32	23,83	8,20	2,80	1,32	0	0,89	0,99	1,65
CNT 0,5	0,5	59,33	11,60	11,38	4,36	2,25	6,16	2,79	2,21	0
2C CNT 0	0	56,56	16,29	11,12	4,81	3,77	0	2,07	5,39	0
2C CNT 0,05	0,05	49,34	18,87	13,07	6,01	2,29	1,47	3,37	5,58	0
2C CNT 0,1	0,1	58,00	12,00	9,60	4,60	3,50	6,00	3,80	2,00	0
2C CNT 0,2	0,2	66,20	11,61	9,40	4,93	2,77	0	1,86	2,28	1,00
2C CNT 0,5	0,5	57,61	10,74	9,65	4,70	0	1,30	4,03	3,19	8,80
2C CNT 1,0	1,0	50,38	14,92	17,25	6,76	2,29	3,90	2,33	2,17	0



Rysunek 4.26. Procentowy udział faz zidentyfikowanych w próbkach o normowym stosunku piasek-cement



Rysunek 4.27. Procentowy udział faz zidentyfikowanych w próbkach o zmienionym stosunku piasek-cement

We wszystkich próbkach dominującą fazą był kwarc, reprezentujący drobne kruszywo. Z uwagi na użycie w badaniach zapraw cementowych wynik ten jest spodziewany, z uwagi na dużą część objętości zaprawy zajmowanej przez piasek. Kolejne pozycje pod względem zawartości procentowej zajęły portlandyt i ettringit – produkty hydratacji, które są możliwe do bezpośredniej identyfikacji w badaniu XRD. W próbkach wykryto również niewielkie ilości węglanu wapnia – kalcytu oraz gipsu, którego niewielkie ilości mogły nie przereagować podczas reakcji hydratacji. Faza C-S-H, będąca jednym z najważniejszych produktów hydratacji nie może być zidentyfikowana w badaniu XRD z uwagi na jej amorficzny charakter jednak porównując ilości pozostałych alitu i belitu można z pewnym przybliżeniem określić w których zaprawach powstało potencjalnie więcej fazy C-S-H. Obecność alitu i belitu w stwardniałej zaprawie wynika z przebiegu procesu hydratacji w czasie którego powstające produkty przesłoniły nieshydrytowane ziarna cementu a wraz z nimi pozostałe krzemiany wapnia. Również obecność wykrytych innych minerałów w tym glinokrzemianów może być spowodowana zakryciem ich przez powstające produkty hydratacji. W niektórych z zapraw z dodatkiem CNT zidentyfikowano fazę grafitową. Jej obecność, w różnej ilości, może świadczyć o wydobywaniu części nanorurek węglowych z zaprawy podczas jej rozkruszania. Nanorurki nie będące wystarczająco silnie związane w sposób fizyczny z produktami hydratacji zostały wyeksponowane i spowodowały dyfrakcję promieniowania w czasie badania. Zjawisko to prawdopodobnie nie zaszło w zaprawach, w których nie wykryto fazy grafitowej na co wskazuje również brak wyraźnej zależności między dodatkiem CNT, a ilością zidentyfikowanej fazy grafitowej.

W serii próbek o normowej proporcji składników ilość Portlandytu była zbliżona. W próbkach CNT 0, CNT 0,05 oraz CNT 0,5 i zawierała się w przedziale 9,12% do 11,60%. W mieszance CNT 0,1 wykryto znacznie mniejszą zawartość na poziomie 6,76%, a w CNT 0,2 bardzo dużą zawartość portlandytu 23,83%. Zawartość fazy C_3S była coraz mniejsza wraz ze wzrostem dodatku nanorurek węglowych, aż do CNT 0,5 przy czym najniższą zawartość C_3S określono dla zaprawy CNT 0,2. Podobny trend zaobserwowano dla fazy C_2S , której zawartość malała wraz ze wzrostem dodatku CNT aż do CNT 0,5, a najniższą zawartość odnaleziono w CNT 0,2. Wynik ten może wskazywać na intensyfikację reakcji hydratacji dla zawartości CNT do 0,5wt.%, a dla najwyższej dawki mogło nastąpić spowolnienie reakcji przez aglomeraty nanorurek węglowych. Wyraźnie odstający wynik dla mieszanki CNT 0,2 może wskazywać na reakcję alitu i belitu w portlandyt co nie koniecznie oznacza powstanie również większej ilości fazy C-S-H w tej mieszance. Zawartość ettringitu była najniższa, na poziomie 6,07% w zaprawie CNT 0,05 co pozostaje w logicznej relacji z najwyższą zawartością gipsu oraz glinokrzemianów w tej próbce, które nie utworzyły ettringitu podczas reakcji hydratacji. Najwyższą zawartość ettringitu na poziomie 11,38% wyznaczono w próbce CNT 0,5 co w połączeniu z wcześniejszymi wnioskami na temat zawartości pozostałych produktów hydratacji może wskazywać na istotny wpływ dużej dawki CNT oraz wysokiego dodatku superplastyfikatora na przebieg reakcji hydratacji i finalnej kompozycji produktów. Zawartość fazy grafitowej nie wykazała jednoznacznej korelacji z zawartością nanorurek węglowych. Najwyższą ilość wykryto dla próbki CNT 0,1, podczas gdy dla CNT 0,2 nie wykryto jej w ogóle.

W przypadku serii 2C różnice w zawartości Portlandytu były mniejsze, a procentowa zawartość dla wszystkich próbek zawierała się w przedziale od 10,74% dla 2C CNT 0,5 do 18,87% dla 2C CNT 0,05. W przypadku fazy C_3S nie zaobserwowano wyraźnego trendu związanego z dawką nanorurek. Najwyższą zawartość C_3S równą 5,58% i jednocześnie wyższą niż dla próbki referencyjnej oznaczono dla próbki 2C CNT 0,05, z kolei najniższą zawartość C_3S równą 2,00% wyznaczono dla 2C CNT 0,1. Podobnie dla fazy C_2S również nie zauważono zależności jej zawartości w stosunku do użytej dawki CNT. Najwyższą zawartość C_2S równą 4,03% oznaczono w próbce 2C CNT 0,5 zaś najniższą równą 1,86% dla 2C CNT 0,2. Wobec tak różnych wyników nie można jednoznacznie stwierdzić, czy dodatek nanorurek węglowych w zaprawach serii 2C wpłynął istotnie na potencjalne zwiększenie ilości fazy C-S-H. Największą zawartość Ettringitu, 18,87% i jednocześnie najniższą gipsu 2,29% oznaczono w mieszance 2C CNT 0,05. Również w próbce 2C CNT 1,0 oznaczono dokładnie taką samą zawartość gipsu, jednak ilość Ettringitu była niższa, na poziomie 14,92%. Wynik ten mógłby sugerować, iż w próbce z wyższą zawartością CNT część gipsu utworzyła inne struktury niż Ettringit, które jednak stanowiły na tyle niewielki procent składu mineralnego próbki, że nie zostały oznaczone jako osobne fazy w badaniu XRD. W mieszance 2C CNT 0,5 nie wykryto fazy gipsowej, a zawartość Ettringitu wyniosła 9,65%, co w połączeniu z najwyższą wykrytą ilością Alitu i Belitu może sugerować złożony wpływ wysokiej zawartości CNT na proces hydratacji i powstające produkty. W próbkach z serii o zwiększonej ilości cementu oznaczono relatywnie niskie zawartości fazy grafitowej. Ponownie, ilość grafitu nie była w jednoznaczny sposób skorelowana z zawartością nanorurek węglowych, najwyższą zawartość oznaczono w zaprawie 2C CNT 0,1, a w przypadku mieszanki 2C CNT 0,2 nie wykryto fazy grafitowej.

4.9.1.3. Podsumowanie

Porównując zawartości poszczególnych faz oznaczone w badaniu XRD każdej z serii próbek, wyciągnąć można następujące wnioski:

- Zawartość portlandytu była wyższa w próbkach serii 2C, w większości przypadków nawet dwukrotnie w odniesieniu do próbek o tej samej zawartości CNT;
- Zawartość ettringitu również była wyższa w próbkach serii 2C z wyjątkiem próbek o dodatku 0,1wt.% CNT, jednak różnica była w tym przypadku niewielka. W większości przypadków zawartość gipsu pozostawała w spodziewanej korelacji z zawartością ettringitu;
- W przypadku alitu i belitu w próbkach serii 2C wykryto większe ich ilości co jest naturalnie spowodowane przez większą ilość cementu użytą w mieszankach. Zawartość tych dwóch faz wykazywała tendencję spadkową wraz ze wzrostem dawki CNT w próbkach z serii o normowych proporcjach składników, w serii 2C nie zaobserwowano wyraźnego trendu;
- Faza grafitowa, która może odpowiadać nanorurkom węglowym nie została zidentyfikowana we wszystkich próbkach z dodatkiem CNT. W próbkach, w których się pojawiła nie wykazano korelacji pomiędzy zawartością fazy grafitowej a ilością dodanych nanorurek węglowych.

Badanie XRD wykazało różnice w składzie fazowym próbek obu badanych serii. W większości przypadków oznaczone fazy oraz ich ilości odpowiadają logicznym założeniom co do składu zapraw cementowych. Różnice w ilościach alitu i belitu pozwalają wnioskować o pozytywnym wpływie nanorurek węglowych na proces hydratacji. W przypadku najwyższych zawartości CNT wysokie zawartości alitu i belitu oraz odbiegające od trendu zawartości Portlandytu i Ettringitu wskazują na bardziej złożony wpływ dawek 0,5wt.% oraz 1,0 wt.% na przebieg hydratacji oraz powstające produkty. Wyniki badania XRD nie pozwalają na wskazanie jednoznacznego wpływu dodatku nanorurek węglowych na skład mineralny zapraw cementowych. Zaobserwowane różnice wynikały w większym stopniu z różnic w składzie badanych serii próbek niż z dodatku CNT, których możliwy wpływ na intensyfikację reakcji hydratacji nie był jednoznaczny.

4.9.2. Analiza termogravimetryczna

4.9.2.1. Założenia i metoda badań

Kolejną z metod użytych do charakteryzacji różnic w składzie mineralnym badanych próbek była analiza termogravimetryczna (*ang.* TGA – *Thermogravimetric Analyses*). Metoda polega na stopniowym ogrzewaniu próbki i monitorowaniu ubytku masy w funkcji temperatury. W badaniach wykorzystano analizator Mettler Toledo TGA/DSC 3+ w którym umieszczono ok. 20mg sproszkowanej zaprawy w obudowie z aluminium odpornego na wysokie temperatury. Badanie przeprowadzono w powietrzu, tłocząc 50mL/min i w zakresie temperatury od 20°C do 960°C. Przyrost temperatury wynosił 20K/min, a pomiar masy dokonywany był z dokładnością do 1µg. Badanie powtórzono trzykrotnie w celu uzyskania reprezentatywnych wyników. Badania przeprowadzono dla próbek po 28 dniach dojrzewania. Wyniki badania przedstawiono w postaci wykresu procentowej utraty masy w zależności od temperatury oraz jego pochodnej, która obrazuje tempo zmiany masy próbki. Poszczególne obszary wykresów odpowiadają dekompozycji konkretnych minerałów będących składnikami matrycy cementowej. Przyjmuje się następujące fazy [157,158]:

- Fazę dehydratacji w zakresie temperatur 20°C-400°C, przy czym w zakresie 20°C-105°C zakłada się odparowanie wody wolnej, a w zakresie 105°C-400°C odparowanie wody związanej chemicznie przez produkty hydratacji przy czym zwykle dla uproszczenia zakłada się dekompozycję kilku różnych produktów hydratacji w tym samym przedziale z uwagi na niewielkie różnice w dekompozycji poszczególnych produktów;
- Fazę dehydroksylacji w zakresie 400°C-450°C w której zachodzi dekompozycja wodorotlenku wapnia;
- Fazę dekarboksylacji w zakresie temperatur 600°C-1000°C w której dochodzi do rozkładu węglanu wapnia.

4.9.2.2. Wyniki badań

Na podstawie wyników badania TGA oszacowano zawartość wodorotlenku wapnia oraz stopień hydratacji badanych próbek. Wyniki obliczeń zebrano w tabeli 4.13. Zawartość wolnego wodorotlenku wapnia obliczono na podstawie wzoru 4.5 [239]:

$$Ca(OH)_2 = 4,11L_{dx} + 1,68L_{dc} \quad (4.5)$$

Gdzie: L_{dx} – ubytek masy na skutek dehydroksylacji, L_{dc} – ubytek masy na skutek dekarboksylacji, 4,11 – stosunek masy molowej wodorotlenku wapnia do wody, 1,68 – stosunek masy molowej wodorotlenku wapnia do dwutlenku węgla

Stopień hydratacji próbek obliczono na podstawie wzoru 4.6 [152,239]:

$$\alpha = \frac{W_B}{0,24} * 100\% \quad (4.6)$$

Gdzie: W_B – szacunkowa ilość chemicznie związanej wody wg wzoru 4.7 [152,239]:

$$W_B = L_{dh} + L_{dx} + 0,41L_{dc} \quad (4.7)$$

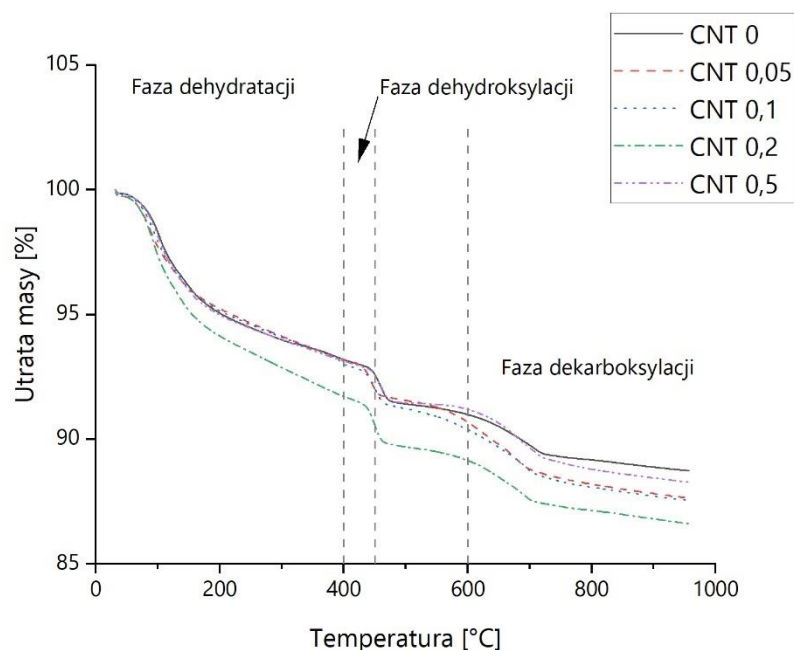
Gdzie: L_{dh} – ubytek masy na skutek dehydratacji, współczynnik 0,41 odpowiada szacowanej ilości węglanu wapnia powstałej z wolnego wodorotlenku wapnia.

Tabela 4.13. Szacowany stopień hydratacji, zawartość wodorotlenku wapnia w badanych próbkach oraz całkowity ubytek masy w badaniu TGA.

Próbka	CNT [wt.%]	α [%]	Woda związana chemicznie [%]	Zawartość wolnego $Ca(OH)_2$ [%]	Całkowity ubytek masy [%]
CNT 0	0	31,02	7,44	10,00	11,25
CNT 0,05	0,05	29,82	7,16	10,52	12,35
CNT 0,1	0,1	31,34	7,52	10,77	12,45
CNT 0,2	0,2	34,84	8,36	11,21	13,38
CNT 0,5	0,5	31,46	7,55	10,75	11,72
2C CNT 0	0	36,06	8,65	11,11	12,40
2C CNT 0,05	0,05	34,57	8,30	11,05	12,59
2C CNT 0,1	0,1	35,68	8,56	11,56	13,23
2C CNT 0,2	0,2	37,12	8,91	11,90	13,10
2C CNT 0,5	0,5	34,59	8,30	11,42	13,36
2C CNT 1,0	1,0	35,19	8,45	12,20	13,76

Dla próbek o normowych proporcjach składników przebieg krzywej termograwimetrycznej był zbliżony dla wszystkich mieszanek w fazie pierwszej oraz drugiej (Rysunek 4.28). W fazie dekarboksylacji pojawiły się wyraźne różnice, a próbki z CNT wykazały większą utratę masy w porównaniu do mieszanki referencyjnej. Wyjątkiem od opisanych przebiegów była próbka CNT 0,2, która w całym przebiegu badania wykazała znacznie wyższe spadki masy od pozostałych badanych próbek co opisano również w tabeli 4.12. Całkowity ubytek masy próbek z dodatkiem CNT był wyższy od mieszanki referencyjnej o średnio 1,22pp przy czym najwyższą różnicę, równą 2,13pp zmierzono dla próbki CNT 0,2, a najmniejszą równą 0,46pp dla CNT 0,5. Ubytek masy wzrastał wraz ze wzrostem zawartości CNT, z wyłączeniem próbki CNT 0,5. Zaobserwowane różnice mogą mieć związek z ilością wody związanej chemicznie w procesie hydratacji. Oszacowana wartość była najwyższa dla mieszanki CNT 0,2 podobnie jak stopień hydratacji, co sugerować może intensyfikację reakcji hydratacji dla tej zawartości nanorurek węglowych spowodowaną efektem nukleacji. Pozostałe próbki z CNT miały bardzo zbliżony stopień

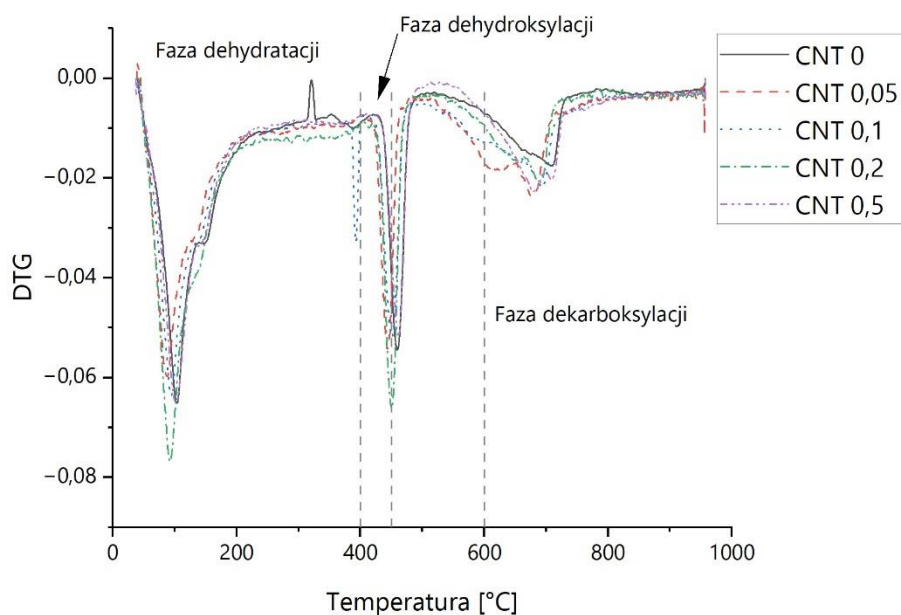
hydratacji do zaprawy referencyjnej, wyższy w każdym przypadku poza CNT 0,05. Wynik ten może wskazywać na pozytywny wpływ nanorurek węglowych na proces hydratacji zapraw cementowych, przy czym z uwagi na prezentowane wyniki najbardziej optymalną zawartością wydaje się być 0,2wt.%. Dla pozostałych dawek możliwe jest wystąpienie równoczesnego wpływu superplastyfikatora i CNT. Dodatek superplastyfikatora, który w różnych dawkach został użyty w każdej mieszance z opisywanej serii, mógł spowolnić reakcję hydratacji, a wynikowy wpływ SP i CNT zależy od balansu pomiędzy tymi dwoma składnikami. W przypadku próbki CNT 0,05 możliwe, iż dawka CNT była zbyt niska, aby ich wpływ był silniejszy niż superplastyfikatora. Z kolei dla CNT 0,5, której konsystencja była najgorsza spośród badanych mieszanek, wystąpić mógł dodatkowy efekt adsorpcji wody przez dużą dawkę CNT, co zmniejszyło ilość wody dostępnej do chemicznego związania nadal jednak szacunkowa ilość wody związanej chemicznie była większa niż w próbce referencyjnej co może sugerować pewien wpływ nanorurek węglowych.



Rysunek 4.28. Krzywe TG próbek o normowym stosunku piasek-cement

Analizując krzywą DTG (Rysunek 4.29) próbek o normowych proporcjach składników ponownie zaobserwować można wyróżniający się przebieg krzywej dla próbki CNT 0,2. W pierwszym pikcie, związanym z dekompozycją głównych produktów hydratacji pojawia się wyraźnie wyższa wartość dla próbki CNT 0,2 co wskazywać może na większy przyrost produktów hydratacji w tej mieszance. Również w drugim pikcie, w fazie dehydroksylacji widać wyraźnie większe tempo dekompozycji próbki CNT 0,2 co odpowiada wyższej zawartości wolnego wodorotlenku wapnia potwierdzonej w szacunkowych obliczeniach w tabeli 4.11. W fazie dekarbonizacji największe tempo spadku masy zmierzono dla próbki CNT 0,05, przy czym dla wszystkich próbek z CNT ubytek masy w tej fazie był większy niż dla próbki referencyjnej.

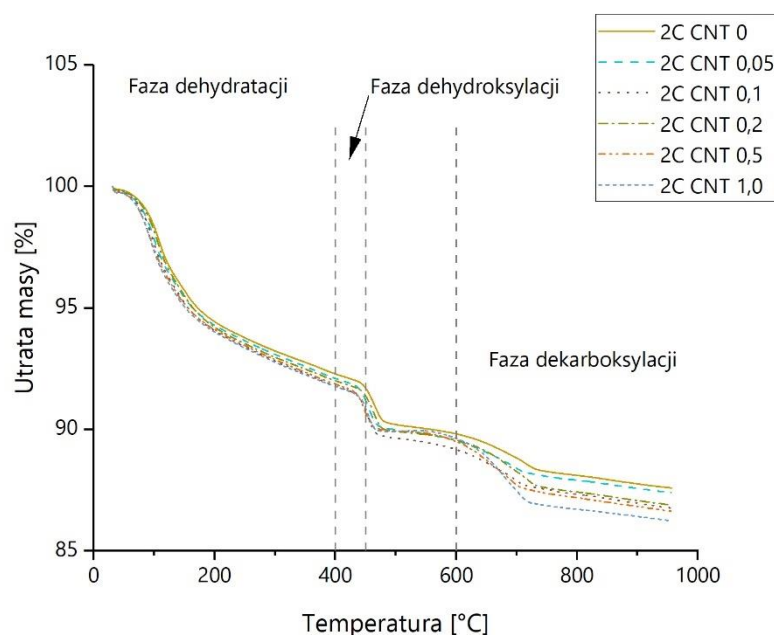
W obrębie pierwszych dwóch pików przebieg krzywej DTG dla wszystkich próbek z CNT za wyjątkiem CNT 0,2 był zbliżony do próbki referencyjnej co wskazuje na brak istotnych różnic w ilości wytworzonych produktów hydratacji. W obszarze skojarzonym z dekompozycją wodorotlenku wapnia również nie pojawiły się istotne różnice, jednak jak wynika z szacunkowych obliczeń ilość wolnego $\text{Ca}(\text{OH})_2$ była nieznacznie wyższa od referencyjnej dla wszystkich próbek z CNT, przy czym największą różnicę obliczono dla próbki CNT 0,2 i wynosiła ona 1,21pp. Wskazany wcześniej większy sumaryczny ubytek masy próbek z CNT dotyczy głównie fazy trzeciej, w której następuje dekompozycja węglanu wapnia. Źródła literaturowe [240–242] wskazują podobny zakres temperatur, 650–695°C, jako obszar, w którym następuje dekompozycja nanorurek węglowych. W zakresie tym nastąpiło zwiększenie tempa utraty masy dla wszystkich próbek z CNT oraz było ono większe niż dla próbki referencyjnej. Możliwe zatem, że zmiana ta była spowodowana nie tylko dekompozycją węglanu wapnia, ale również nanorurek węglowych stąd większa utrata masy dla próbek z CNT. Obserwacja ta może mieć wpływ na zawyżenie obliczonej zawartości wodorotlenku wapnia z uwagi na wykorzystanie we wzorze różnicy masy w fazie dekarboksylacji.



Rysunek 4.29. Krzywe DTG próbek o normowym stosunku piasek-cement

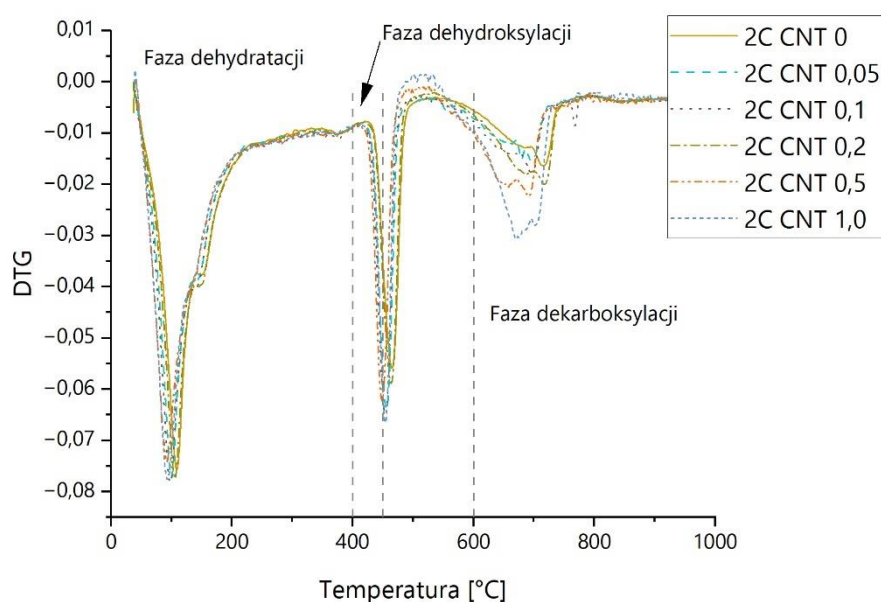
W przypadku próbek serii 2C przebieg krzywych TGA był bardziej zbliżony dla wszystkich próbek (Rysunek 4.30) przy czym wszystkie próbki z dodatkiem CNT wykazały większy ubytek masy od mieszanki referencyjnej. We wszystkich fazach różnice były zbliżone, z wyjątkiem fazy dekarboksylacji, w której próbka 2C CNT 0,05 wykazała podobny przebieg krzywej, a dla pozostałych próbek wraz ze wzrostem zawartości CNT spadek masy był coraz większy. Potwierdzają to wyniki przedstawione w tabeli 4.11, gdzie ubytek masy próbek serii 2C rośnie wraz ze wzrostem zawartości CNT za wyjątkiem próbki 2C CNT 0,2 której ubytek masy był mniejszy niż dla 2C CNT 0,1. Średnio ubytek masy był większy o 0,81pp w porównaniu z mieszanką referencyjną przy czym największą różnicę odnotowano dla próbki 2C CNT 1,0 równą 1,36pp, a najmniejszą równą 0,19pp dla 2C CNT 0,05. Oszacowana ilość wody chemicznie związanej była w przypadku wszystkich próbek poza 2C CNT 0,2 mniejsza niż w próbce referencyjnej co odzwierciedlają również wyniki obliczeń stopnia hydratacji. Próbka 2C CNT 0,2 jako jedyna wykazała wyższy stopień hydratacji oraz ilość związanej chemicznie wody niż mieszanka referencyjna. Próbki serii 2C nie zawierają superplastyfikatora, zatem można założyć, że różnice w ich składzie, w obrębie serii, wynikają głównie z wpływu nanorurek węglowych. Wobec tego, można stwierdzić, iż optymalną dawką z uwagi na stopień hydratacji zapraw cementowych jest 0,2wt.%.

Uzyskane wartości stopnia hydratacji oraz szacunkowe ilości wody związanej chemicznie są dla próbek serii 2C wyższe niż w przypadku proporcji normowych. Z uwagi na wyższą zawartość cementu w serii 2C jest to wynik spodziewany, ponieważ większa powierzchnia właściwa ziaren cementu jest dostępna dla wody co pozwala na intensyfikację reakcji hydratacji.



Rysunek 4.30. Krzywe TG próbek o zmienionym stosunku piasek-cement

Przebieg krzywej DTG (Rysunek 4.31) dla próbek 2C wykazywał niewielką zmienność dla pierwszych dwóch badanych faz. W fazie dehydratacji próbki z CNT wykazały niewiele wyższe tempo utraty masy w porównaniu do mieszanki referencyjnej co oznacza jedynie niewiele wyższą zawartość głównych produktów hydratacji. Podobny przebieg wystąpił w pikie w fazie dehydroksylacji. Obliczeniowe szacunki zawartości wodorotlenku wapnia (tab. 4.11) wykazały niewielki wzrost względem próbki referencyjnej dla wszystkich zapraw z wyjątkiem 2C CNT 0,05 oraz wyraźnie wyższe zawartości $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dla zapraw 2C CNT 0,2 oraz 2C CNT 1,0. Ponownie zaobserwowano wyraźne różnice w przebiegu krzywej DTG w trzecim analizowanym obszarze związanym z dekompozycją węglanu wapnia. Tempo utraty masy było wyraźnie większe dla próbek z CNT i co więcej rosło wraz ze wzrostem zawartości nanorurek węglowych. Wynik ten zdaje się potwierdzać wcześniejsze wnioski dotyczące próbek o normowych proporcjach składników. W zakresie temperatur 600-650°C może dochodzić do dekompozycji samych nanorurek węglowych na co wskazywałoby tempo utraty masy rosnące wraz ze wzrostem dawki CNT.



Rysunek 4.31. Krzywe DTG próbek o zmienionym stosunku piasek-cement

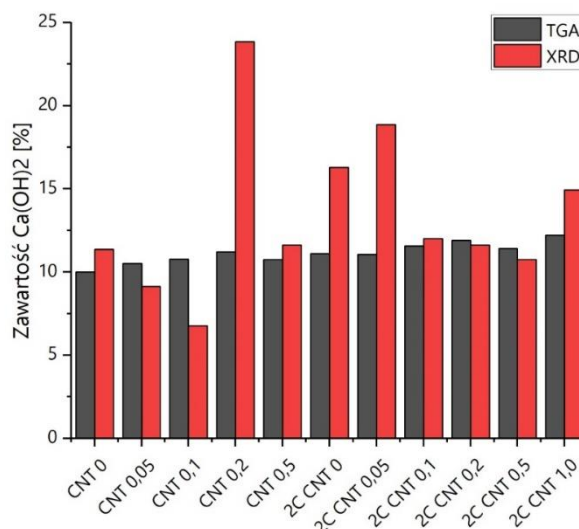
4.9.2.3. Podsumowanie

Wspólną cechą opisanych powyżej badań XRD oraz TGA jest możliwość oszacowania zawartości wodorotlenku wapnia (Portlandytu) w badanych próbkach. Obie metody są szacunkowe, opierające się na przybliżeniu dyfraktogramu przy użyciu funkcji matematycznych – metoda Rietvelda w XRD – lub szacunkach opartych na stosunkach masowych produktów hydratacji i przy założeniu, że ubytek masy w kolejnych fazach badania TGA związany jest głównie z dekompozycją badanych składników. Porównanie wyników obu szacunków przedstawiono na rysunku 4.32 i w tabeli 4.14.

Różnice w wynikach szacunków z obu badań są wyraźnie widoczne i wahają się od 2,51% dla próbki 2C CNT 0,2 do aż 112,57% dla próbki CNT 0,2. W celu sprawdzenia istotności statystycznej różnic w uzyskanych wynikach obliczono wartość testu t Studenta dla prób niezależnych na poziomie istotności 0,05. Obliczenia statystyczne wykonano w programie Origin Pro 2023. W kolumnie „istotność” w tabeli 4.13 przedstawiono wynik testu. Jako „1” oznaczono statystycznie istotne różnice pomiędzy uzyskanymi wynikami, a cyfrą „0” różnice statystycznie nieistotne na poziomie istotności 0,05. Jedynie dla czterech spośród badanych próbek uzyskano wynik wskazujący na nieistotną różnicę pomiędzy badaniami. Wyniki uzyskane z badania XRD są w większości przypadków wyższe niż w przypadku szacunków nad podstawie wyników TGA, które są do siebie zbliżone i lepiej wpisują się w oczekiwane wartości zawartości wodorotlenku wapnia dla próbek zapraw cementowych. W przypadku badania XRD możliwe jest, iż wyniki zostały zaburzone z uwagi na miejsce pobrania próbki oraz stopień jej rozdrobnienia co spowodowało zmniejszoną lub zwiększoną ekspozycję Portlandytu na wiązkę promieniowania padającą na próbkę. W badaniu TGA prawdopodobieństwo zaburzenia wyniku badania przez losowe różnice w próbkach lub błąd w ich przygotowaniu jest znacznie mniejsze z uwagi na całościowy charakter badania, w którym cała objętość próbki poddawana jest równomiernemu oddziaływaniu temperatury.

Tabela 4.14. Porównanie szacunkowych zawartości wodorotlenku wapnia określonych w badaniu TGA i XRD.

Próbka	XRD [%]	TGA [%]	Różnica [%]	Istotność [-]
CNT 0	11,36	10,00	13,56	1
CNT 0,05	9,12	10,52	15,39	1
CNT 0,1	6,76	10,77	59,38	1
CNT 0,2	23,83	11,21	112,57	1
CNT 0,5	11,60	10,75	7,86	0
2C CNT 0	16,29	11,11	46,64	1
2C CNT 0,05	18,87	11,05	70,71	1
2C CNT 0,1	12,00	11,56	3,83	0
2C CNT 0,2	11,61	11,90	2,51	0
2C CNT 0,5	10,74	11,42	6,31	0
2C CNT 1,0	14,92	12,20	22,32	1



Rysunek 4.32. Porównanie szacunkowych zawartości wodorotlenku wapnia określonych w badaniu XRD i TGA.

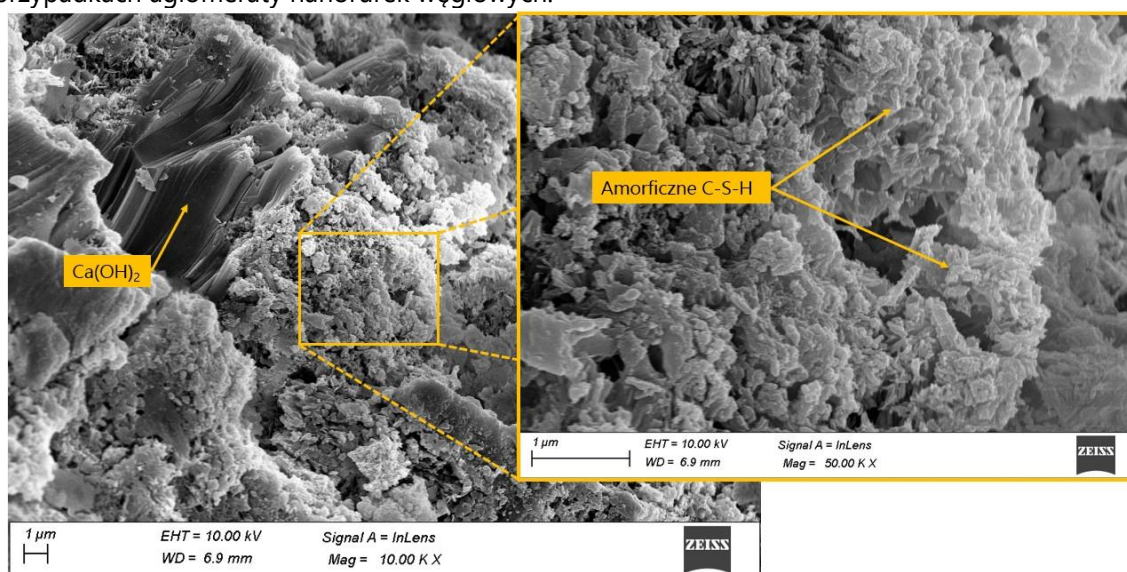
4.9.3. Skaningowa mikroskopia elektronowa

4.9.3.1. Założenia i metoda badań

Obrazowanie mikrostruktury zapraw cementowych z CNT wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) HRSEM SUPRA 35 (Zeiss). Badania wykonano na fragmentach próbek pozostałych po badaniach wytrzymałości mechanicznej wykonywanych po 28 dniach dojrzewania. Niewielkie, nieregularne odłamki próbek zaprawy umieszczono w napylarce próżniowej w celu pokrycia ich przewodzącą warstwą złota o grubości kilku nm. Zabieg ten jest niezbędny do zapewnienia odprowadzenia elektronów z powierzchni obserwowanych próbek i umożliwienia ich obserwacji. Zdjęcia wykonywano na powierzchni przełomu fragmentów próbek w zakresie przybliżeń od pięciu do pięćdziesięciu tysięcy w celu odnalezienia różnic w budowie mikrostruktury matrycy cementowej oraz udziale poszczególnych produktów hydratacji.

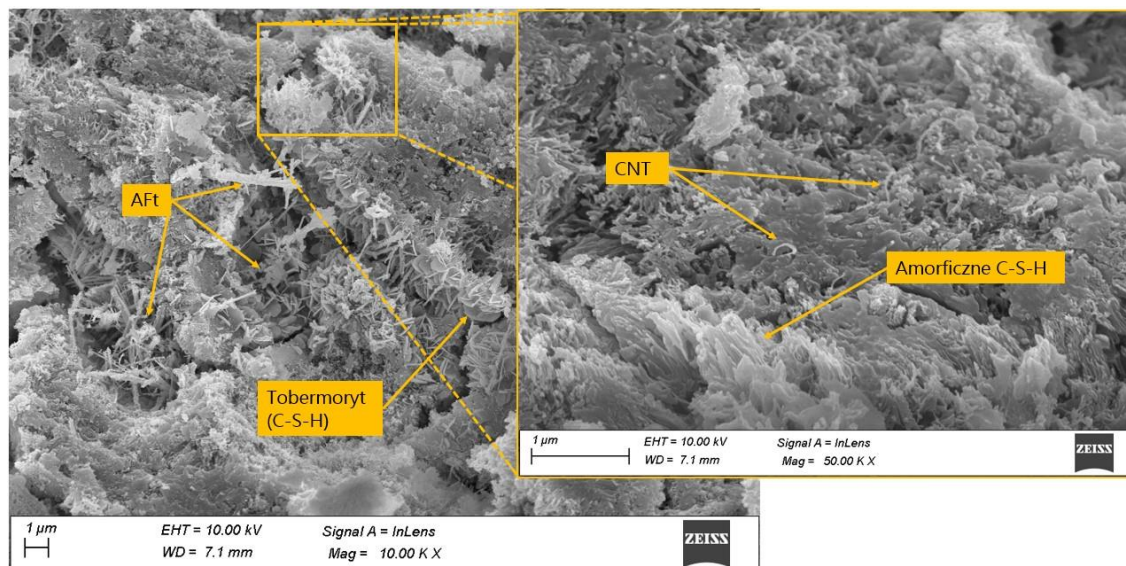
4.9.3.2. Wyniki badań

Uzyskane obrazy przedstawiono na zdjęciach 4.33-4.44. Na zdjęciach pokazano zaobserwowane na fragmentach próbek produkty hydratacji, głównie amorficzną fazę C-S-H, pory w matrycy oraz w kilku przypadkach aglomeraty nanorurek węglowych.



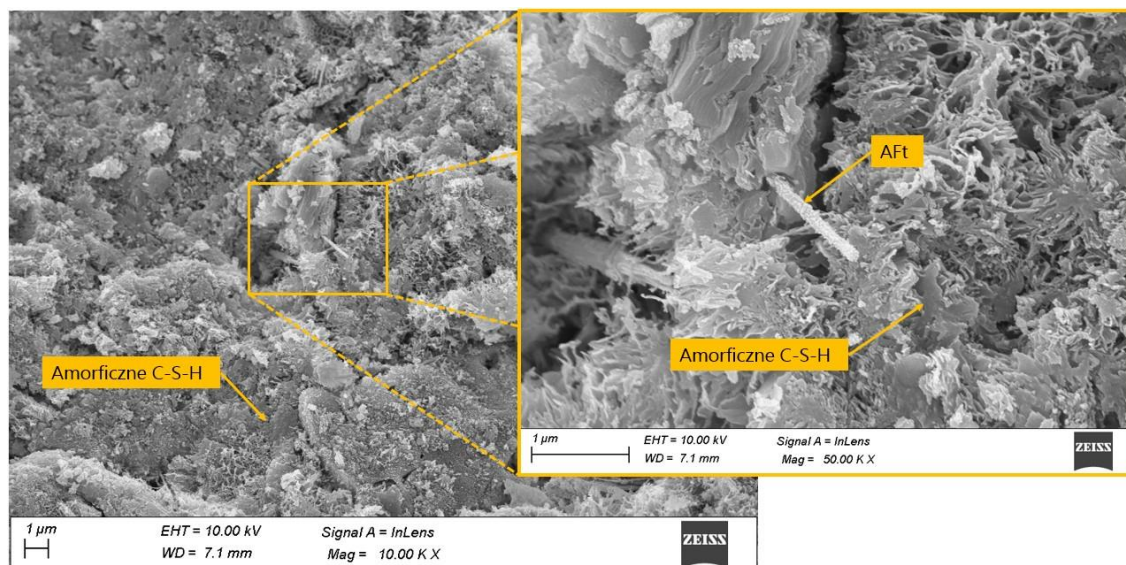
Rysunek 4.33. Zdjęcia SEM mikrostruktury zaprawy CNT 0.

Na obserwowanym fragmencie próbki zaprawy CNT 0 widoczne były głównie struktury nałożonych na siebie płytek Portlandytu, które utworzyły strukturę krystaliczną oraz liczna amorficzna faza C-S-H, która na badanym fragmencie narosła w zaokrąglonym kształcie co sugerować może jej narastanie na ziarnie cementu lub kruszywa.



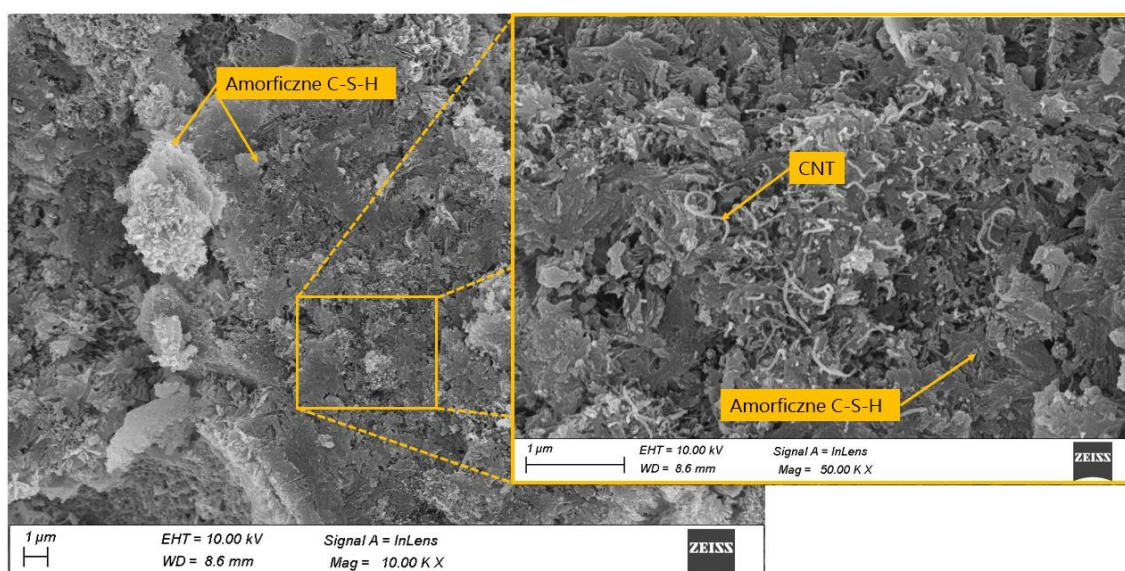
Rysunek 4.34. Zdjęcia SEM mikrostruktury zaprawy CNT 0,05.

W zaprawie CNT 0,05 zaobserwowano znacznie więcej rodzajów produktów hydratacji. Pojawiły się podługne kryształy żelazioglinianów (Aft), które powstają we wczesnej fazie reakcji hydratacji i wśród których pojawia się Ettringit. Ponadto, zaobserwowano kolejną formę fazy C-S-H pod postacią płytek Tobermorytu stanowiącego bardziej uporządkowaną formę uwodnionego krzemianu wapnia. W powiększeniu pięćdziesięciu tysięcy razy pojawiły się również obiekty przypominające nanorurki węglowe wyłaniające się w kilku obszarach matrycy cementowej.



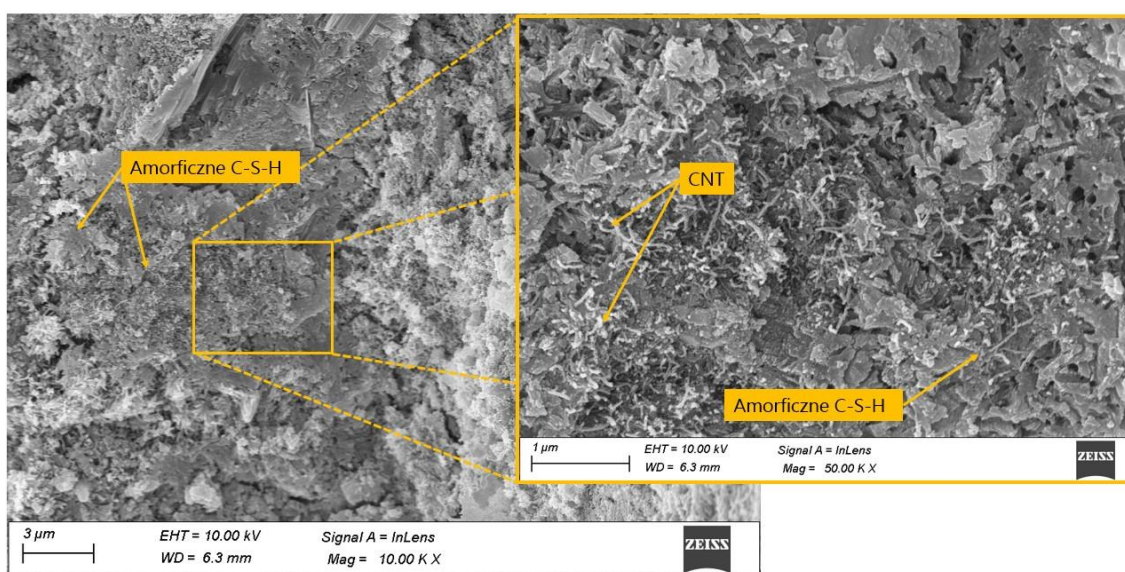
Rysunek 4.35. Zdjęcia SEM mikrostruktury zaprawy CNT 0,1.

W mikrostrukturze zaprawy CNT 0,1 zaobserwowano ponownie zagęszczoną fazę C-S-H w formie amorficznej oraz silnie wykształcone podługne kryształy Ettringitu pokryte częściowo prawdopodobnie innymi produktami hydratacji.

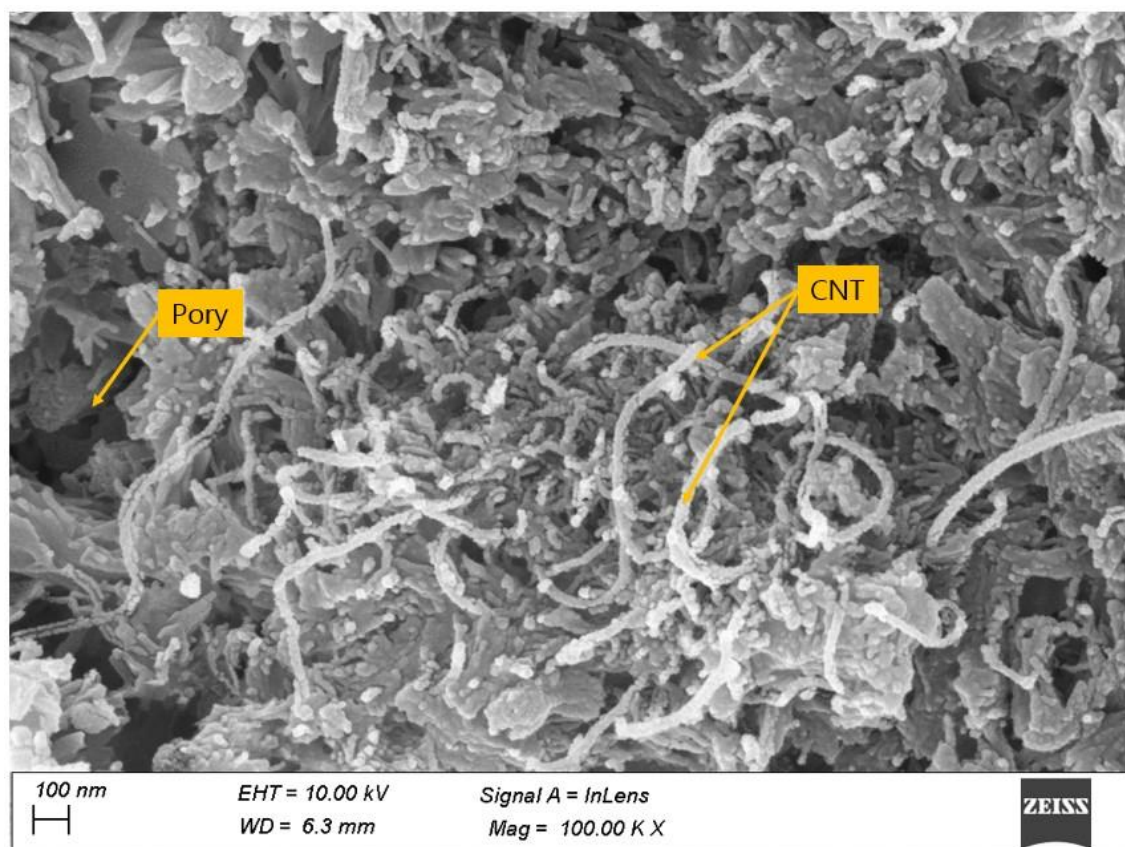


Rysunek 4.36. Zdjęcia SEM mikrostruktury zaprawy CNT 0,2

W zaprawie CNT 0,2 ponownie zaobserwowano gęste, amorficzne struktury fazy C-S-H tym razem jednak z wyraźnie większą ilością porów pomiędzy strukturami. Na powierzchni pojawiły się również wyraźnie widoczne nanorurki węglowe.

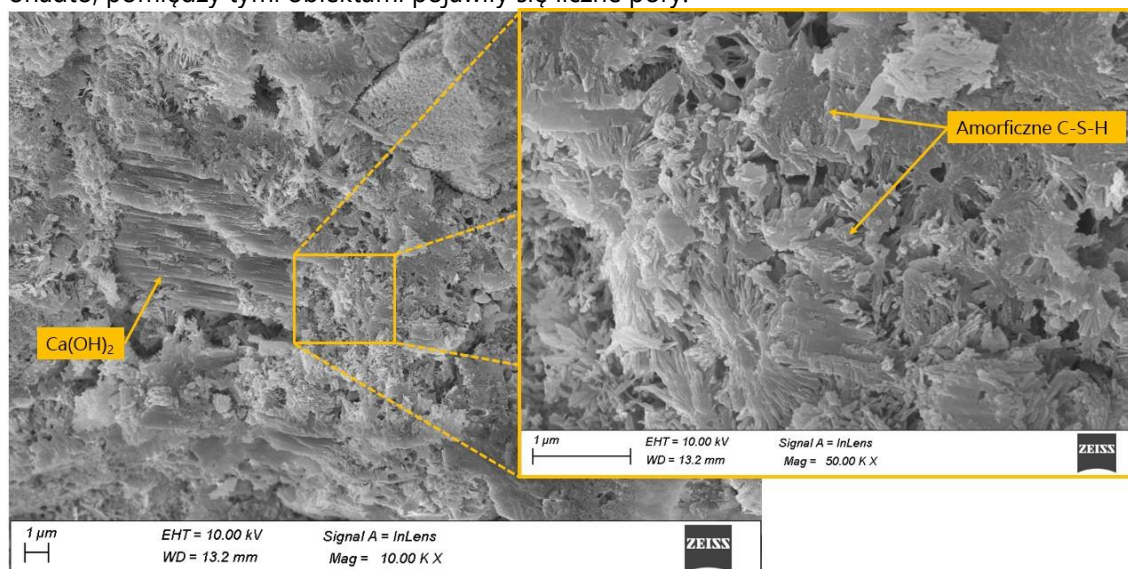


Rysunek 4.37. Zdjęcia SEM mikrostruktury zaprawy CNT 0,5



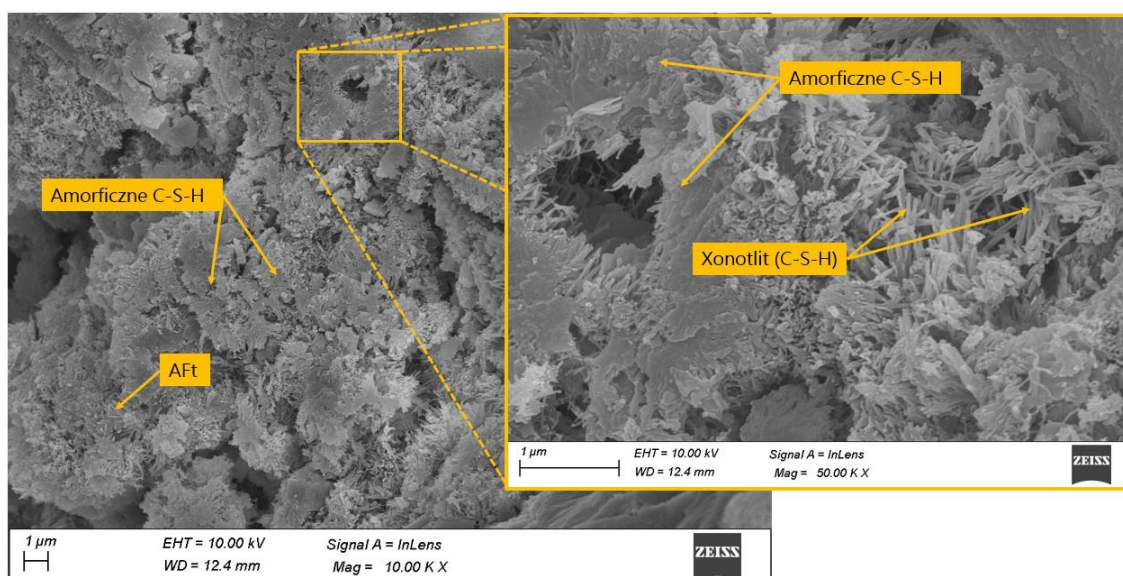
Rysunek 4.38. Zdjęcie szczegółowe SEM mikrostruktury zaprawy CNT 0,5

Struktura zaprawy CNT 0,5 również zawierała głównie zagęszczoną, amorficzną fazę C-S-H. W większych zbliżeniach udało się zaobserwować liczne aglomeraty nanorurek węglowych w związku z czym wykonano dodatkowe zdjęcie w powiększeniu stu tysięcy. W tej skali zaobserwowano wyraźne skupiska nanorurek węglowych połączonych z matrycą, splecionych ze sobą oraz pokrytych narastającymi produktami hydratacji. Ponadto, pomiędzy tymi obiektami pojawiły się liczne pory.



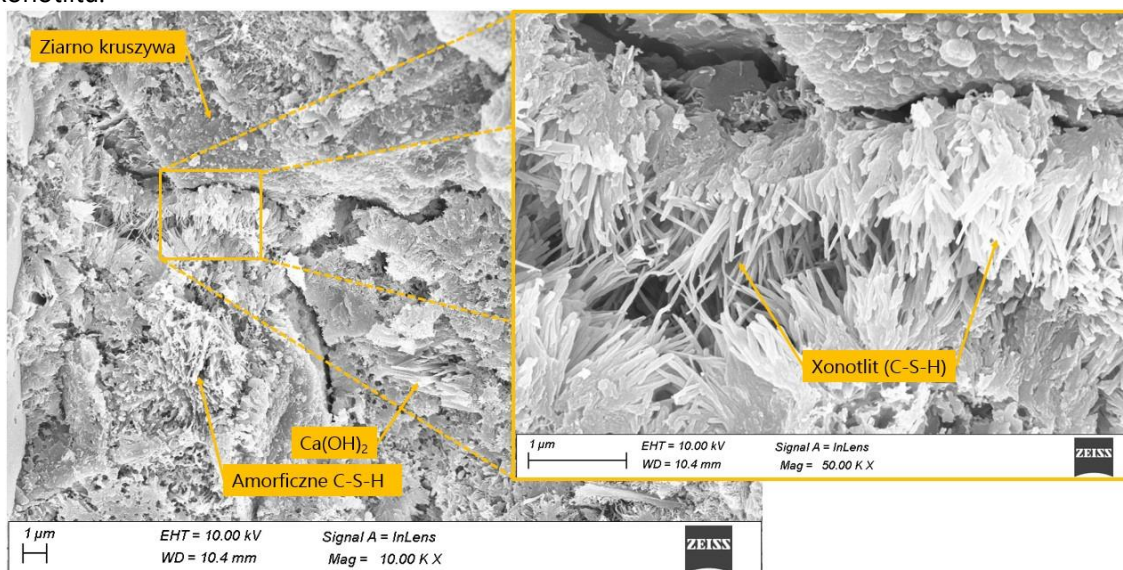
Rysunek 4.39. Zdjęcia SEM mikrostruktury zaprawy 2C CNT 0.

W próbce 2C CNT 0 nie zaobserwowano istotnych anomalii w strukturze matrycy. W badanym fragmencie widoczne były znaczne ilości gęsto ułożonej, amorficznej fazy C-S-H oraz struktury złożone z nałożonych na siebie płytek Portlandytu połączonych z C-S-H.



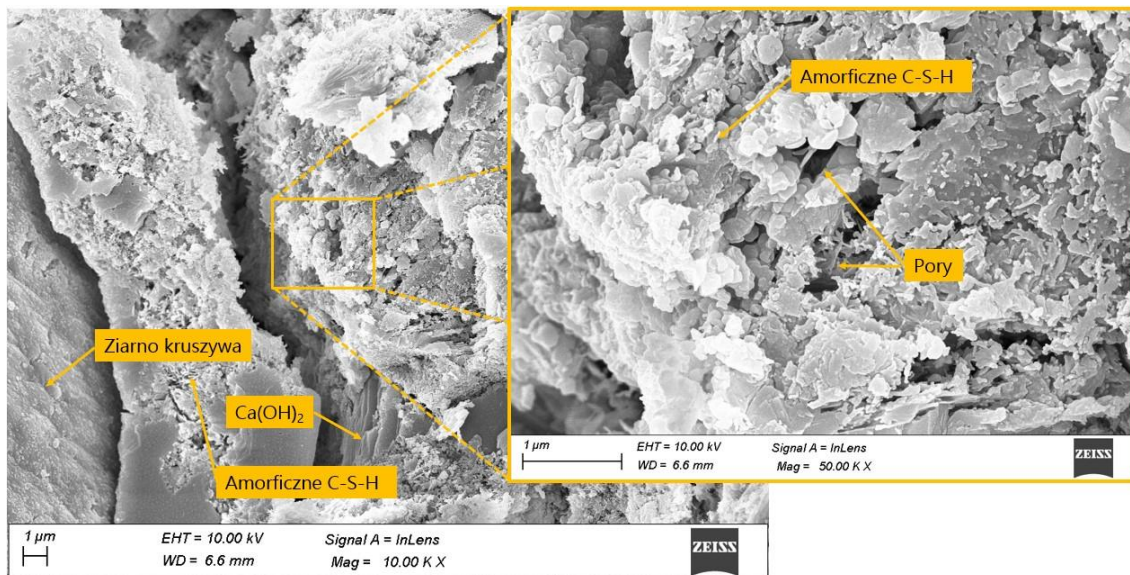
Rysunek 4.40. Zdjęcia SEM mikrostruktury zaprawy 2C CNT 0,05.

Struktura zaprawy 2C CNT 0,05 ponownie zawierała duże ilości amorficznej fazy C-S-H, jednakże zaobserwowano również inną formę uwodnionego krzemianu wapnia jaką są podłużne i łączące się ze sobą struktury Xonotlitu. Ponadto, w badanym fragmencie pojawiły się liczne spękania oraz pory. Na zdjęciu w powiększeniu pięćdziesięciu tysięcy widoczne jest swego rodzaju zasklepienie porów przez narastające formy Xonotlitu.



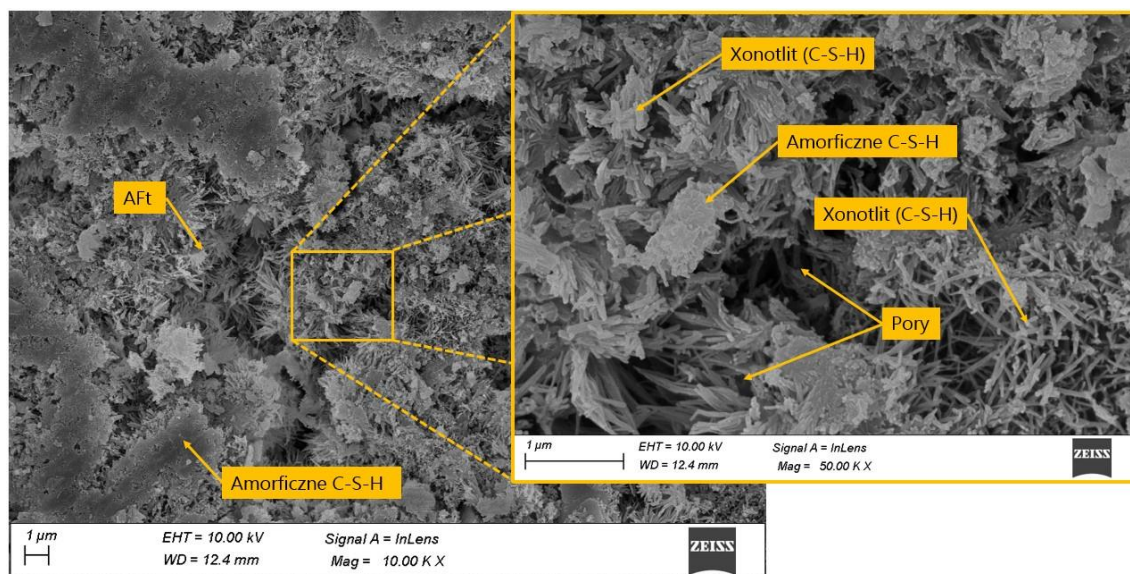
Rysunek 4.41. Zdjęcia SEM mikrostruktury zaprawy 2C CNT 0,1.

W zaprawie 2C CNT 0,1 ponownie pojawiły się podłużne formacje Xonotlitu, które na obserwowanym fragmencie narastały wraz z innymi produktami hydratacji na ziarnie kruszywa drobnego łącząc krawędzie porów. Zaobserwowano również niewielkie formacje płytek Portlandytu oraz zarysowania będące prawdopodobnie przestrzenią pomiędzy ziarnami kruszywa lub cementu.



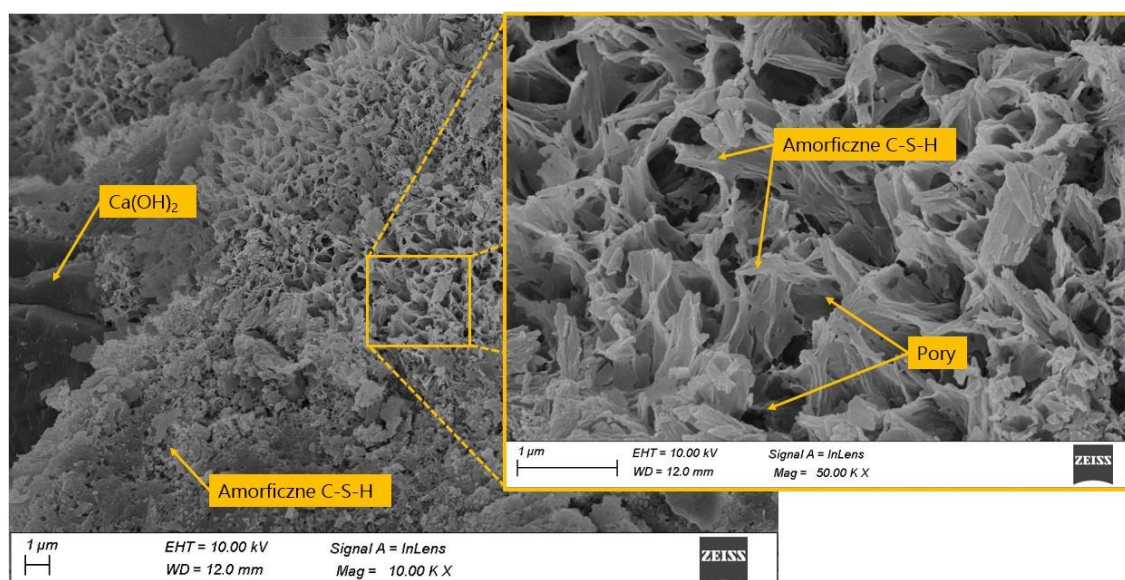
Rysunek 4.42. Zdjęcia SEM mikrostruktury zaprawy 2C CNT 0,2.

Struktura zaprawy 2C CNT 0,2 ponownie składała się głównie z amorficznej fazy C-S-H. Obserwowany fragment ponownie znajdował się w strefie interfejsu pomiędzy zaczynem, a kruszywem jednak w tym przypadku nie zaobserwowano narastających na ziarnie produktów hydratacji, które mogłyby łączyć je z matrycą. Poza wyraźnymi pustkami w strefie kontaktowej pojawiły się również mikropory pomiędzy strukturami C-S-H.



Rysunek 4.43. Zdjęcia SEM mikrostruktury zaprawy 2C CNT 0,5.

Mikrostruktura zaprawy 2C CNT 0,5 wykazała bardzo dużą porowatość zwłaszcza w obserwacjach w powiększeniu pięćdziesięciu tysięcy razy. Widoczne były podłużne kryształy fazy Aft, a faza C-S-H wystąpiła w odmianie amorficznej, ale również w licznych podłużnych formach Xonotlitu, które łączyły się w większe struktury.



Rysunek 4.44. Zdjęcia SEM mikrostruktury zaprawy 2C CNT 1,0.

Faza C-S-H w zaprawie 2C CNT 1,0 również wystąpiła w amorficznej i słabo wykształconej formie co ponownie przełożyło się na wysoką porowatość pomiędzy gąbczastą strukturą. Pojawiły się również większe, pojedyncze płytki Portlandytu.

4.9.3.3. Podsumowanie

Przedstawione zdjęcia mikrostruktury zapraw cementowych wskazują głównie na różnice w formie fazy C-S-H. W przypadku obydwu serii próbek w zaprawach z dodatkiem nanorurek węglowych częściej występowały formy inne niż amorficzna, co mogłoby wskazywać na różnice w przebiegu reakcji hydratacji badanych zapraw. Słabiej wykształcone formy C-S-H występowały głównie w zaprawach serii 2C z dodatkiem nanorurek węglowych. Możliwe, iż zmiana formy występowania uwodnionych krzemianów wapnia w próbkach z dodatkiem CNT jest spowodowana ich wpływem na reakcję hydratacji. Obserwacje SEM nie są jednak wystarczającym dowodem na potwierdzenie tej teorii. Obliczony z badań TGA stopień hydratacji był w przypadku wszystkich próbek z serii 2C z dodatkiem CNT niższy niż dla zaprawy 2C CNT 0. Jedynym wyjątkiem była zaprawa 2C CNT 0,2, która miała wyższy stopień hydratacji od swojej referencji, a w obserwacjach SEM jako jedyna z próbek z dodatkiem nanorurek węglowych nie miała w swej strukturze słabo wykształconych form C-S-H. W obserwowanych fragmentach próbek nie zaobserwowano wielu z pozostałych produktów hydratacji. Ettringit oraz inne formy żelazoglinianów wystąpiły w kilku skupiskach w próbkach o niskiej zawartości CNT. Kryształy Portlandytu pojawiły się w formie nałożonych na siebie płytek, które ułożone były gęściej w próbkach referencyjnych obydwu serii. W próbkach o wysokiej zawartości CNT wyraźnie widoczne były pory zarówno większe występujące pomiędzy skupiskami produktów hydratacji jak i mikropory o wielkości kilku mniejszej niż 1 μm. Nanorurki węglowe odkryto jedynie w dwóch spośród obserwowanych próbek. W CNT 0,2 pojawiły się one na powierzchni i nie było widoczne ich połączenie z matrycą cementową. Podobnie w CNT 0,5, gdzie zaobserwowano liczne skupiska nanorurek węglowych częściowo połączonych z matrycą i narastającymi na nich produktami hydratacji. W próbkach serii 2C nanorurki nie pojawiły się w obserwowanych fragmentach nawet w próbkach o najwyższej ich zawartości co mogłoby sugerować ich lepszą dyspersję w matrycy. Wnioski z obrazowania SEM są prawdziwe jedynie dla zaprezentowanych fragmentów próbek. Biorąc pod uwagę punktowy charakter obserwacji, a także dużą różnorodność kompozycji matrycy cementowej, możliwe jest, iż obserwacje innego fragmentu próbki zaprawy cementowej dałyby istotnie odmienne wyniki.

4.9.4. Porowatość

4.9.4.1. Założenia i metoda badań

Badania mikrostruktury nanokompozytów cementowych uzupełniono o pomiary porowatości i rozkładu porów w matrycy. Wykorzystano w tym celu porozymetrię rtęciową (*ang. MIP Mercury Intrusion Porosimetry*).

Zgodnie z wymaganiami użytej aparatury do badania porowatości próbek przygotowano niewielkie fragmenty o kształcie zbliżonym do prostopadłościanu o masie w zakresie 1,1 – 1,3g. W badaniach użyto porozymetru Micrometrics MicroActive AutoPore, który oddziaływał z ciśnieniem absolutnym, określanym w stosunku do pełnej próżni równym 33 000 psia (227,53 MPa). Kąt zwilżania określono jako 130°. Z uwagi na wysokie ciśnienie, pod którym wtłaczana jest rtęć badanie ma charakter niszczący i może powodować powstawanie spękań w strukturze materiału wpływających w pewnym stopniu na dokładność pomiaru porowatości całkowitej. W celu zaobserwowania ewentualnych istotnych różnic w przebiegu badania oraz zaprezentowania reprezentatywnych wyników pomiar wykonano dla dwóch próbek z każdej z mieszanek. Próbkę zbadano w wieku 28 dni.

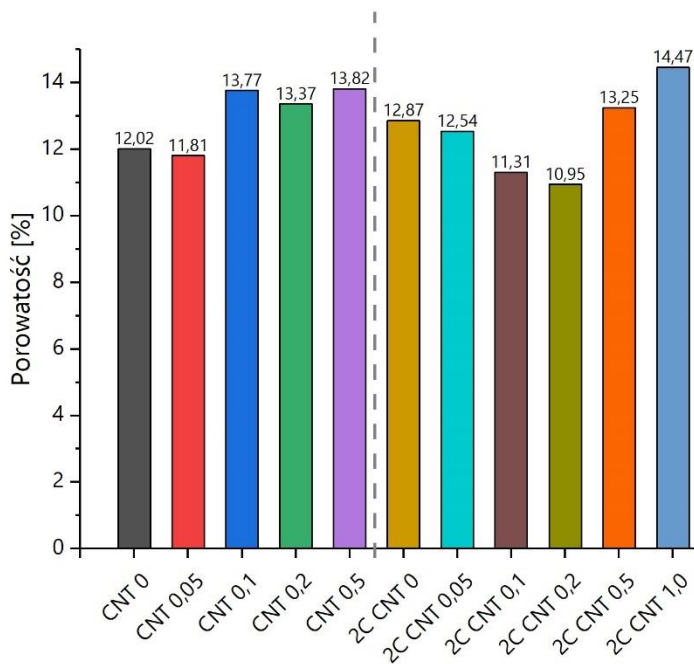
Wielkość porów, zgodnie z wytycznymi IUPAC (*ang. International Union of Pure and Applied Chemistry*) klasyfikuje się do jednej z następujących grup w zależności od ich średnicy:

- Mikropory – do 2nm;
- Mezopory – 2 do 50nm;
- Makropory – powyżej 50nm.

Parametry urządzenia pozwalają na badanie porów do średnicy 5nm, zatem wyniki opisują jedynie mezopory oraz makropory.

4.9.4.2. Wyniki badań

Uzyskane wyniki przedstawiono na dwóch typach wykresów. Wykresy całkowitej intruzji przedstawiają zależność całkowitej intruzji w stosunku do średnicy porów i reprezentują całkowitą porowatość próbek. Wykresy zależności pochodnej objętości rtęci po logarytmie średnicy porów, odpowiadają rozkładowi średnicy porów o danej średnicy. Dodatkowo, na rysunku 4.45 przedstawiono różnice w porowatości całkowitej obliczone przez oprogramowanie porozymetru w czasie badania.

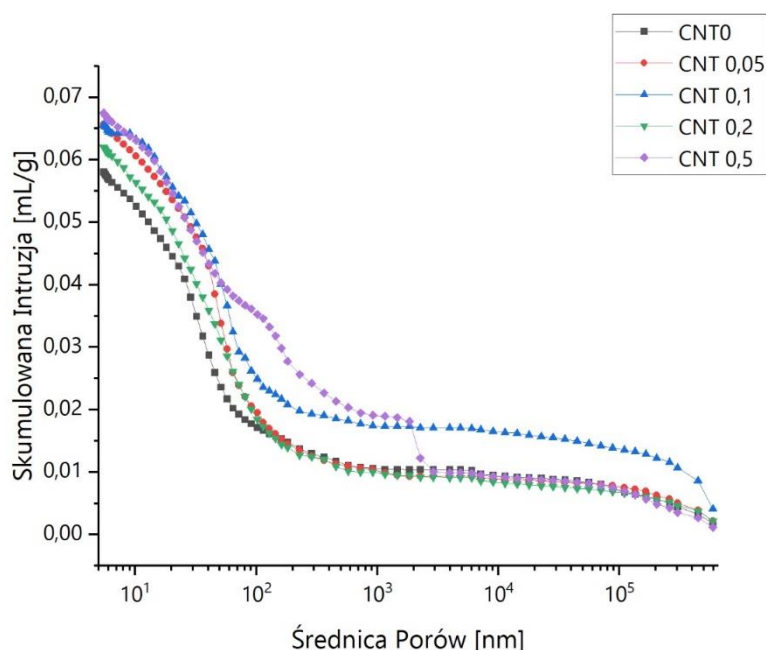


Rysunek 4.45. Porównanie porowatości całkowitej badanych próbek

Całkowita porowatość badanych próbek wykazała wyraźną zmienność pomiędzy badanymi seriami. W serii o normowych proporcjach składników całkowita porowatość wyznaczona przez aparaturę pomiarową oraz

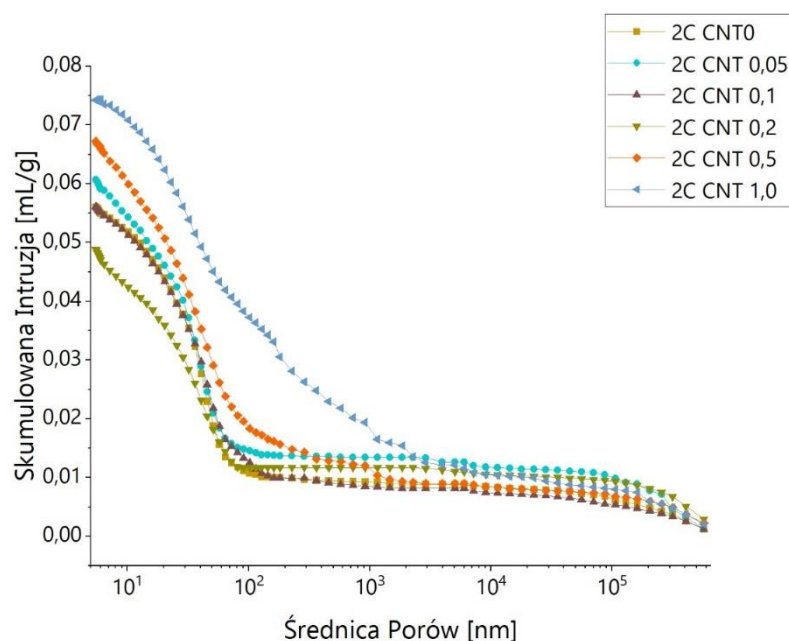
przedstawiona na rysunku 4.46 była wyższa niż dla próbki referencyjnej dla wszystkich mieszanek poza CNT 0,05, dla której porowatość była niższa o 0,21pp. Różnice w tym przypadku mogą wynikać z podwyższonej zawartości powietrza względem mieszanki referencyjnej. Jak ustalono w rozdziale 4.6 zawartość powietrza w świeżej zaprawie w przypadku serii o normowych proporcjach składników była wyższa dla próbek z CNT z wyłączeniem próbki CNT 0,5. W przypadku próbek CNT 0,1 oraz CNT 0,2, których porowatość była wyższa o kolejno 1,75pp i 1,35pp zmierzona zawartość powietrza była wyższa o 3,1pp i 3,6pp. Tak istotna różnica mogła wpłynąć na zwiększenie porowatości w stwardniałej zaprawie. W przypadku próbki CNT 0,05 zawartość powietrza była wyższa o 1,6pp, jednak nie wpłynęło to na zwiększenie porowatości względem zaprawy referencyjnej. Uzyskana różnica jest niewielka i możliwe, że wyniknęła z niewielkiego zwiększenia stopnia hydratacji zaprawy pod wpływem dodatku CNT. Mieszanka CNT 0,5, pomimo zawartości powietrza niższej od referencji wykazała porowatość wyższą o 1,8pp. Wynik ten może być wyjaśniony przez adsorpcję wody spowodowaną wysokim dodatkiem nanorurek węglowych. Ponadto, konsystencja zaprawy CNT 0,5 była najmniej płynna co mogło wpłynąć na gorsze jej zagęszczenie i zwiększenie ilości porów, a duża lepkość utrudniła odprowadzenie powietrza z mieszanki. Podobnie jak w przypadku badania właściwości reologicznych możliwe jest, że duże aglomeraty nanorurek węglowych zaadsorbowały wodę prowadząc do osuszenia i zwiększenia się objętości porów. Podobny mechanizm w mniejszej skali mógł również wpłynąć na zwiększenie porowatości próbek CNT 0,1 i CNT 0,2. Wszystkie próbki w tej serii zawierały dodatek superplastyfikatora w różnych dawkach, który mógł wpłynąć w pewnym stopniu napowietrzyć zaprawę i doprowadzić do zwiększenia porowatości. Porównując uzyskane wyniki z zawartością powietrza w próbkach określoną w rozdziale 4.6 wskazać można niewielką zależność dla próbek o normowych proporcjach składników. Próbki tej serii miały wyższą zawartość powietrza od próbki referencyjnej co mogło mieć wpływ na zwiększenie porowatości. Wyjątkiem są CNT 0,5 która miała niższą zawartość powietrza od mieszanki referencyjnej jednak w tym wypadku większą rolę w zwiększeniu porowatości mogła odegrać wspomniana wcześniej konsystencja oraz trudności w zagęszczeniu. W przypadku serii 2C, w której próbki z CNT miały zbliżoną zawartość powietrza do próbki referencyjnej nie pojawia się jasna korelacja zawartości powietrza z porowatością. Gęstość objętościowa w stanie suchym zmierzona w rozdziale 4.7 wykazała pewien stopień korelacji z wynikami porowatości próbek o normowych proporcjach składników. Niższa od zaprawy referencyjnej gęstość objętościowa próbek CNT 0,1 oraz CNT 0,2 odpowiada ich większej porowatości z kolei w przypadku próbek CNT 0,05 oraz CNT 0,5 nie pojawia się związek pomiędzy ich gęstością objętościową, a porowatością. Niższa od referencyjnej porowatość próbki CNT 0,05 przy wyraźnie niższej gęstości objętościowej w stanie suchym spowodowana może być przez mniejszą średnicą porów lub lokalnym doszczelnieniem struktury przez CNT i produkty hydratacji. Z kolei próbka CNT 0,5 przy wyższej porowatości wykazała gęstość objętościową równą CNT 0 co może ponownie być spowodowane przytoczonymi wcześniej trudnościami w zagęszczeniu zaprawy CNT 0,5 oraz jej zwartą konsystencją.

Całkowita porowatość próbek zdaje się nie wykazywać jasnej korelacji z wynikami badania skurczu. W przypadku próbek o normowych proporcjach składników próbki, CNT 0,05 i CNT 0,1, które miały niższe wartości odkształceń skurczowych niż próbka CNT 0 wykazały wyższą lub zbliżoną porowatość do próbki referencyjnej. Najwyższą porowatość oraz najwyższy skurcz uzyskano dla próbki CNT 0,5, jednakże różnica w porowatości jest znacznie mniejsza niż różnica w skurczu zatem można wnioskować, iż w przypadku tej próbki jak i pozostałych z serii o normowych proporcjach składników porowatość ogólna nie jest główną przyczyną różnic w wartościach skurczu wysychania. Również w przypadku serii 2C nie pojawia się jednoznaczna zależność pomiędzy porowatością całkowitą, a wartością odkształceń skurczowych. Wszystkie próbki wykazały wyższy skurcz w porównaniu do zaprawy 2C CNT 0 jednak porowatość całkowita próbek 2C CNT 0,05, 2C CNT 0,1 oraz 2C CNT 0,2 była wyraźnie niższa niż zaprawy referencyjnej co ponownie wskazuje na potencjalnie niewielki wpływ porowatości całkowitej na wartości odkształceń skurczowych.



Rysunek 4.46. Sumaryczna intruzja rtęci dla próbek o normowym stosunku piasek-cement

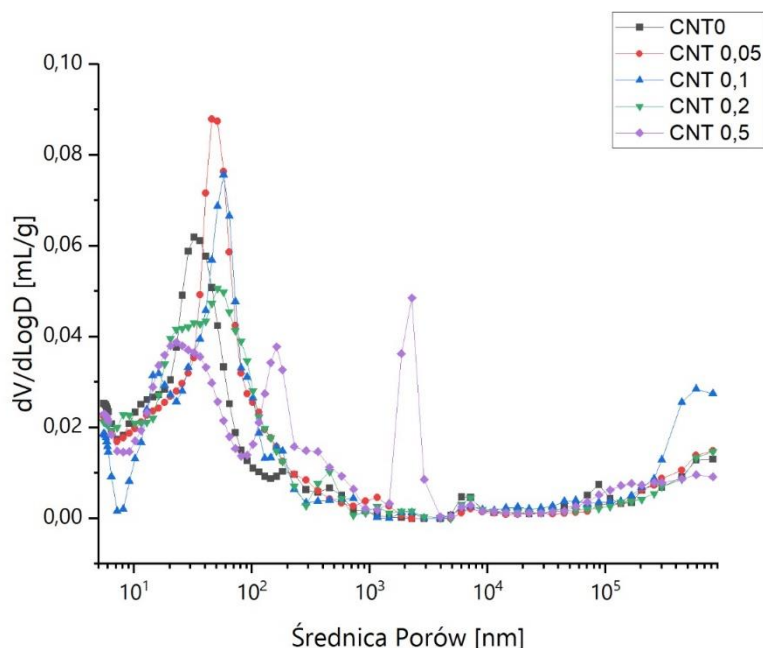
Próbki o zwiększonej zawartości cementu w większości przypadków wykazały niższą porowatość całkowitą niż próbka referencyjna (Rysunek 4.47). Zaobserwować można trend spadku porowatości wraz ze wzrostem dawki CNT do 2C CNT 0,2. Podobnie jak w wynikach poprzednich badań po przekroczeniu zawartości 0,2wt.% CNT następuje wyraźna zmiana trendu obserwowana dla próbek 2C CNT 0,5 oraz 2C CNT 1,0. Próbki te miały porowatość większą od referencji o kolejno 0,38pp i 1,6pp. Dla próbki 2C CNT 0,05 podobnie jak dla mieszanki o normowych proporcjach składników i tej samej dawce CNT różnica względem mieszanki referencyjnej była niewielka i wyniosła 0,33pp. Próbki 2C CNT 0,1 i 2C CNT 0,2 wykazały z kolei spadek porowatości o kolejno 1,56pp i 1,92pp. W próbkach serii 2C nie obserwowano wyraźnych trendów w kwestii zawartości powietrza w świeżej zaprawie. Wszystkie próbki miały wyższą zawartość powietrza niż zaprawa referencyjna jednak nie pojawiła się jednoznaczna korelacja z zawartością CNT. W przypadku serii 2C większy wpływ ma sam udział nanorurek węglowych oraz zwiększona ilość cementu. Nanorurki węglowe mogą przy niższych dawkach przyspieszać reakcję hydratacji przez co zmniejsza się porowatość całkowita. Dla wysokich dawek przeważać może efekt adsorpcji wody przez aglomeraty CNT, co podobnie jak w przypadku serii o proporcjach normowych, powoduje odciągnięcie wody z porów i zwiększenie porowatości. Ponadto, zwiększona ilość cementu powoduje doszczelnienie matrycy poprzez udostępnienie większej ilości cementu do reakcji. Wyniki gęstości objętościowej w stanie suchym wykazały niewielką różnicę pomiędzy próbką 2C CNT 0, a wszystkimi próbkami z CNT z wyjątkiem 2C CNT 0,5 oraz 2C CNT 1,0. Próbki te miały wyraźnie niższą gęstość co pozostaje w związku z ich wyższą porowatością. Zmniejszona porowatość pozostałych próbek przy niemal niezmienniej gęstości objętościowej wynikać może ponownie z doszczelnienia struktury poprzez produkty hydratacji lub nanorurki węglowe, których bardzo mała masa nie wpłynęła znacząco na zmianę gęstości objętościowej zapraw.



Rysunek 4.47. Sumaryczna intruzja rtęci dla próbek o zmienionym stosunku piasek-cement

Wykres na rysunku 4.48 przedstawia rozkład objętości porów w próbkach o normowych proporcjach składników. Pomimo zwiększenia ogólnej porowatości materiałów względem próbki referencyjnej, w rozkładzie porów widoczne są wyraźne różnice w zależności od dawki CNT. W zakresie mniejszych mezoporów większość badanych próbek z CNT wykazała mniejszą objętość tych porów w stosunku do próbki referencyjnej. Jedynie w przypadku CNT 0,2 w zakresie wielkości porów około 7nm wskazać można większą ich objętość niż w CNT 0.

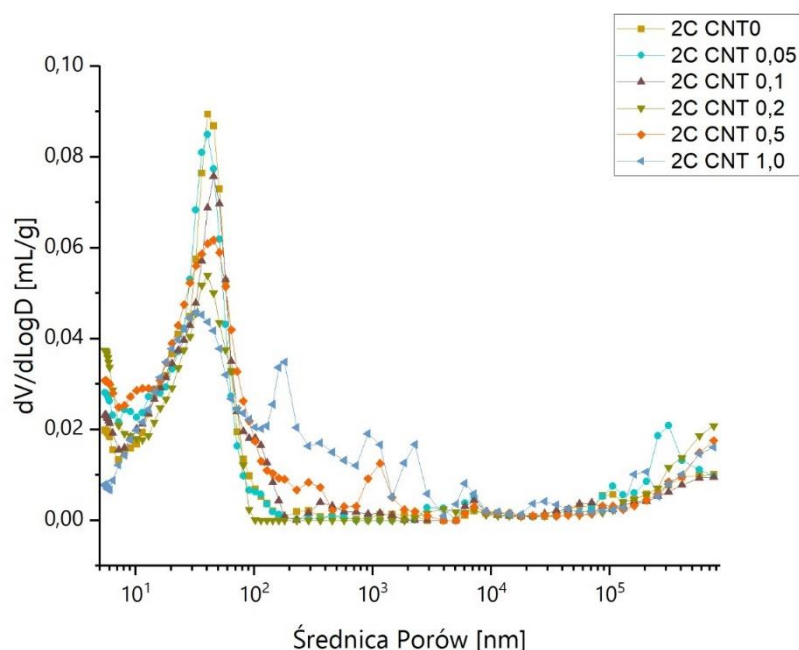
Dla mezoporów o wielkościach około 20-50nm wystąpiły największe różnice w objętości porów. Wszystkie badane próbki wykazały w tym obszarze maksimum objętości porów, jednak próbki z CNT, poza CNT 0,5 wykazały przesunięcie tego piku w stronę górnej granicy badanego zakresu. Dla mieszanki CNT 0,5 wystąpiły aż trzy piki o zbliżonej wielkości co wskazuje na większe zróżnicowanie wielkości porów w matrycy. Różnice dla większych średnic porów mogą być związane z gorszą konsystencją oraz zagęszczeniem zaprawy z tak wysoką dawką CNT. W zakresie makroporów różnice pomiędzy badanymi próbkami są niewielkie, poza wspomnianą mieszanką CNT 0,5 oraz CNT 0,1 w której nastąpił wzrost objętości makroporów o średnicy około 0,59mm. Różnice w wielkości, porów bardziej niż całkowita zmierzona porowatość, pokrywają się z wynikami pomiaru odkształceń skurczowych. Próbki CNT 0,05 i CNT 0,1, których zawartość mezoporów była znacznie wyższa niż pozostałych próbek wykazały najmniejszy skurcz, mniejszy niż próbki referencyjnej CNT 0. Możliwe zatem, że główną rolę w przypadku odkształceń skurczowych badanych zapraw odegrały w przypadku serii o normowych proporcjach składników pory większe niż 50nm zwłaszcza biorąc również pod uwagę rozkład porów w zaprawie CNT 0,5, w której wysoka ilość makroporów mogła łączyć się z bardzo wysokimi odkształceniami skurczowymi.



Rysunek 4.48. Rozkład objętości porów w zależności od średnicy dla próbek o normowym stosunku piasek-cement

Rozkład objętości porów w próbkach serii 2C przedstawiono na wykresie 4.49. Różnice są wyraźnie mniejsze niż w przypadku próbek o proporcjach normowych, jednak ponownie dotyczą głównie górnej granicy zakresu mezoporów o średnicach ok. 20-50nm. W przypadku mezoporów mniejszych wszystkie mieszanki z dodatkiem CNT wykazały większą objętość porów niż zaprawa referencyjna, jednak w dalszym zakresie średnic, w obrębie maksymalnej objętości mezoporów, wraz ze wzrostem zawartości CNT objętość porów spadała z wyjątkiem zaprawy 2C CNT 0,2, która miała mniejszą objętość porów niż 2C CNT 0,5. Najmniejszą objętość porów w tym zakresie zmierzono dla próbki 2C CNT 1,0. Istotną różnicę względem próbek o normowych proporcjach składników stanowi fakt, że dla wszystkich próbek z serii 2C nie nastąpiło przesunięcie pików na wykresie rozkładu objętości porów, a różnicę stanowi głównie wartość pomierzonej objętości porów w tym zakresie średnic. Przebieg wykresu z wyjątkiem próbek 2C CNT 0,5 i 2C CNT 1,0 jest zbliżony w całym mierzonym zakresie.

W zakresie makroporów główne różnice uwidoczniły się dla mieszanek 2C CNT 0,5 oraz 2C CNT 1,0, które wykazały wyraźnie większą objętość porów w zakresie średnic ok. 150nm oraz 1-2µm. Pozostałe zaprawy z dodatkiem CNT miały zbliżoną porowatość do zaprawy referencyjnej jednak wykazały wyraźnie większą objętość porów o dużej średnicy o wielkości ok. 0,57mm. Inaczej niż w przypadku serii o normowych proporcjach, w serii 2C dodatek nanorurek węglowych wpłynął na ilość, a nie na rozkład średnicy porów w zakresie mezoporów o średnicach ok. 20-50nm. Wyniki uzyskane w tym zakresie porowatości pokrywają się z wynikami skurczu zapraw serii 2C, gdzie wraz ze wzrostem ilości nanorurek węglowych wzrastały odkształcenia skurczowe. Możliwe zatem, iż zmniejszająca się ilość mezoporów powodowała większy skurcz zapraw cementowych, co zaobserwowano również w serii o normowych proporcjach składników. Ponadto, w przypadku zaprawy 2C CNT 1,0 zanotowano dużo większy skurcz w porównaniu do pozostałych próbek co łączyć się może z podwyższoną ilością dużej średnicy. Relację tę zaobserwowano w przypadku obydwu serii próbek dla zapraw o najwyższej dawce nanorurek węglowych.



Rysunek 4.49. Rozkład objętości porów w zależności od średnicy dla próbek o zmienionym stosunku piasek-cement

4.9.4.3. Podsumowanie

Wpływ nanorurek węglowych na porowatość i rozkład średnicy porów badanych zapraw cementowych objawił się w odmienny sposób dla obu serii próbek. Dla serii o normowym stosunku piasek-cement nastąpił wzrost sumarycznej porowatości wraz z dodatkiem CNT. Efekt ten jest prawdopodobnie spowodowany wyższą zawartością powietrza w zaprawach oraz w przypadku CNT 0,5 gorszą konsystencją utrudniającą poprawne zagęszczenie. Wpływ na średnicę porów ujawnił się głównie dla mezoporów o średnicach ok. 20-50nm. Zaprawy z dodatkiem CNT miały odmienny rozkład średnicy porów w tym zakresie w porównaniu do zaprawy referencyjnej. Maksymalna objętość porów została określona dla większych średnic niż w mieszance referencyjnej z wyjątkiem CNT 0,5, dla której średnica ta była mniejsza niż zaprawy referencyjnej. W serii 2C rozkład średnicy porów był zbliżony dla wszystkich próbek, a wpływ nanorurek węglowych objawił się w maksymalnej objętości mezoporów o średnicy ok. 20-50nm. Dodatek nanomateriału zmniejszył objętość porów w tym zakresie dla wszystkich mieszanek z CNT. Zmniejszeniu uległa także całkowita porowatość zapraw z wyjątkiem 2C CNT 0,5 oraz 2C CNT 1,0, które miały wyższą od referencyjnej sumaryczną porowatość ujawniającą się głównie w większej objętości makroporów.

4.9.5. Podsumowanie badań mikrostruktury

Przeprowadzone badania miały na celu określenie wpływu dodatku nanorurek węglowych na mikrostrukturę zapraw cementowych. Wyniki badań TGA oraz XRD wskazują na niewielki wpływ na skład mineralny zapraw w zakresie zawartości Portlandytu oraz Ettringitu jednakże zmniejszająca się zawartość C_2S oraz C_3S może sugerować intensyfikację reakcji hydratacji. Oszacowany na podstawie wyników badania TGA stopień hydratacji okazał się jednak niższy dla wszystkich próbek z dodatkiem CNT w odniesieniu do ich zapraw referencyjnych. Wyjątek stanowiły zaprawy z dodatkiem 0,2wt.% CNT, które w przypadku obydwu serii wykazały wyższy stopień hydratacji niż pozostałe próbki. Zdjęcia SEM potwierdziły występowanie innych form C-S-H w zaprawie 2C CNT 0,2 w porównaniu do pozostałych próbek tej serii co mogłoby potwierdzać ten wniosek. Porowatość zapraw mierzona metodą porozymetrii rtęciowej wykazała najbardziej wyraźny wpływ dodatku nanorurek węglowych. Przy niższych dawkach nanomateriału porowatość zapraw spadała co szczególnie wyraźnie było widoczne dla serii 2C. Najwyższe dodatki CNT znacznie zwiększały porowatość co widoczne było również na zdjęciach SEM. Dodatek nanorurek węglowych wpłynął na średnicę porów w zaprawach serii o normowej proporcji składników, a w serii 2C zmniejszył objętość mezoporów bez większego wpływu na rozkład średnic porów.

4.10. Nasiąkliwość

4.10.1. Założenia i metoda badań

Nasiąkliwość masowa zaprawy cementowej określa zdolność do absorpcji wody przez materiał i jest blisko związana z porowatością. W przypadku materiału naprawczego określenie nasiąkliwości może stanowić istotny parametr z uwagi na mrozoodporność oraz zdolności transportowe wewnątrz struktury. Zwiększona objętość wody w strukturze matrycy cementowej sprzyjać może szybszemu transportowi chlorków oraz siarczanów będących źródłem zagrożenia korozyjnego dla stali zbrojeniowej lub przyspieszać rozpuszczanie się dwutlenku węgla co przyspiesza korozję na skutek karbonatyzacji.

Dla badanych zapraw określono nasiąkliwość masową przy pomocy metody suszarkowo-wagowej opisanej w normie PN-EN ISO 12570:2002/A2:2018-06 [N4]. Wykorzystano próbki w kształcie beleczek o wymiarach 4x4x16cm. Próbkę zaprawy po 28 dniach dojrzewania umieszczono w czystej wodzie wodociągowej do pełnego nasycenia. W tym czasie przeprowadzano pomiar masy próbek w odstępach 8h. Za stan pełnego nasycenia uznano moment, w którym trzy kolejne pomiary w okresie 24h różniły się o mniej niż 0,1% masy próbki. Zanotowano masę próbek nasyconych po czym przystąpiono do ich osuszania. Próbkę umieszczono w suszarce w temperaturze $105 \pm 2^\circ\text{C}$. Podczas suszenia próbek dokonywano pomiarów masy co 8h. Za stan suchy uznaje się stan, w którym różnica masy w trzech kolejnych pomiarach wykonanych w ciągu 24h jest mniejsza niż 0,1% masy próbki. Zanotowano masę próbek wysuszonych i obliczono nasiąkliwość zapraw korzystając ze wzoru 4.8.

$$n = \frac{m - m_0}{m_0} * 100\% \quad (4.8)$$

gdzie:

m – masa próbki nasyconej,

m_0 – masa próbki suchej

4.10.2. Wyniki badań

Wyniki nasiąkliwości dla badanych próbek przedstawiono w tabeli 4.15 oraz na rysunkach 4.50 i 4.51.

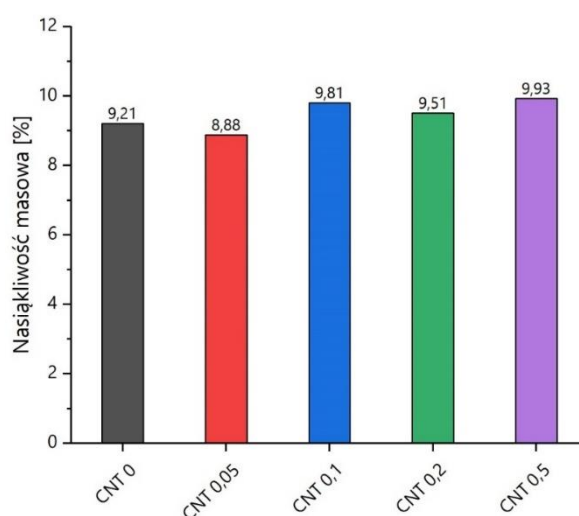
Tabela 4.15. Wyniki pomiaru nasiąkliwości masowej zapraw cementowych z CNT

Próbka	CNT [wt.%]	Nasiąkliwość masowa [%]
CNT 0	0	9,21
CNT 0,05	0,05	8,88
CNT 0,1	0,1	9,81
CNT 0,2	0,2	9,51
CNT 0,5	0,5	9,93
2C CNT 0	0	10,96
2C CNT 0,05	0,05	10,87
2C CNT 0,1	0,1	10,87
2C CNT 0,2	0,2	11,33
2C CNT 0,5	0,5	12,17
2C CNT 1,0	1,0	13,03

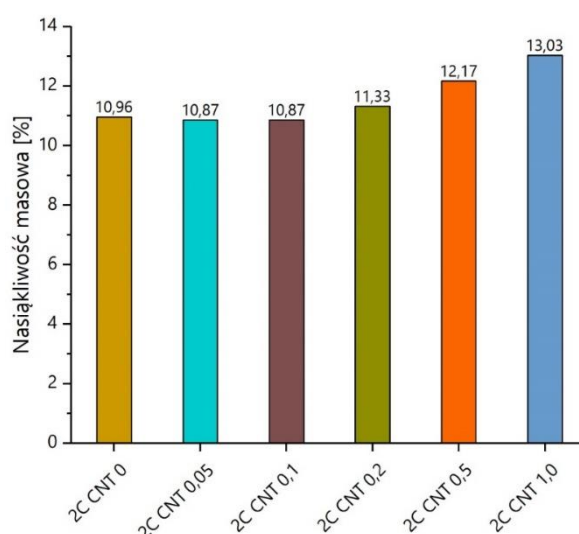
W przypadku próbek z serii o normowych proporcjach składników nasiąkliwość masowa wszystkich próbek z CNT z wyjątkiem CNT 0,05 była wyższa niż zaprawy referencyjnej. Różnice te były relatywnie niewielkie, w przypadku największej różnicy dla CNT 0,5 wyniosła ona 0,72pp, a dla CNT 0,1 i CNT 0,2 kolejno 0,50pp oraz 0,30pp. Zaprawa CNT 0,05 miała niższą nasiąkliwość masową o 0,33pp w porównaniu do zaprawy referencyjnej. Porównując uzyskane wyniki ze zmierzoną w poprzednim rozdziale porowatością całkowitą próbek zauważyć

można identyczny trend wartości. W przypadku porowatości próbek również CNT 0,05 uzyskała nieznacznie niższą wartość od zaprawy referencyjnej, a dla CNT 0,1, CNT 0,2 oraz CNT 0,5 wystąpił identyczny trend zwiększonej porowatości z niewielkim odstępstwem w przypadku CNT 0,2. Można zatem stwierdzić zgodność wyników pomiaru nasiąkliwości masowej z wynikami porowatości całkowitej, która jest cechą wpływającą w istotny sposób na nasiąkliwość zapraw cementowych.

W serii 2C nasiąkliwość masowa dwóch spośród badanych próbek z CNT, 2C CNT 0,05 oraz 2C CNT 0,1 była nieznacznie niższa niż zaprawy referencyjnej. W obydwu przypadkach różnica była taka sama i wyniosła 0,09pp. Pozostałe próbki uzyskały wyższą nasiąkliwość masową o kolejno 0,37pp, 1,21pp oraz 2,07pp dla 2C CNT 0,2, 2C CNT 0,5 oraz 2C CNT 1,0 zatem w przypadku serii 2C pojawił się wyraźny trend wzrostowy nasiąkliwości masowej wraz ze wzrostem dawki CNT. Porównując wyniki do uzyskanych wartości porowatości dla serii 2C dopiero dla dwóch najwyższych dawek CNT pojawia się trend zgodny z wynikami nasiąkliwości masowej. W przypadku porowatości aż do próbki 2C CNT 0,2 obserwowany był trend spadkowy, który nie znalazł odzwierciedlenia w wynikach nasiąkliwości masowej. Dwie spośród badanych próbek uzyskały jedynie niewiele niższą wartość nasiąkliwości masowej, a w przypadku 2C CNT 0,2 była ona wyraźnie większa. Wynik ten może być skutkiem udziału samych nanorurek węglowych w absorpcji wody przez zaprawę.



Rysunek 4.50. Nasiąkliwość masowa próbek o normowym stosunku piasek-cement



Rysunek 4.51. Nasiąkliwość masowa próbek o zmienionym stosunku piasek-cement

4.10.3. Podsumowanie

Dla niewielkich dawek CNT, które zmniejszyły porowatość zapraw cementowych, większy wpływ na nasiąkliwość masową miała ogólna porowatość próbek. Dla wyższych dawek, potencjalnie dobrze zdyspergowanych nanorurek węglowych, sam nanomateriał brał udział w transporcie i absorpcji wody przez zaprawę cementową. Z kolei dla najwyższych dawek wpływy te skumulowały się i zarówno zwiększona porowatość zapraw z 0,5wt.% i 1,0wt.% CNT jak i wysoka dawka nanomateriału prowadziły do zwiększenia nasiąkliwości masowej próbek. W przypadku serii o normowych proporcjach składników możliwe, iż nanorurki węglowe były słabiej zdyspergowane w matrycy przez co ich wpływ na nasiąkliwość masową objawił się tylko i wyłącznie poprzez wzrost porowatości co tłumaczyłoby również dobrą zgodność wyników ze zmierzoną porowatością całkowitą.

4.11. Podciąganie kapilarne

4.11.1. Założenia i metoda badań

Podciąganie kapilarne wody jest zjawiskiem związanym z transportem wilgoci w porowatej strukturze materiału poprzez siły kapilarne w otwartych porach bez udziału dodatkowego gradientu ciśnień. Doprowadzić może do zawilgocenia materiału, a absorpcja wody powoduje nie tylko zagrożenie powstawania uszkodzeń mechanicznych wywołanych zamarzaniem, ale również ułatwia transport substancji i jonów inicjujących zjawiska korozyjne.

Badanie współczynnika absorpcji spowodowanej podciąganiem kapilarnym wykonano zgodnie z normą PN-EN 1015-18:2003 [N5]. Procedura badawcza zakłada przygotowanie trzech próbek w kształcie prostopadłościanu o wymiarach 4x4x16cm. Próbkę pielęgnuje się przez 2 dni w formach w warunkach wilgotności względnej $95 \pm 5\%$ oraz temperaturze $20 \pm 3^\circ\text{C}$, następnie przez 5 dni po rozformowaniu w takich samych warunkach cieplno-wilgotnościowych, a na koniec przez 21 dni w warunkach wilgotności względnej $65 \pm 5\%$ i temperaturze $20 \pm 3^\circ\text{C}$. Po zakończeniu okresu pielęgnacji, próbki suszy się do stałej masy w temperaturze 65°C za stałą masę uznając stan, w którym po dwóch ważeniach w okresie 24h masa próbek nie zmieni się o więcej niż 0,2%. Wysuszone próbki pokrywa się na dłuższych bokach środkiem uszczelniającym a następnie przełamuje. Po zanotowaniu masy suchych próbek, umieszcza się je w kuwecie z wodą demineralizowaną na głębokość 5-10mm tak, aby całość przełomu znalazła się pod wodą. Próbkę należy umieścić w stabilnej pozycji używając elementów podpierających a zanurzanie dokonywać stopniowo tak, aby nie dopuścić do wprowadzenia powietrza pod próbkę. Po upływie 10 minut próbki wyjmuję się z wody, dokonuje pomiaru masy, a następnie niezwłocznie umieszcza ponownie w tej samej pozycji. Następnie po upływie 90 minut od pierwszego zanurzenia dokonuje się drugiego pomiaru masy. Wynik badania stanowi współczynnik absorpcji spowodowanej podciąganiem kapilarnym związany z nachyleniem prostej łączącej wynik pomiaru masy próbki po 10 oraz 90 minutach zanurzenia. Współczynnik oblicza się zgodnie ze wzorem 4.9 i podaje w jednostce $\text{kg}*(\text{m}^2*\text{min}^{0,5})$.

$$C = 0,1 * (M_2 - M_1) \quad (4.9)$$

gdzie:

M_1 – masa próbki po 10 minutach zanurzenia,

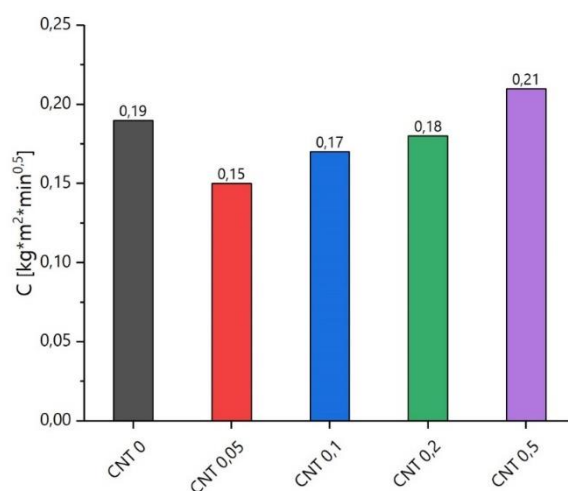
M_2 – masa próbki po 90 minutach zanurzenia

4.11.2. Wyniki badań

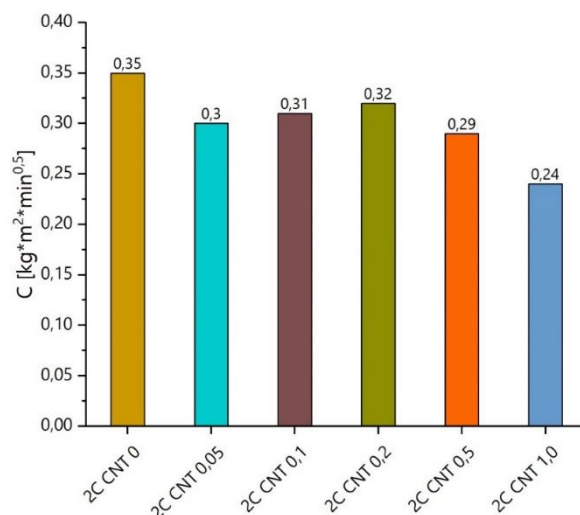
Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 4.16 oraz na rysunkach 4.52 i 4.53.

Tabela 4.16. Wyniki pomiaru współczynnika absorpcji spowodowanej podciąganiem kapilarnym zapraw cementowych z CNT.

Próbka	CNT [wt.%]	C [kg*m ² *min ^{0,5}]
CNT 0	0	0,19
CNT 0,05	0,05	0,15
CNT 0,1	0,1	0,17
CNT 0,2	0,2	0,18
CNT 0,5	0,5	0,21
2C CNT 0	0	0,35
2C CNT 0,05	0,05	0,30
2C CNT 0,1	0,1	0,31
2C CNT 0,2	0,2	0,32
2C CNT 0,5	0,5	0,29
2C CNT 1,0	1,0	0,24



Rysunek 4.52. Współczynnik absorpcji spowodowanej podciąganiem kapilarnym próbek o normowym stosunku piasek-cement



Rysunek 4.53. Współczynnik absorpcji spowodowanej podciąganiem kapilarnym próbek o zmienionym stosunku piasek-cement

W przypadku obu serii próbek, współczynnik absorpcji spowodowanej podciąganiem kapilarnym był niższy dla próbek z dodatkiem CNT w stosunku do próbki referencyjnej. Wyjątek stanowi próbka CNT 0,5, dla której był on wyższy o 0,02. Uzyskane różnice były większe dla zapraw ze zwiększoną zawartością cementu i wynosiły średnio 0,06, a dla zapraw o normowych proporcjach składników 0,01. W przypadku próbek o normowej zawartości cementu zaobserwować można wzrost współczynnika absorpcji wraz ze wzrostem zawartości CNT. Trend ten jest podobny w przypadku serii 2C jednak po przekroczeniu zawartości 0,2wt.% zaobserwować można ponowny spadek wartości współczynnika absorpcji. Podobne zjawisko zaobserwowano w badaniach reologicznych, gdzie trend wyników dla próbek serii 2C zmieniał się gwałtownie dla próbek z 0,5wt.% i 1,0wt.% CNT.

Wartości bezwzględne współczynnika absorpcji spowodowanej podciąganiem kapilarnym były znacznie wyższe w serii 2C w stosunku do próbek o standardowych proporcjach składników. Na odpowiadających poziomach zawartości CNT wartości współczynnika były niemal dwukrotnie wyższe niż w próbkach o normowych proporcjach składników.

Wszystkie badane próbki w serii o normowych proporcjach składników, poza CNT 0,5 wykazywały niższe wartości współczynnika absorpcji w odniesieniu do mieszanki referencyjnej. Porowatość, a w szczególności rozkład wielkości porów, ma istotny wpływ na zjawisko podciągania kapilarnego. Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki można stwierdzić, że w badanych próbkach największy udział w tym zjawisku mają makropory, których objętość w próbce CNT 0,5 była wyraźnie większa niż w referencyjnej, a dla pozostałych próbek z CNT objętość porów w tym zakresie była nieznacznie niższa zwłaszcza w dwóch niewielkich pikach na poziomie średnicy 6µm oraz 87µm. W tych zakresach próbka CNT 0,05 miała najmniejszą objętość porów oraz najniższy współczynnik absorpcji spowodowanej podciąganiem kapilarnym. Drugim zakresem, który może mieć wpływ na różnice w podciąganiu kapilarnym badanych próbek jest zakres mniejszych mezoporów, w którym w badaniach MIP również zaobserwowano różnice w postaci mniejszej objętości porów w próbkach z dodatkiem CNT.

Próbki z serii 2C z dodatkiem nanorurek węglowych osiągnęły niższą wartość współczynnika absorpcji spowodowanej podciąganiem kapilarnym w stosunku do zaprawy referencyjnej. Biorąc pod uwagę ten wynik oraz wyniki uzyskane dla rozkładu średnicy porów w badaniach MIP wnioskować można, iż w zaprawach serii 2C kluczowe znaczenie dla zjawiska podciągania kapilarnego mają mezopory o średnicy ok. 20-50nm. W tym zakresie różnice między badanymi mieszankami są największe i mogłyby tłumaczyć podobny trend współczynnika absorpcji spowodowanym podciąganiem kapilarnym.

4.11.3. Podsumowanie

Uzyskane wartości wskazujące na zmniejszenie podciągania kapilarnego zapraw z dodatkiem CNT mogą wskazywać na ich większą szczelność oraz mniejszą porowatość na poziomie średnicy porów odpowiadającej za efekty podciągania kapilarnego. Różnica ta może mieć istotny wpływ na odporność zapraw i zmniejszenie intensywności procesów korozyjnych.

4.12. Wytrzymałość mechaniczna

Wytrzymałość mechaniczna zapraw cementowych została określona zgodnie z procedurą normową według PN-EN 196-1 [N1]. Dla każdej mieszanki wykonano zestaw próbek w kształcie beleczki o wymiarach 4x4x16cm. Próbki wykonano w stalowych formach pokrytych olejem i przechowywano pod przykryciem przez 24h w warunkach wilgotności powyżej 90%. Po tym czasie próbki rozformowano i przechowywano do czasu badania w wodzie w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Badania przeprowadzono po 2, 7 oraz 28 dniach dojrzewania. Badania przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej przedstawionej na rysunku 4.54 umożliwiającej przeprowadzenie badań wytrzymałościowych w próbie zginania oraz ściskania.



Rysunek 4.54. Maszyna wytrzymałościowa.

4.12.1. Wytrzymałość na zginanie

4.12.1.1. Założenia i metoda badań

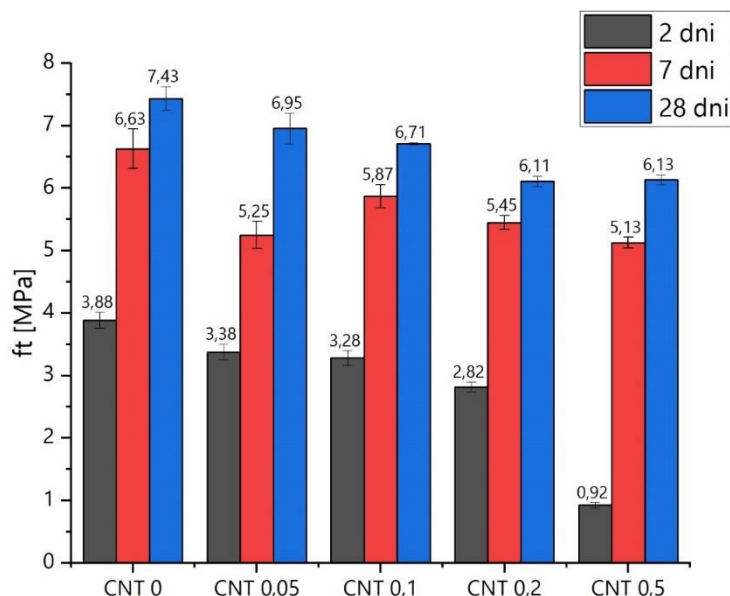
Zgodnie z normą PN-EN 196-1 [N1] badanie wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu wykonuje się w próbie trzypunktowego zginania. Próbka umieszczana jest centralnie na stanowisku, swobodnie podparta na stalowych wałkach o średnicy 10mm rozstawionych w odstępnie 100mm. Obciążenie przykładane jest w środku rozpiętości beleczki w tempie 0,05 kN/s aż do złamania. Wynik badania oblicza się jako średnią arytmetyczną spośród trzech oznaczeń. W badaniach wykorzystano układ obciążenia przedstawiony na rys 4.55. Wykorzystana maszyna wytrzymałościowa umożliwia pomiar siły oraz automatyczne przeliczenie wytrzymałości badanej próbki. Podczas badań zapisywano obie wartości w celu obliczeniowej kontroli poprawności obliczania wytrzymałości przez maszynę.



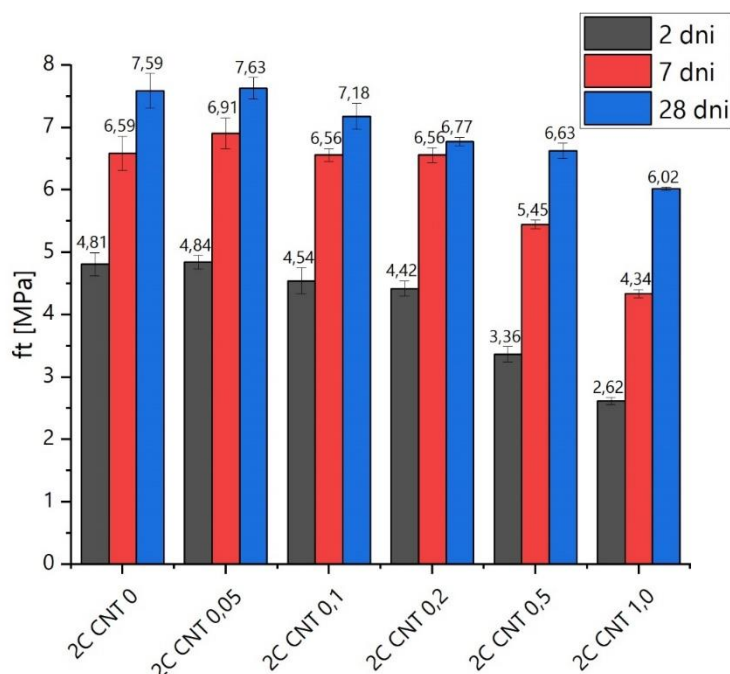
Rysunek 4.55. Maszyna wytrzymałościowa – układ do badania trzypunktowego zginania.

4.12.1.2. Wyniki badań

Wyniki oznaczenia wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu przedstawiono na rysunkach 4.56 i 4.57 oraz w tabeli 4.17. W tabeli w kolumnie „różnica” podano procentową różnicę średniej wytrzymałości względem próbki referencyjnej dla danej serii zapraw. Podano również wartość odchylenia standardowego, które w żadnym z wypadków nie przekroczyło 5%. W celu sprawdzenia istotności statystycznej różnic w uzyskanych wynikach obliczono wartość testu t Studenta dla prób niezależnych na poziomie istotności 0,05. Obliczenia statystyczne wykonano w programie Origin Pro 2023.



Rysunek 4.56. Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu próbek o normowym stosunku piasek-cement



Rysunek 4.57. Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu próbek o zmienionym stosunku piasek-cement

Tabela 4.17. Tabelaryczne zestawienie wyników badania wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu.

Próbka	f_t [MPa]	Różnica [%]	σ	f_t [MPa]	Różnica [%]	σ	f_t [MPa]	Różnica [%]	σ
	2 dni			7 dni			28 dni		
CNT 0	3,88	-	0,127	6,63	-	0,316	7,43	-	0,191
CNT 0,05	3,38	-12,89	0,128	5,25	-20,81	0,217	6,95	-6,46	0,246
CNT 0,1	3,28	-15,46	0,118	5,87	-11,46	0,185	6,71	-9,69	0,019
CNT 0,2	2,82	-27,32	0,079	5,45	-17,80	0,113	6,11	-17,77	0,081
CNT 0,5	0,92	-76,29	0,043	5,13	-22,62	0,084	6,13	-17,50	0,082
2C CNT 0	4,81	-	0,186	6,59	-	0,270	7,59	-	0,278
2C CNT 0,05	4,84	0,62	0,110	6,91	4,86	0,246	7,63	0,53	0,171
2C CNT 0,1	4,54	-5,61	0,209	6,56	-0,46	0,105	7,18	-5,40	0,210
2C CNT 0,2	4,42	-8,11	0,120	6,56	-0,46	0,119	6,77	-10,80	0,067
2C CNT 0,5	3,36	-30,15	0,124	5,45	-17,30	0,070	6,63	-12,65	0,121
2C CNT 1,0	2,62	-45,53	0,058	4,34	-34,14	0,064	6,02	-20,69	0,023

W przypadku wszystkich próbek za wyjątkiem 2C CNT 0,05 zanotowano spadek wytrzymałości na zginanie, przy czym odnotowany wzrost wyniósł w przypadku 2 i 28 dni dojrzewania mniej niż 1% co w badaniu statystycznym zostało uznane w każdym z przypadków za wartość nieznaczną statystycznie na poziomie istotności 0,05. W przypadku badania po 7 dniach wzrost ten wyniósł 4,86% przy odchyleniu standardowym 3,56% co jednak w obliczeniach statystycznych zostało również uznane za różnicę nieznaczną. Dla obu serii badanych próbek i po każdym z czasów dojrzewania pojawił się wyraźny trend spadku wytrzymałości na zginanie wraz ze wzrostem zawartości nanorurek węglowych. Największy spadek, w szczególności we wczesnym stadium dojrzewania odnotowano pomiędzy zawartością 0,2wt.% i 0,5wt.%. Ponownie zawartości te pojawiają się jako wartości pomiędzy którymi najprawdopodobniej znajduje się wartość graniczna po przekroczeniu której wpływ CNT na właściwości zapraw cementowych znacznie się zwiększa. Ponadto, różnice w wytrzymałości na zginanie były wyraźnie mniejsze dla próbek serii 2C o niskiej zawartości CNT co może sugerować lepszą dyspersję nanorurek węglowych w matrycy w przypadku zapraw o zwiększonej ilości cementu.

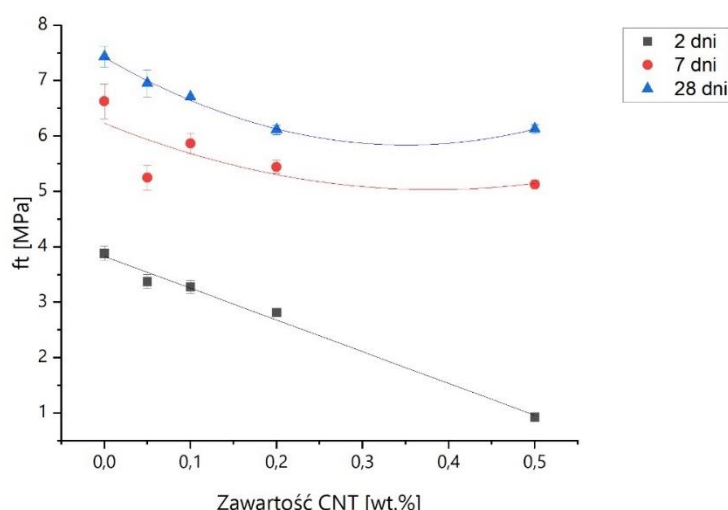
Po dwóch dniach dojrzewania największe różnice odnotowano w obydwu seriach próbek dla zawartości CNT 0,5wt.% oraz 1,0wt.%. W przypadku próbki CNT 0,5 powodem bardzo niskiej wytrzymałości może być opóźnienie hydratacji spowodowane wysoką dawką superplastyfikatora, która co prawda nie uniemożliwiła rozformowania próbki jednak w znaczący sposób zmniejszyła jej wytrzymałość. Różnice w wytrzymałości względem próbki referencyjnej były wyraźnie mniejsze dla zapraw o zwiększonej zawartości cementu, które również wykazały wyższą wartość bezwzględną wytrzymałości na zginanie niż zaprawy o normowym stosunku składników. Relatywnie niewielki spadek wytrzymałości w przypadku próbki 2C CNT 0,05 można uznać za wynik nie wskazujący na pogorszenie wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu.

Po czasie dojrzewania równym siedem dni zaobserwowano dla większości próbek mniejsze spadki w wytrzymałości na zginanie względem zapraw referencyjnych niż po dwóch dniach dojrzewania. Jedynym wyjątkiem była zaprawa CNT 0,05, której spadek wytrzymałości był niemal dwukrotnie większy niż po dwóch dniach dojrzewania, jednakże w przypadku 2C CNT 0,05 pojawił się najwyższy wzrost wytrzymałości względem zaprawy referencyjnej. Utrzymał się również trend spadkowy dla rosnących dawek CNT z wyjątkiem obydwu wspomnianych próbek o zawartości 0,05wt.%.

W badaniu po upływie 28 dni dojrzewania większość próbek wykazała najmniejszy spadek wytrzymałości na zginanie względem zaprawy referencyjnej. W przypadku próbek 2C CNT 0,1 oraz 2C CNT 0,2 spadki te były wyższe niż po siedmiu dniach dojrzewania, a w przypadku 2C CNT 0,05 wzrost wytrzymałości znów był nieznaczący. Z kolei próbka CNT 0,2 utrzymała stały stosunek wytrzymałości względem zaprawy referencyjnej. Trend spadku wytrzymałości na zginanie wraz ze wzrostem zawartości CNT utrzymał się.

W celu przeanalizowania zależności między wytrzymałością na zginanie, a zawartością CNT obliczono modele regresji dla uzyskanych wyników badań. Modele przedstawiono na rysunkach 4.58 i 4.59 a w tabelach 4.18 i 4.19 przedstawiono najważniejsze parametry krzywych. W przypadku próbek o normowym stosunku

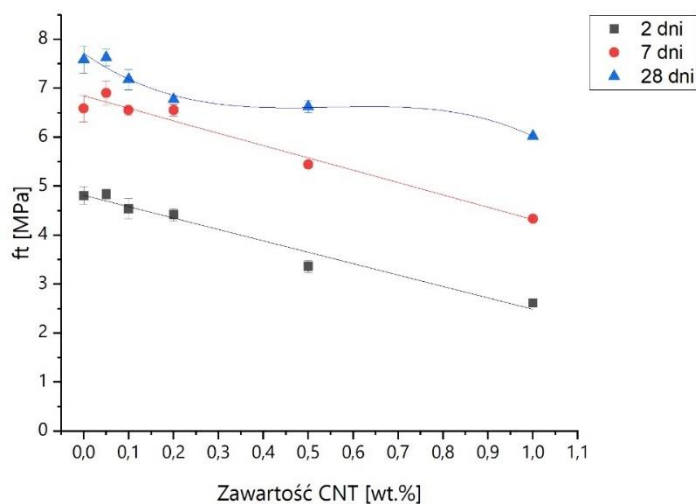
składników jedynie wyniki badania po dwóch dniach dojrzewania wykazały silną liniową zależność. Wraz ze wzrostem czasu dojrzewania próbek zależność ta staje się nieliniowa, przy czym w przypadku wyników uzyskanych po 7 dniach dojrzewania nie było możliwe dobre dopasowanie krzywej do uzyskanych wartości. Próbkę z serii 2C wykazały bardziej zbliżoną do liniowej zależność spadku wytrzymałości od zawartości nanorurek węglowych zwłaszcza po 2 i 7 dniach dojrzewania. Po 28 dniach dojrzewania zależność ta staje się nieliniowa. Uzyskane modele wskazują na malejący wpływ dodatku nanorurek węglowych na obniżenie wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu wraz z postępującym czasem dojrzewania. Ponadto, coraz bardziej nieliniowy charakter dopasowanych modeli może wskazywać na zmniejszanie się różnic w wytrzymałości próbek o najwyższej zawartości CNT względem zaprawy referencyjnej.



Rysunek 4.58. Modele regresji wyników wytrzymałości na zginanie próbek o normowym stosunku piasek-cement

Tabela 4.18. Parametry krzywych dopasowanych do wyników badań wytrzymałości na zginanie próbek o normowym stosunku piasek-cement

Seria	Równanie	a	B1	B2	R ²
2 dni	$y=a+B1*x$	3,83	-5,73	-	0,99
7 dni	$y=a+B1*x+B2*x^2$	6,23	-6,27	8,20	0,54
28 dni	$y=a+B1*x+B2*x^2$	7,42	-9,02	12,86	0,99



Rysunek 4.59. Modele regresji wyników wytrzymałości na zginanie próbek o zmienionym stosunku piasek-cement

Tabela 4.19. Parametry krzywych dopasowanych do wyników badań wytrzymałości na zginanie próbek o zmienionym stosunku piasek-cement

Seria	Równanie	a	B1	B2	B3	R ²
2 dni	$y=a+B1*x$	4,82	-2,33	-	-	0,97
7 dni	$y=a+B1*x$	6,84	-2,52	-	-	0,97
28 dni	$y=a+B1*x+B2*x^2+B3*x^3$	7,72	-6,40	12,03	-7,32	0,97

4.12.1.3. Podsumowanie

Wpływ dodatku nanorurek węglowych na wytrzymałość na zginanie badanych próbek był w przypadku obydwu serii negatywny lub nieznaczny, przy czym w większości przypadków różnica względem zapraw referencyjnych malała wraz z wiekiem próbek. Przeprowadzona analiza wyników w postaci modeli regresji potwierdza ten wniosek poprzez zmianę charakteru redukcji wytrzymałości na zginanie z liniowej na nieliniową wraz ze wzrostem wieku próbek. Zależność ta jest wyraźnie widoczna w serii 2C, gdzie uzyskano wysoką zgodność dopasowania modeli do uzyskanych wyników.

4.12.2. Wytrzymałość na ściskanie

4.12.2.1. Założenia i metoda badań

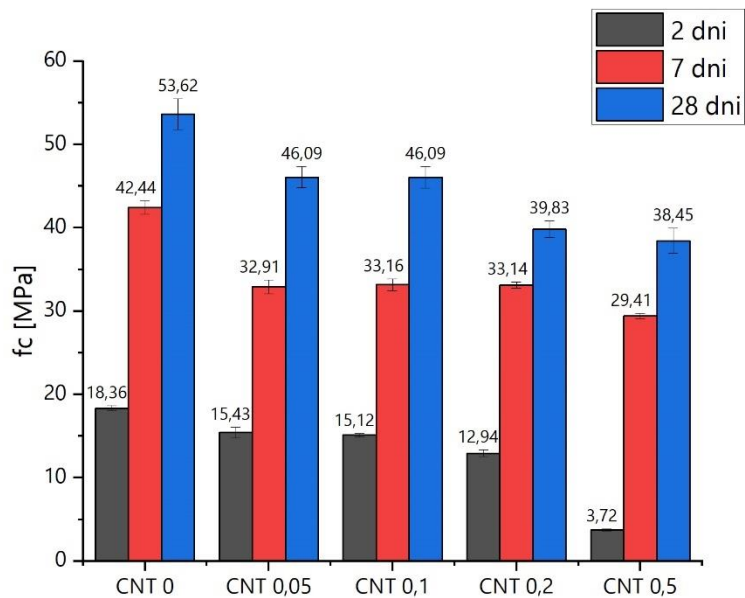
Według wytycznych PN-EN 196-1 [N1] wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych określa się na fragmentach próbek pozostałych po badaniu na zginanie. Próbki umieszcza się w maszynie wytrzymałościowej wolnym, nieprzełamanym końcem tak, aby możliwe było przyłożenie siły na polu o wymiarach 40x40mm. Obciążenie przykładane jest osiowo w tempie 2,4 kN/s aż do zniszczenia próbki. Wynik oznaczenia wytrzymałości na ściskanie stanowi średnia arytmetyczna z sześciu pomiarów, przy czym w przypadku, kiedy wynik różni się od średniej o ponad 10% należy go odrzucić i obliczyć średnią z pominięciem takiego pomiaru. W badaniach wykorzystano układ przedstawiony na rys 4.60.



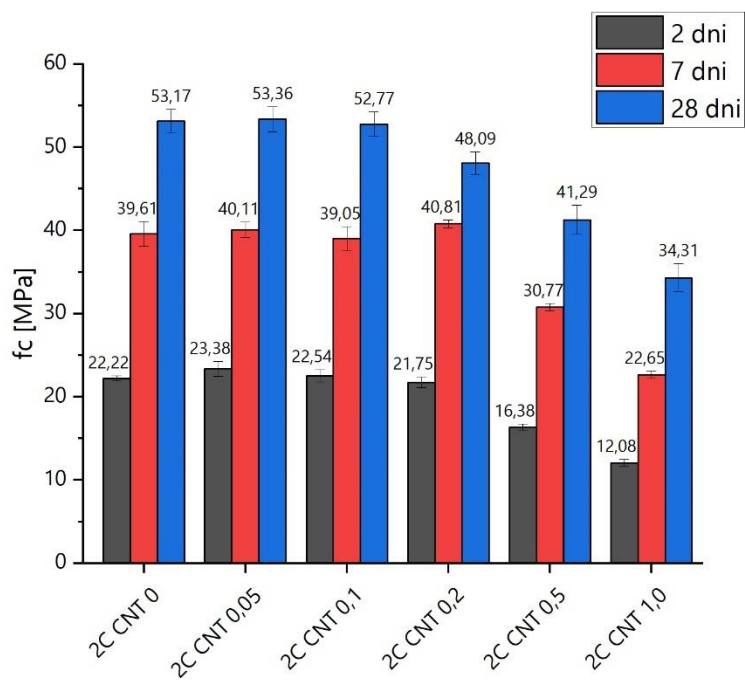
Rysunek 4.60. Maszyna wytrzymałościowa – układ do badania ściskania.

4.12.2.2. Wyniki badań

Wyniki badania wytrzymałości na ściskanie po trzech różnych czasach dojrzewania próbek przedstawiono na rysunkach 4.61 i 4.62 oraz w tabeli 4.20. Ponownie, w tabeli, w kolumnie „różnica” podano procentową różnicę względem próbki referencyjnej dla danej serii, podano również odchylenie standardowe, które wyniosło dla wszystkich oznaczeń mniej niż 5%. W celu sprawdzenia istotności statystycznej różnic w uzyskanych wynikach obliczono wartość testu t Studenta dla prób niezależnych na poziomie istotności 0,05. Obliczenia statystyczne wykonano w programie Origin Pro 2023.



Rysunek 4.61. Wytrzymałość na ściskanie próbek o normowym stosunku piasek-cement



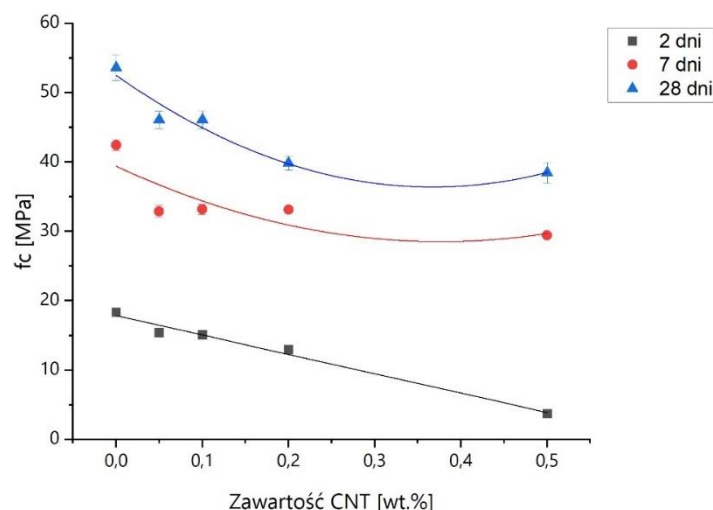
Rysunek 4.62. Wytrzymałość na ściskanie próbek o zmienionym stosunku piasek-cement

Tabela 4.20. Tabełaryczne zestawienie wyników badania wytrzymałości na ściskanie.

Próbka	f_c [MPa]	Różnica [%]	σ	f_c [MPa]	Różnica [%]	σ	f_c [MPa]	Różnica [%]	σ
	2 dni			7 dni			28 dni		
CNT 0	18,36	-	0,267	42,44	-	0,79	53,62	-	1,853
CNT 0,05	15,43	-15,96	0,642	32,91	-22,46	0,847	46,09	-14,04	1,245
CNT 0,1	15,12	-17,65	0,227	33,16	-21,87	0,716	46,09	-14,04	1,297
CNT 0,2	12,94	-29,52	0,393	33,14	-21,91	0,362	39,83	-25,72	0,983
CNT 0,5	3,72	-79,74	0,120	29,41	-30,70	0,346	38,45	-28,29	1,508
2C CNT 0	22,22	-	0,316	39,61	-	1,489	53,17	-	1,376
2C CNT 0,05	23,38	5,22	0,901	40,10	1,24	0,931	53,36	0,36	1,525
2C CNT 0,1	22,54	1,44	0,727	39,05	-1,41	1,426	52,77	-0,75	1,476
2C CNT 0,2	21,75	-2,12	0,653	40,81	3,03	0,454	48,09	-9,55	1,343
2C CNT 0,5	16,38	-26,28	0,364	30,77	-22,32	0,442	41,29	-22,34	1,768
2C CNT 1,0	12,08	-45,63	0,380	22,65	-42,82	0,412	34,31	-35,47	1,685

Podobnie, jak w przypadku wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu, dla wszystkich próbek zaobserwowano trend spadkowy wytrzymałości na ściskanie wraz ze wzrostem zawartości CNT. Ponownie, dla wszystkich czasów dojrzewania i serii próbek zaobserwowano najwyższy spadek pomiędzy zawartością 0,2wt.% i 0,5wt.% co sugeruje istnienie granicznej zawartości CNT pomiędzy wspomnianymi wartościami.

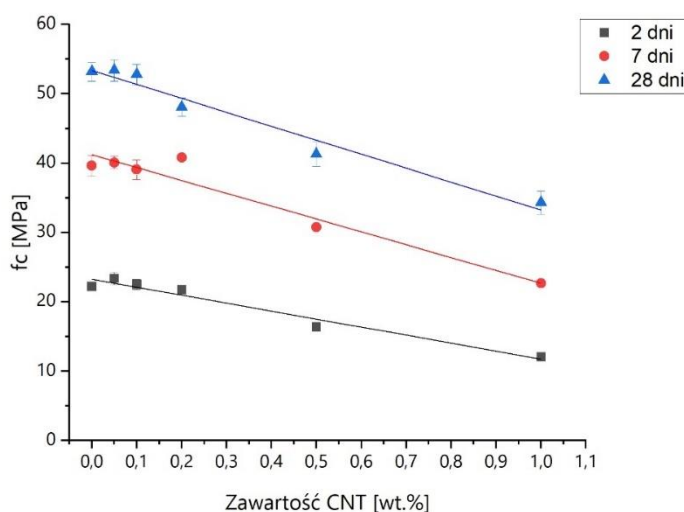
W celu przeanalizowania zależności między wytrzymałością na ściskanie, a zawartością CNT, podobnie jak dla wyników próby zginania, obliczono modele regresji dla uzyskanych wyników badań. Modele przedstawiono na rysunkach 4.63 i 4.64, a parametry dobranych krzywych wypisano w tabelach 4.21 i 4.22. Dla próbek o normowym stosunku składników uzyskano dobre dopasowanie modelu liniowego w przypadku wyników badania po 2 dniach dojrzewania, a w przypadku pozostałych okresów badania najlepsze dopasowanie uzyskano dla funkcji nielimonowej, przy czym ponownie wyniki badania po 7 dniach wykazały najgorsze dopasowanie do proponowanego modelu. Zmiana charakteru zależności wytrzymałości na ściskanie od zawartości CNT ponownie może wskazywać na zmniejszanie się różnicy pomiędzy próbką CNT 0,5, a zaprawą referencyjną. Zjawisko to ma związek z prawdopodobnym spowolnieniem hydratacji przez wysoką zawartość superplastyfikatora w tej mieszance, co spowodowało znaczny spadek wytrzymałości wczesnej jednak wpływ ten zmalał w czasie. W wynikach serii 2C zjawisko to nie wystąpiło z uwagi na brak superplastyfikatora w mieszankach. Wyniki oznaczenia wytrzymałości na ściskanie po każdym z czasów dojrzewania można było opisać funkcją liniową, o coraz większym nachyleniu, co oznacza większy spadek wytrzymałości na ściskanie wraz ze wzrostem zawartości nanorurek węglowych po dłuższym czasie dojrzewania.



Rysunek 4.63. Modele regresji wyników wytrzymałości na ściskanie próbek o normowym stosunku piasek-cement

Tabela 4.21. Parametry krzywych dopasowanych do wyników badań wytrzymałości na ściskanie próbek o normowym stosunku piasek-cement

Seria	Równanie	a	B1	B2	R ²
2 dni	$y=a+B1*x$	17,86	-27,94	-	0,99
7 dni	$y=a+B1*x+B2*x^2$	39,40	-57,80	76,74	0,68
28 dni	$y=a+B1*x+B2*x^2$	52,51	-87,80	119,50	0,95



Rysunek 4.64. Modele regresji wyników wytrzymałości na ściskanie próbek o zmienionym stosunku piasek-cement

Tabela 4.22. Parametry krzywych dopasowanych do wyników badań wytrzymałości na zginanie próbek o zmienionym stosunku piasek-cement

Seria	Równanie	a	B1	R ²
2 dni	$y=a+B1*x$	23,82	-11,53	0,96
7 dni	$y=a+B1*x$	41,21	-18,53	0,94
28 dni	$y=a+B1*x$	53,37	-20,13	0,97

Po dwóch dniach dojrzewania zaobserwowano wzrost wytrzymałości na ściskanie jedynie w próbkach 2C CNT 0,05 oraz 2C CNT 0,1 o kolejno 5,22% i 1,44% przy odchyleniu standardowym odpowiednio 3,85% i 3,22%. Wyniki te nie są jednak statystycznie istotnie różne od średniego wyniku dla próbki 2C CNT 0. Uzyskany wzrost wytrzymałości dla 2C CNT 0,1 jak i spadek 2,12% dla próbki 2C CNT 0,2 uznano za zbliżony do zaprawy referencyjnej oraz nie różniący się znacząco od średniej dla próbki 2C CNT 0.

W badaniu po siedmiu dniach dojrzewania ponownie jedynie dwie próbki, 2C CNT 0,05 oraz 2C CNT 0,2 uzyskały wyższą wartość wytrzymałości na ściskanie niż ich próbka referencyjna jednak wartości te nie mogą być uznane za znacząco różne na poziomie istotności 0,05. Większość pozostałych próbek uzyskała względne wartości wytrzymałości wyższe niż po dwóch dniach dojrzewania, jednak nadal były one znacząco niższe niż zaprawy referencyjnej. Podobnie jak w przypadku badania po 2 dniach, dla próbek 2C CNT 0,05, 2C CNT 0,1 oraz 2C CNT 0,2 różnice w wytrzymałości na ściskanie są na tyle niewielkie i statystycznie nieistotne, że uznać można, iż dodatek niskiej dawki CNT nie wpłynął znacząco na wytrzymałość na ściskanie.

W badaniu po 28 dniach dojrzewania ponownie większość zapraw wykazała mniejszą względną różnicę wytrzymałości na ściskanie niż po siedmiu dniach. Jedyną mieszanką o wytrzymałości wyższej od jej referencji była ponownie 2C CNT 0,05 jednak w tym przypadku wzrost wytrzymałości był nieznaczny. Również nieznaczny spadek wytrzymałości otrzymano dla próbki 2C CNT 0,1 co ponownie pozwala uznać wartości uzyskane dla obu próbek za zbliżone do zaprawy referencyjnej co potwierdzono w obliczeniach statystycznych.

Porównując uzyskane wyniki z wartościami gęstości objętościowej próbek w stanie nasyconym pojawia się wyraźna korelacja w serii próbek 2C. Zmniejszająca się wraz z dodatkiem CNT gęstość objętościowa próbek w tej serii odpowiada zaobserwowanym spadkom wytrzymałości. Dla próbek o niskiej dawce CNT różnice zarówno w wytrzymałości mechanicznej po 28 dniach dojrzewania jak i gęstości objętościowej były niewielkie w stosunku do zaprawy referencyjnej, a dla próbek o wysokiej dawce CNT różnice znacząco rosły. Korelacja z gęstością objętościową nie jest tak wyraźna dla próbek o normowych proporcjach składników, gdzie zaprawa CNT 0,2 oraz CNT 0,5 miały zbliżoną gęstość w stanie nasyconym do zaprawy referencyjnej, a spadki ich wytrzymałości po 28 dniach dojrzewania były największe. Powodem takiego wyniku może być wysoka nasiąkliwość zapraw o najwyższej dawce CNT co zaburzyło wyniki pomiaru gęstości objętościowej w stanie nasyconym. Wyniki porównywane były do gęstości objętościowej w stanie nasyconym z uwagi na normowe warunki badania wytrzymałości mechanicznej zapraw cementowych. W badaniu wytrzymałościowym próbki badane są tuż po wyjęciu z wody, w której dojrzewały, zatem ich wilgotność powinna być zbliżona do pełnego nasycenia.

Porowatość badanych próbek również wykazuje lepszą korelację z wynikami wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach dojrzewania próbek w serii 2C. Probki o zawartości 0,05wt.% i 0,1wt.% CNT, których wytrzymałość na ściskanie była po 28 dniach zbliżona do 2C CNT 0 miały również niższą porowatość, podczas gdy próbki 2C CNT 0,5 oraz 2C CNT 1,0, których porowatość była znacznie wyższa od referencji wykazały również duży spadek wytrzymałości. Zaprawa 2C CNT 0,2 stanowi wyjątek, ponieważ przy najniższej porowatości z serii 2C wykazała spadek wytrzymałości na ściskanie wyższy niż zaprawy o wyższej porowatości. W serii próbek o normowych proporcjach składników zanotowano inną korelację pomiędzy porowatością, a wytrzymałością na ściskanie po 28 dniach. Podczas, gdy wszystkie próbki z dodatkiem CNT miały wyraźnie niższą wytrzymałość względem zaprawy referencyjnej, próbka CNT 0,05 o niższej niż CNT 0 porowatości również wykazała niższą wytrzymałość na ściskanie, o wartości zbliżonej do CNT 0,1, pomimo dużej różnicy w porowatości między tymi próbkami. Nie wykazano związku pomiędzy oszacowanym w rozdziale 4.11 stopniem hydratacji badanych zapraw, a wytrzymałością na ściskanie. Stopień hydratacji w przypadku obydwu serii próbek był najwyższy dla zapraw z dodatkiem 0,2wt.% CNT, próbek, które w badaniach wytrzymałościowych wykazały znaczny spadek wytrzymałości. Obliczony stopień hydratacji stanowił wartość szacowaną, której różnice były relatywnie niewielkie oraz nie stanowi on jednoznacznego wyznacznika do korelacji z wytrzymałością mechaniczną. Stopień hydratacji, określający w przybliżeniu ilość przereagowanych składników cementu nie wskazuje na skład produktów hydratacji, porowatość oraz jakość połączenia matrycy z kruszywem drobnym, które to cechy wpływają na wytrzymałość mechaniczną w bardziej bezpośredni sposób.

4.12.2.3. Podsumowanie

Podobnie jak w przypadku wytrzymałości na zginanie, również wytrzymałość na ściskanie zapraw z dodatkiem CNT była w najlepszym wypadku nieznacznie wyższa. Ponownie, dla zaproponowanych modeli regresji zaobserwowano zmianę kształtu dopasowanego modelu z liniowej na nieliniową w przypadku serii o normowych proporcjach składników wraz ze wzrostem wieku zapraw, jednak dla serii 2C zależności wytrzymałości od dawki CNT były w każdym z wieków liniowe. Oznacza to, że w przypadku wytrzymałości na ściskanie w mniejszym stopniu obserwuje się wpływ czasu dojrzewania na zwiększenie wytrzymałości zapraw z wyższą dawką CNT, a pozytywny efekt mają jedynie niskie dawki do 0,1wt.%.

4.12.3. Podsumowanie badań wytrzymałości

Biorąc pod uwagę ogół uzyskanych wyników zarówno dla wytrzymałości na zginanie jak i wytrzymałości na ściskanie wnioskować można, iż w przypadku obydwu serii próbek wpływ dodatku nanorurek węglowych na wytrzymałość mechaniczną jest w najlepszym wypadku neutralny. Dla niskich zawartości CNT uzyskane wyniki w większości przypadków były zbliżone do zapraw referencyjnych z niewielkim spadkiem lub wzrostem wytrzymałości. Duże dawki nanorurek węglowych znacząco zmniejszyły wytrzymałości badanych zapraw co sugerować może problem z dyspersją nanomateriału w matrycy a przez to powstawanie aglomeratów, które nie mogą w skuteczny sposób dobroić matrycy. Uzyskane różnice w wartościach wytrzymałości w większości malały wraz z czasem dojrzewania próbek, zwłaszcza w przypadku zaprawy CNT 0,5, co mogłoby być związane z malejącym wpływem wysokiej dawki superplastyfikatora na proces wiązania zaprawy lub efektem samopielegnacji próbek pod wpływem wody zaadsorbowanej przez nanorurki węglowe i oddawanej w czasie

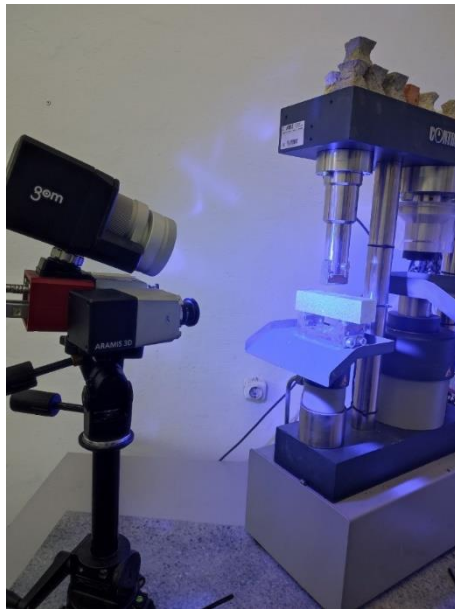
dojrzewania zapraw, jednakże wysoki skurcz zapraw z dodatkiem dużych dawek nanorurek węglowych nie potwierdza tego wniosku.

4.13. Badania DIC

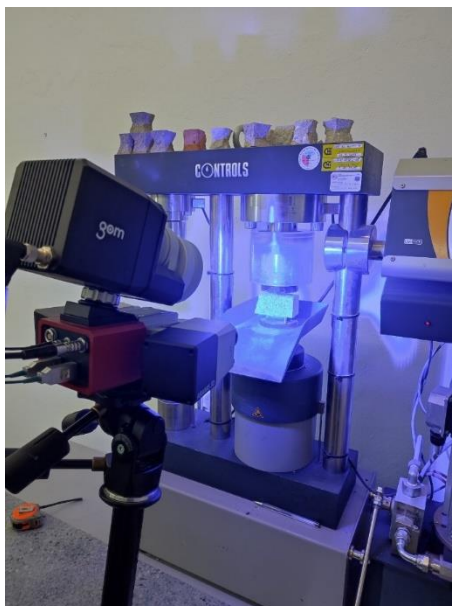
4.13.1. Założenia i metoda badań

Biorąc pod uwagę wyniki uzyskane podczas badań wytrzymałościowych, w celu bliższego zbadania wpływu nanorurek węglowych na mechanizm zniszczenia próbek, wykonano kolejne badania wytrzymałościowe z użyciem metody cyfrowej korelacji obrazu (*ang. DIC – Digital Image Correlation*). Decyzja o wyborze tej metody wynikała z możliwości dokładnej analizy zniszczenia próbki. Ponadto, analiza badania odbywa się w programie komputerowym na podstawie zarejestrowanego podczas badania obrazu co pozwala na dowolne rozmieszczanie wirtualnych ekstensometrów oraz wybór analizowanego obszaru. Jest to istotna przewaga metody DIC nad pomiarem przy użyciu standardowych tensometrów.

Wykorzystano system DIC GOM ARAMIS 3D w konfiguracji na belce pozwalającej na rozstaw osiowy kamer równy 150 mm co przekłada się na wymiary pola pomiarowego równe 150x120x37 mm. W metodzie DIC pomiar dokonywany jest przez dwie niezależne kamery o rozdzielczości 6 Mpx, które śledzą naniesione na próbkę punkty i zapisują obraz z zadaną częstotliwością w monochromatycznej palecie barw. Badana próbka jest dodatkowo oświetlana światłem niebieskim, które pomaga w dokładniejszym działaniu kamer. W przeprowadzonych badaniach zastosowano częstotliwość 20 Hz oraz bufor 100 klatek. Oznacza to, że po przekroczeniu 100 klatek istniejące nagranie uszczuplane było do częstotliwości 2 Hz, a następnie kontynuowane z częstotliwością 20 Hz. Zabieg ten pozwala na zmniejszenie wielkości wygenerowanych plików oraz zwiększenia precyzji pomiaru w końcowej części badania. Dzięki temu ilość klatek nagrania jest mniejsza w początkowej części badania, gdzie nie zachodzą istotne zmiany oraz większa na etapie zniszczenia próbki. Stanowisko umieszczono przy maszynie wytrzymałościowej użytej w poprzednich badaniach. Na podporach oraz elementach przekazujących obciążenia przyklejono dodatkowe punkty stanowiące referencję dla kamer systemu. Widok stanowiska przedstawiono na rysunkach 4.65 i 4.66.



Rysunek 4.65. Widok stanowiska DIC podczas próby zginania

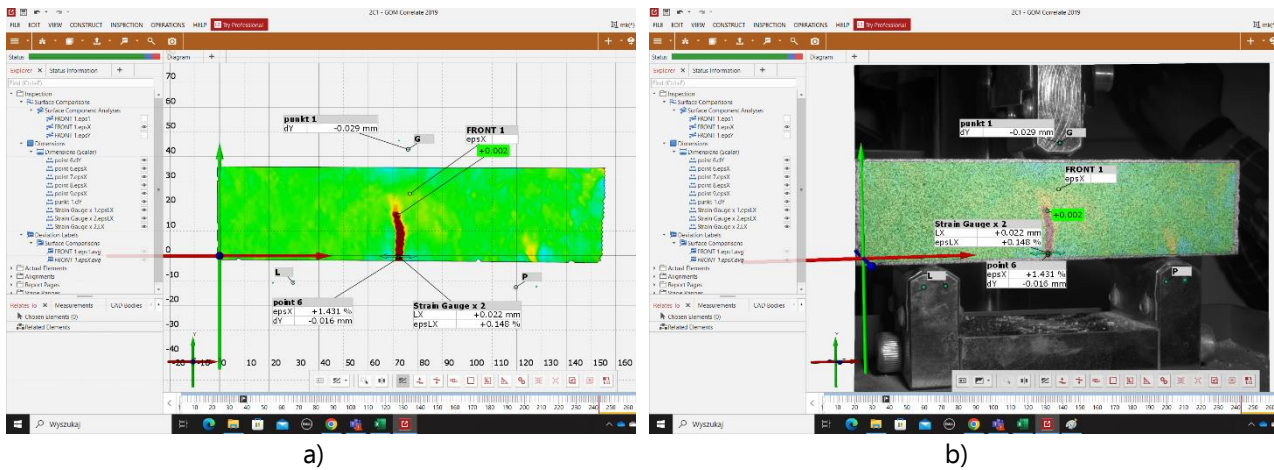


Rysunek 4.66. Widok stanowiska DIC podczas próby ściskania

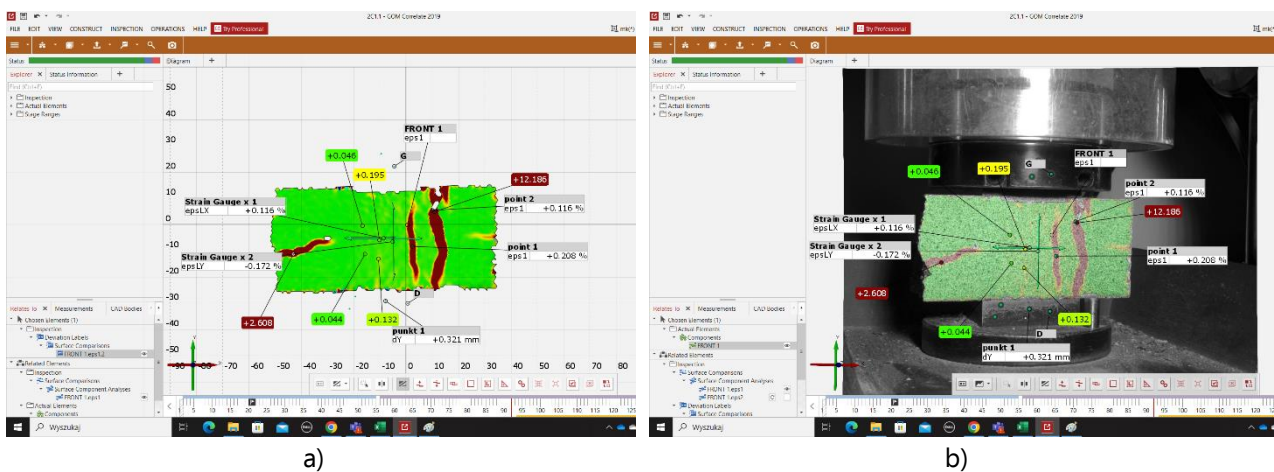
Próbki w badaniu DIC przygotowano analogicznie jak w badaniach wytrzymałościowych przedstawionych w poprzednim rozdziale. Następnie, na gotowe próbki po 28 dniach dojrzewania naniesiono warstwę białej farby kredowej w celu stworzenia kontrastującego tła. Następnie, po przeschnięciu farby naniesiono przy użyciu sprayu grafitowego ciemne punkty w celu uzyskania stochastycznego wzoru o proporcjach barw czarnej i białej około 50%. Wymiar pola pomiarowego był mniejszy niż standardowej próbki o długości 160mm uznano jednak, że z uwagi na fakt, iż śledzone odkształcenia i przemieszczenia w próbce zginania zachodzą w środku rozpiętości beleczki oraz nad podporami, mniejsze pole pomiarowe nie będzie miało istotnego wpływu na główne wyniki badania.

Podczas badania wytrzymałościowego na początku wykonuje się zdjęcie referencyjne próbki na podstawie którego oprogramowanie buduje wirtualną mapę próbki zbudowaną z punktów wirtualnych o rozmiarze ok. 19 px. Mapa tworzona jest w obszarach, w których oprogramowanie jest w stanie zidentyfikować co najmniej 11 odcieni szarości. Położenie punktów podczas badania jest stale śledzone przez kamery systemu DIC po czym na tej podstawie obliczane są odkształcenia i przemieszczenia punktów wirtualnych. Dzięki zastosowaniu układu dwukamerowego możliwe jest precyzyjne określanie badanych wartości.

Analizę uzyskanych obrazów przeprowadzono w programie GOM Correlate. Oprogramowanie pozwala na dowolne ustawienie układu współrzędnych oraz ekstensometrów i tensometrów wirtualnych na mapie punktów na powierzchni próbki. Układ współrzędnych dla odniesienia mierzonych wartości umieszczono w narożu próbki. Na układ współrzędnych nałożono kompensację związaną z punktami umieszczonymi na elementach maszyny wytrzymałościowej. Pozwoliło to na zwiększenie dokładności pomiarów poprzez eliminację z analizy ruchów elementów maszyny. Na podstawie map punktów dokonano pomiarów odkształceń poziomych, pionowych oraz głównych badanych próbek. Na mapach umieszczono następujące narzędzia pomiarowe: ekstensometry oraz punkty pomiarowe umieszczone w miejscach największych odkształceń i zarysowań. W celu zniwelowania wpływu artefaktów powstających w pomiarach zastosowano dodatkowy filtr powierzchniowy medianowy filtrujący dane z badanego punktu oraz 3 sąsiadujących. Widok mapy punktów na badanej próbce oraz rozmieszczenia punktów pomiarowych przedstawiono na rysunkach 4.67 i 4.68.



Rysunek 4.67. Mapa punktów pomiarowych w badaniu DIC podczas próby zginania. a) widok w programie, b) widok rzeczywisty



Rysunek 4.68. Mapa punktów pomiarowych w badaniu DIC podczas próby ściskania. a) widok w programie, b) widok rzeczywisty

Wartości mierzone podczas badania zginania:

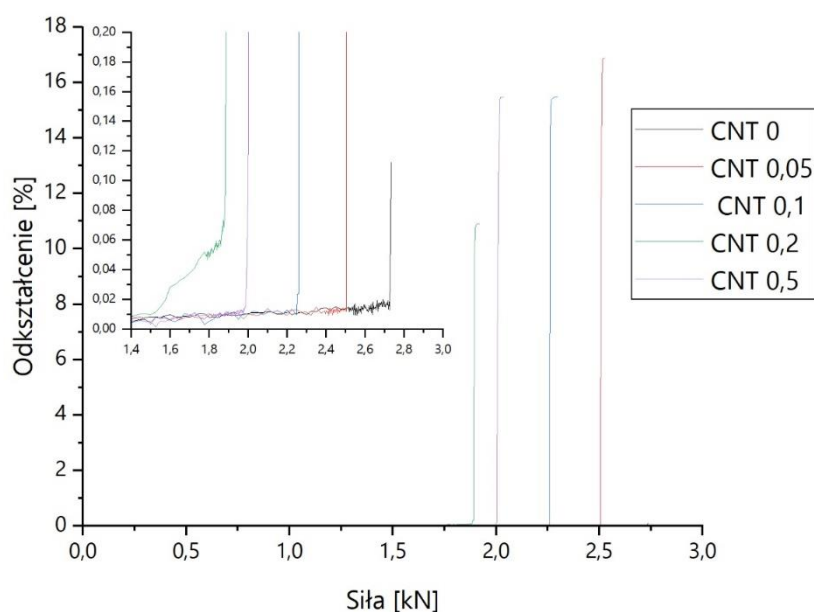
- Odształcenia poziomie poprzez ekstensometr w dolnej części próbki;
- Odształcenia pionowe i poziome w punktach umieszczonych w zarysowaniach;
- Przemieszczenia przystawki obciążającej maszyny wytrzymałościowej;
- Mapa odkształceń wraz z uśrednieniem wartości.

Wartości mierzone w badaniu ściskania:

- Odształcenia poziome i pionowe przy użyciu ekstensometrów w środkowej części próbki;
- Odształcenia w punktach pomiarowych umieszczonych w zarysowaniach;
- Mapy odkształceń wraz z uśrednieniem wartości.

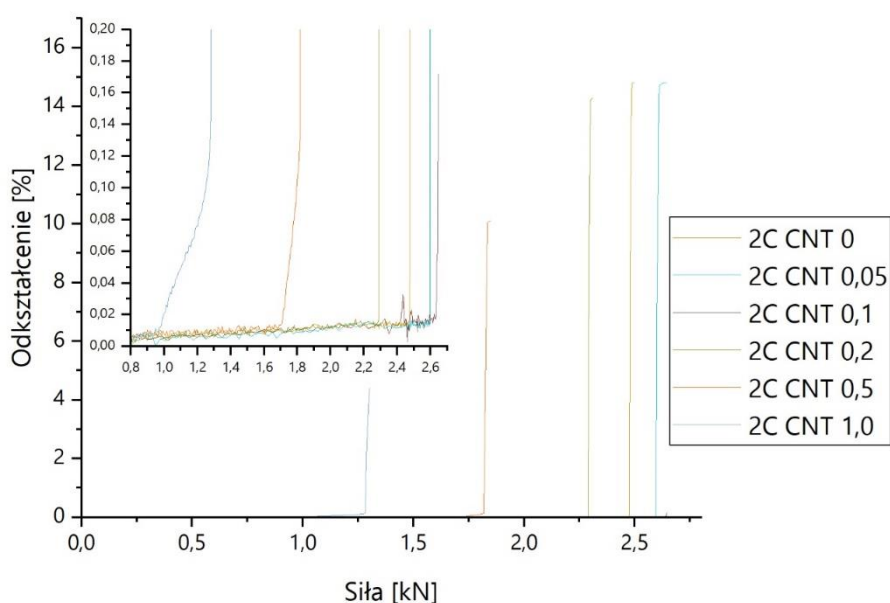
4.13.2. Wyniki badań

Uzyskane wyniki dla badania zginania przedstawiono na rysunkach 4.69 i 4.70. Na wykresach przedstawiono zależność odkształcenia mierzonego od siły. Siłę przeliczono przy założeniu znanej prędkości przykładania obciążenia 0,05kN/s i dopasowano do zarejestrowanego przebiegu badania. Wartości odkształcenia próbki odczytywano z wirtualnego ekstensometru umieszczonego w strefie rozciąganej próbki, w odległości dwóch rzędów pikseli od krawędzi w celu zminimalizowania niedokładności pomiarowej spowodowanej przybliżeniami w programie. Na przybliżonym fragmencie wykresu przedstawiono moment zerwania próbek w celu przejrzystej analizy zachowania próbek.



Rysunek 4.69. Zależność odkształcenia od siły w badaniu zginania dla próbek o normowych proporcjach składników

W próbkach o normowych proporcjach składników widać nagłe zerwanie próbek w postaci niemal pionowych fragmentów wykresu. Zniszczenie dla wszystkich próbek z dodatkiem nanorurek węglowych nastąpiło dla niższej wartości siły niż w przypadku CNT0. Biorąc pod uwagę rozmiary próbek zapraw cementowych oraz brak zbrojenia nagłe zniszczenie w badaniu zginania jest wynikiem spodziewanym. W przypadku próbki CNT 0,2 nastąpił jednak wyraźny, niegwałtowny, wzrost odkształceń tuż przed zniszczeniem. Podczas, gdy dla pozostałych zapraw zerwanie nastąpiło przy odkształceniu około 0,011%, dla próbki CNT 0,2 przed zerwaniem nastąpił wzrost odkształceń do poziomu około 0,070% przed zerwaniem. Możliwe, że dla tej próbki wystąpił efekt zbrojenia i łączenie mikro zarysowań przez nanorurki węglowe co doprowadziło do zmiany w sposobie zniszczenia beleczki.



Rysunek 4.70. Zależność odkształcenia od siły w badaniu zginania dla próbek o zmienionych proporcjach składników

W przypadku próbek o zwiększonej ilości cementu zaobserwowany wcześniej efekt wzrostu odkształceń wystąpił dla dwóch próbek o największej dawce CNT: 2C CNT 0,5 oraz 2C CNT 1,0. Zanotowany przyrost odkształceń przed zerwaniem był bardziej gwałtowny niż w przypadku próbki CNT 0,2. Gwałtowne zerwanie beleczek w badaniu zginania próbek serii 2C nastąpiło w większości przypadków przy odkształceniu około 0,016%. W przypadku próbek 2C CNT 0,5 i 2C CNT 1,0 nastąpił wzrost odkształceń przed zerwaniem do wartości kolejno 0,13% i 0,14%. Możliwe, że w przypadku serii 2C bardzo wysoka dawka nanorurek węglowych spowodowała wystąpienie bardziej wyraźnego efektu zbrojenia, przy czym większa zawartość cementu wspomogła dyspersję nanorurek w matrycy i umożliwiła wystąpienie efektu, który w próbce CNT 0,5 nie zaszedł z uwagi na aglomerację nanomateriału.

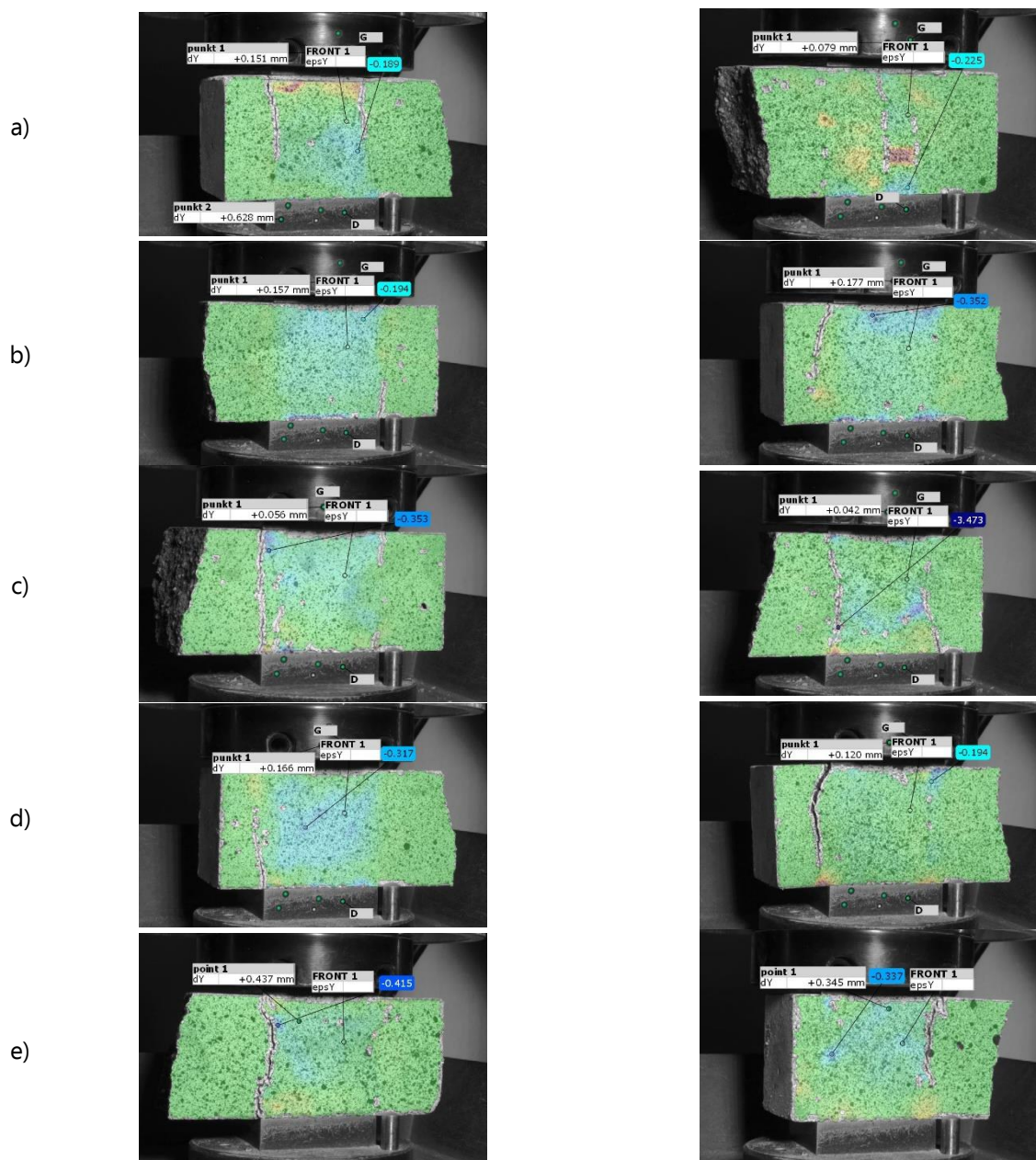
Dla wyników badania ściskania konieczna była zmiana podejścia do analizy uzyskanych map. Założone początkowo wirtualne tensometry dały wyraźnie rozbieżne wyniki zatem po analizie pracy badanych próbek zdecydowano o pomiarze odkształceń zarówno pionowych jak i poziomych przy ściskaniu poprzez pomiar wartości na wybranym obszarze odkształceń minimalnych dla odkształceń pionowych i maksymalnych dla poziomych. Obszar wybrano w centrum badanej próbki, aby wykluczyć odkształcenia powstające na krawędzi płytki dociskowej. Podejście to umożliwiło uzyskanie lepszych jakościowo wyników, które mimo nadal powstających zakłóceń i nieścisłości, pozwoliły na obliczenie siecznego modułu sprężystości badanych próbek, który określono na poziomie 0,4 wytrzymałości na ściskanie. Obliczone wartości przedstawiono w tabeli 4.23. Z uwagi na nadal istniejące rozbieżności wyników niektóre z wartości wyliczono jako średnią z dwóch badanych fragmentów próbek, a w przypadku innych z próbek odrzucono znacząco zawyżony wynik. Uzyskane wartości wskazują na obniżenie modułu sprężystości względem próbki referencyjnej dla niemal wszystkich próbek z dodatkiem nanorurek węglowych. Jedynie próbka CNT 0,05 wykazała nieznacznie wyższą wartość modułu sprężystości w stosunku do CNT 0 różnica ta jednak jest na tyle niewielka, że mogła być wynikiem niedokładności pomiarowych. W serii 2C wszystkie próbki z dodatkiem CNT miały znacząco niższy moduł sprężystości względem zaprawy 2C CNT 0.

Tabela 4.23. Wartości siecznego modułu sprężystości próbek obliczone na podstawie badań DIC.

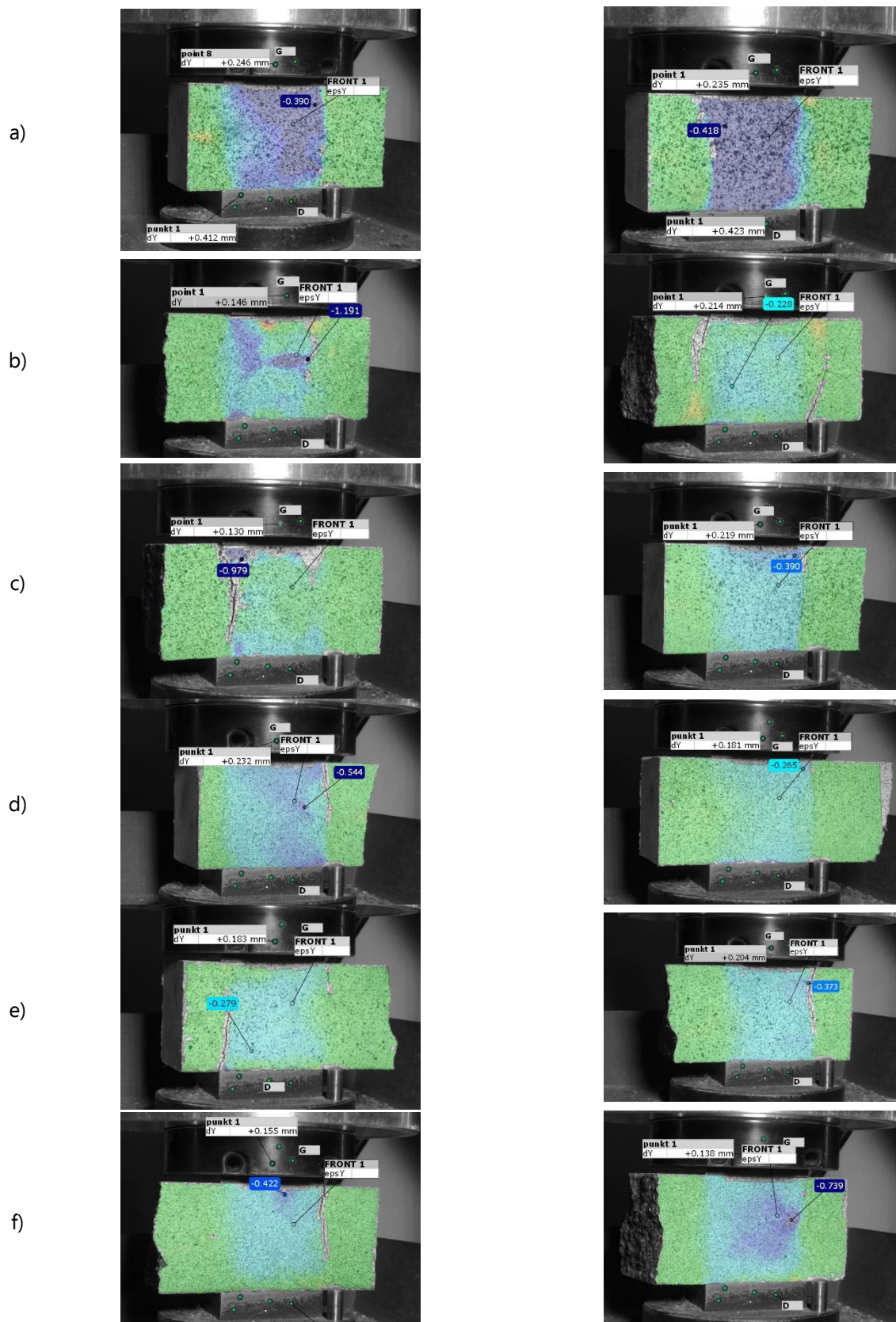
Próbka	E_{cm} [GPa]
CNT 0	29,62
CNT 0,05	30,48
CNT 0,1	17,40
CNT 0,2	24,45
CNT 0,5	18,79
2C CNT 0	35,80
2C CNT 0,05	17,49
2C CNT 0,1	23,96
2C CNT 0,2	26,20
2C CNT 0,5	21,23
2C CNT 1,0	17,55

Istotny wpływ na wyniki oraz interpretację pomiarów miały zaobserwowane różnice w formie zniszczenia próbek przedstawione na rysunkach 4.71 i 4.72. W niektórych z próbek widoczne są powstające w momencie zniszczenia odkształcenia rozciągające, co wynikać może z kombinacji dwóch czynników. Po pierwsze, zniszczenie próbki mogło zostać zainicjowane na przeciwległej ścianie niż ścianka obserwowana co mogło być wynikiem lokalnie mniejszej wytrzymałości lub nieznacznego ruchu nakładki dociskowej maszyny wytrzymałościowej w momencie kontaktu z próbką. Zmiażdżeniu uległa górna krawędź co doprowadziło do powstania rozciągania na obserwowanej stronie próbki. Drugim z czynników wpływających na postać zniszczenia, a przez to a wyniki pomiarów mogła być normowa metoda badania, która zakłada ściskanie fragmentów próbek powstałych po próbie zginania. Fragmenty te, nie będące sześciانami, ulegają zniszczeniu również przez ścinanie na krawędziach płytki dociskowej maszyny wytrzymałościowej, co zaobserwowano w badaniach dla wszystkich próbek o normowych proporcjach składników oraz większości próbek serii 2C. Obliczenie współczynnika Poissona dla badanych próbek okazało się niemożliwe z uwagi na częściowo

skrępowane odkształcenia poziome próbek o kształcie prostopadłościanu. Zmierzone odkształcenia poziome nie pozwalały na uzyskanie wartości współczynnika Poissona w zakresie wartości oczekiwanym dla materiałów cementowych.



Rysunek 4.71. Obraz zniszczenia próbek o normowych proporcjach składników w badaniu ściskania a) CNT 0, b) CNT 0,05, c) CNT 0,1, d) CNT 0,2, e) CNT0,5



Rysunek 4.72. Obraz zniszczenia próbek o zmienionych proporcjach składników w badaniu ściskania a) 2C CNT 0, b) 2C CNT 0,05, c) 2C CNT 0,1, d) 2C CNT 0,2, e) 2C CNT 0,5, f) 2C CNT 1,0

4.13.3. Podsumowanie

Przeprowadzone badania DIC wykazały różnice w formie zniszczenia próbek zapraw cementowych. W badaniu zginania różnice te zaobserwowano poprzez wzrost odkształceń beleczek tuż przed zniszczeniem i w efekcie mniej kruchą formę zniszczenia dla zapraw CNT 0,2, 2C CNT 0,5 oraz 2C CNT 1,0. Wynik ten może świadczyć o pewnym efekcie zbrojenia występującym przy wyższej dawce nanorurek węglowych. W badaniu ściskania w większości przypadków zniszczenie próbek nastąpiło poprzez ścinanie na krawędzi płytki dociskowej maszyny wytrzymałościowej co mogło mieć istotny wpływ na jakość uzyskanych wyników odkształceń pionowych i poziomych. W związku z tym obliczone wartości modułu sprężystości mogą nie w pełni odzwierciedlać realny wpływ dodatku nanorurek węglowych na tę cechę. Z uwagi na częściowe skrępowanie odkształceń poziomych nie było możliwe prawidłowe obliczenie współczynnika Poissona. Jako pozytywny wynik uznać można potwierdzenie możliwości zastosowania metody DIC w badaniach próbek małowymiarowych. Zaobserwowane różnice w sposobie zniszczenia próbek możliwe były to uchwycenia dzięki wykorzystanej metodzie, a możliwość dowolnej zmiany obszaru i sposobu pomiaru odkształceń pozwala na wyeliminowanie problemu zerwania tensometru przez zarysowanie próbki. W przyszłych badaniach konieczne będzie jednak zastosowanie próbek o kształcie sześcianu w celu wyeliminowania wpływu kształtu próbki na wyniki badania ściskania. Metoda normowa będąc metodą inżynierską jest skuteczna w zakresie uproszczenia pomiarów i określania wytrzymałości na ściskanie zapraw jednak przy dokładnych pomiarach systemem DIC uproszczenia metody normowej utrudniają uzyskanie i interpretację wyników w zakresie odkształceń.

4.14. Badania starzeniowe

4.14.1. Założenia i metoda badań

W celu zbadania wpływu dodatku nanorurek węglowych na odporność starzeniową zapraw, próbki poddano cyklom w komorze starzeniowej. Komora pozwala na poddawanie próbek naprzemiennym cyklom oddziaływania wysokiej temperatury wraz z naświetlaniem oraz niskiej temperatury z jednoczesnym oddziaływaniem wiatru. Z uwagi na ograniczenia pojemności komory, spowodowane dodaniem próbek do innych badań, zdecydowano o badaniu tylko próbek o najwyższej wytrzymałości mechanicznej, tj. poza próbkami referencyjnymi zapraw o zawartości CNT 0,05wt.%, 0,1wt.% oraz 0,2wt.%. Sumaryczna ilość cykli wyniosła 738, a czas trwania jednego cyklu około 50 minut. W trakcie każdego cyklu odbywały się następujące fazy: 18 min nagrzewanie, następnie 7 min obrót komory i przygotowanie do ekspozycji, 18 min chłodzenia, 7 min ponowny obrót. Temperatura w fazie podgrzewania wzrastała do 40°C, a podczas fazy chłodzenia spadała do wartości -8°C. Układ komory przedstawiono na rysunku 4.73.



a)



b)



c)

Rysunek 4.73. Schemat badania w komorze starzeniowej: a) Część grzewcza. b) Część chłodząca. c) Próbk zaprawy umieszczone w komorze starzeniowej wraz z próbkami z innych badań.

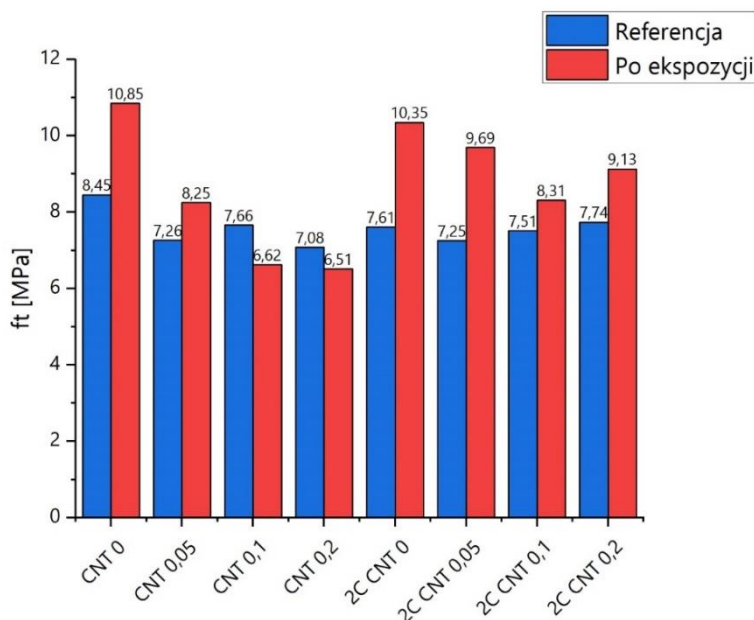
Po zakończeniu ekspozycji próbki poddano badaniom wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu oraz ściskanie. Badania przeprowadzono analogicznie do procedury opisanej w podrozdziale 4.12. W przypadku badania zginania, próbki umieszczano tak, aby powierzchnia ekspozycyjna na warunki klimatyczne znajdowała się w strefie rozciąganej próbki co odpowiada realnej pracy zaprawy zabudowanej w elemencie konstrukcyjnym.

4.14.2. Wyniki badań

Wyniki w formie wykresów przedstawiono na rysunkach 4.74 i 4.75. W tabeli 4.24 podano wyniki w formie liczbowej wraz z obliczoną procentową różnicą dla każdej z serii próbek. Wynik procentowy podano w odniesieniu do próbki, która nie została poddana ekspozycji.

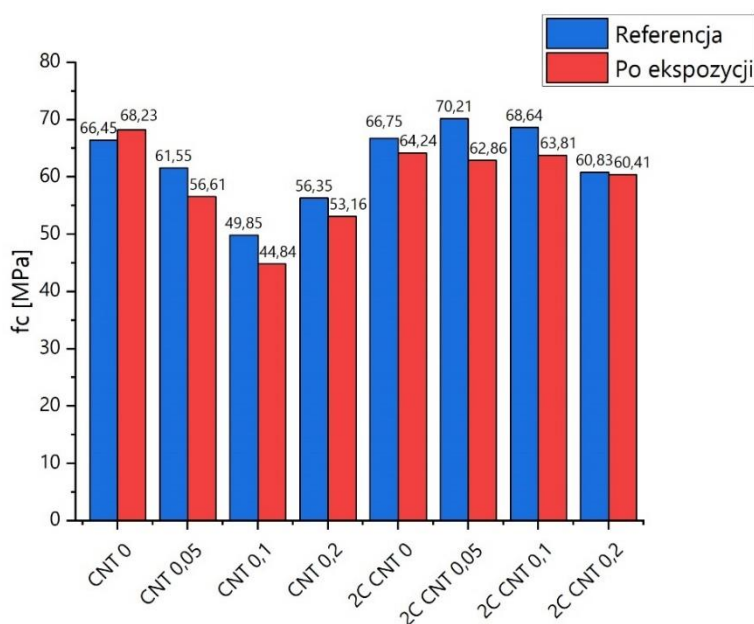
W przypadku wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu większość próbek wykazała wyższą wytrzymałość po ekspozycji w porównaniu do tej samej mieszanki nie poddanej cyklowi w komorze. Spadek zanotowano jedynie w próbkach CNT 0,1 i CNT 0,2 o odpowiednio 13,58% i 8,19%. Wzrost wytrzymałości po ekspozycji malał wraz ze wzrostem zawartości nanorurek węglowych poza próbkami 2C CNT 0,1 i 2C CNT 0,2, gdzie to próbka z 0,2wt.% CNT wykazała większy wzrost wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu. Jako, że w badaniu umieszczono próbki tak, aby ekspozycyjna strona znajdowała się w strefie rozciąganej, możliwe jest, że pod wpływem wysokiej temperatury w komorze nastąpiła wtórna hydratacja obecnych w matrycy niehydratyzowanych ziaren cementu. Produkty tej dodatkowej reakcji dołączyły do matrycy zaprawy w strefie przy powierzchni wystawionej na działanie zmiennych warunków w komorze co doprowadziło do wzmocnienia

strefy rozciąganej w badaniu zginania. Mechanizm ten mogłyby potwierdzać różnice w wynikach między serią próbek o normowym stosunku składników, a serią 2C. W serii 2C z uwagi na wyższą zawartość cementu może znajdować się więcej niezhydratyzowanych ziaren cementu, które uległy ponownej hydratacji co uwidoczniły wyraźnie wyższe wzrosty wytrzymałości po ekspozycji w komorze próbek serii 2C w stosunku do serii o proporcjach normowych. Wpływ nanorurek węglowych wydaje się być drugorzędny, jednakże możliwe, iż nanorurki węglowe stanowiąc punkty nukleacji w czasie dojrzewania zapraw doprowadziły do hydratacji większej ilości ziaren cementu, a ponadto wraz z produktami hydratacji przysłoniły pozostałe niezhydratyzowane ziarna w wyniku czego mniejsza powierzchnia ziaren dostępna była do wtórnej hydratacji.



Rysunek 4.74. Wyniki wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu próbek po ekspozycji w komorze starzeniowej.

W przypadku wytrzymałości na ściskanie zaobserwowano odwrotne zjawisko, gdzie tylko jedna z próbek, CNT 0 wykazała wyższą wytrzymałość po ekspozycji w komorze w porównaniu do próbki referencyjnej nie poddanej ekspozycji. Spadki wytrzymałości w serii o normowych proporcjach składników malały wraz ze wzrostem zawartości nanorurek węglowych z wyjątkiem zaprawy CNT 0,1, której spadek wytrzymałości był najwyższy i wyniósł 10,05%. W serii 2C wystąpił ciągły trend coraz mniejszych spadków wytrzymałości na ściskanie, jednakże jedynie próbka 2C CNT 0,2 miała niższy spadek wytrzymałości niż 2C CNT 0.

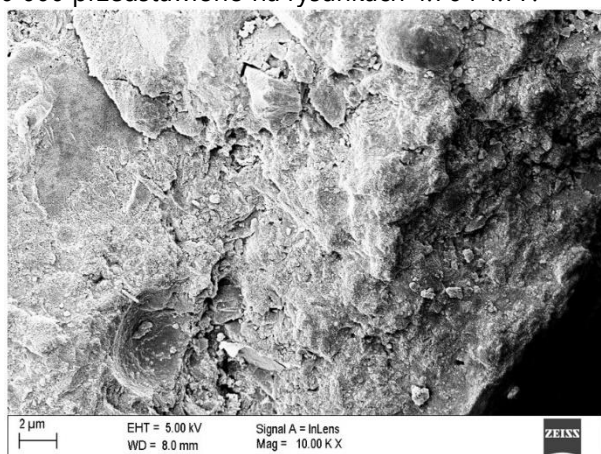


Rysunek 4.75. Wyniki wytrzymałości na ściskanie próbek po ekspozycji w komorze starzeniowej.

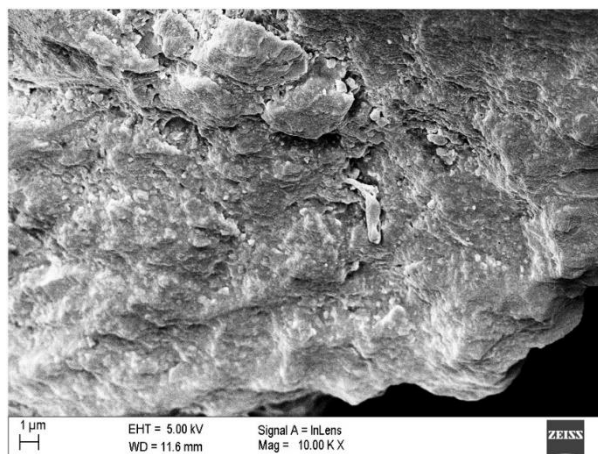
Tabela 4.24. Tabelaryczne zestawienie wyników badania wytrzymałości mechanicznej próbek po ekspozycji w komorze starzeniowej.

Próbka	f_t [MPa]		Różnica [%]	f_c [MPa]		Różnica [%]
	Referencja	Komora		Referencja	Komora	
CNT 0	8,45	10,85	+28,40	66,45	68,23	+2,67
CNT 0,05	7,26	8,25	+13,64	61,55	56,61	-8,03
CNT 0,1	7,66	6,62	-13,58	49,85	44,84	-10,05
CNT 0,2	7,08	6,51	-8,19	56,35	53,16	-5,66
2C CNT 0	7,61	10,35	+36,01	66,75	64,24	-3,76
2C CNT 0,05	7,25	9,69	+33,66	70,21	62,86	-10,46
2C CNT 0,1	7,51	8,31	+10,65	68,64	63,81	-7,06
2C CNT 0,2	7,74	9,13	+17,96	60,83	60,41	-0,72

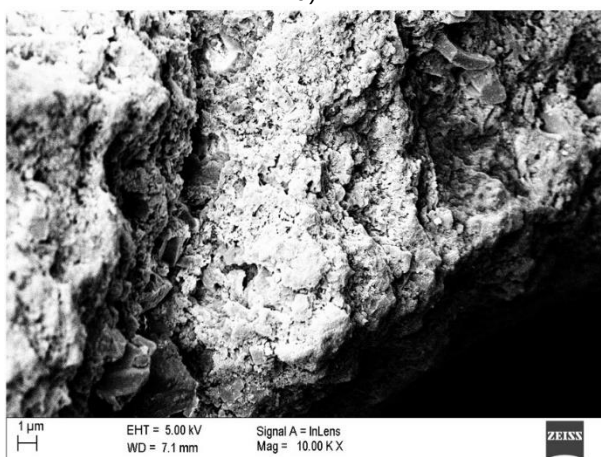
W celu oceny wpływu zmiennych warunków na mikrostrukturę zapraw, morfologię zarysowań oraz szukając potwierdzenia teorii o ponownej hydratacji zapraw, wykonano obserwację SEM. Obserwacje wykonano z użyciem aparatury wykorzystanej przy badaniach mikrostruktury zapraw oraz wedle tej samej procedury. Obserwacje wykonano na odłamkach zawierających przekrój próbek od strony ekspozowanej i w pobliżu krawędzi próbki co utrudniło procedurę obrazowania, ale również pozwoliło na zbadanie mikrostruktury w obszarze bezpośredniej ekspozycji na warunki w komorze. Zdjęcia porównawcze, wykonane na przybliżeniu 10 000 przedstawiono na rysunkach 4.76 i 4.77.



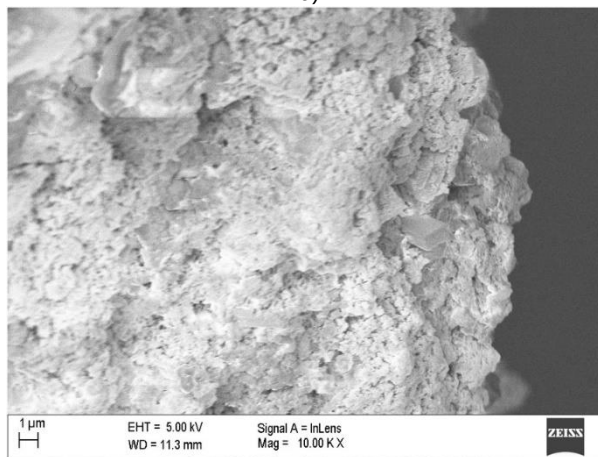
a)



b)



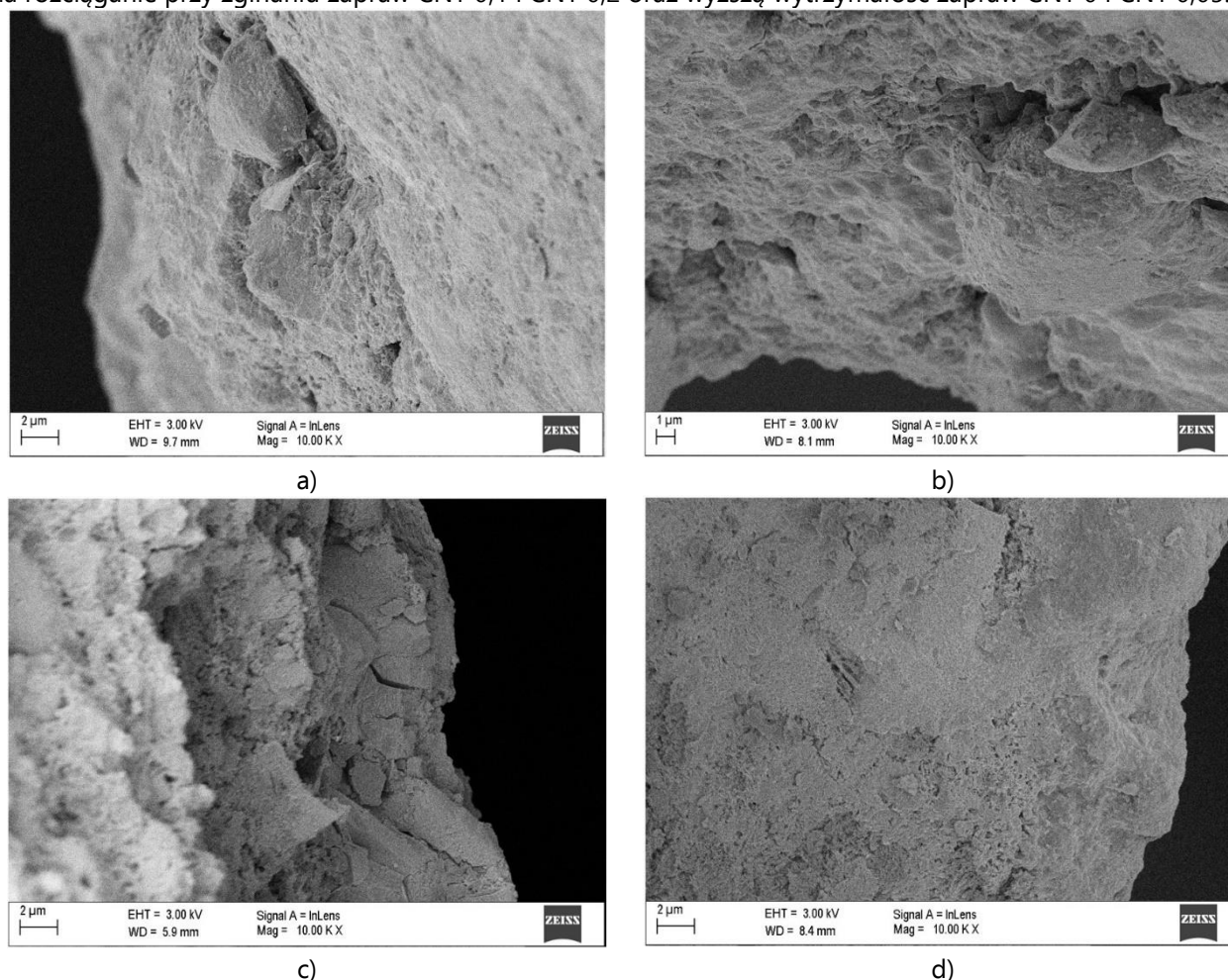
c)



d)

Rysunek 4.76. Zdjęcia porównawcze SEM mikrostruktury zapraw o normowym stosunku składników a) CNT 0, b) CNT 0,05, c) CNT 0,1, d) CNT 0,2.

Widoczne na zdjęciach SEM różnice w mikrostrukturze zapraw cementowych przy eksponowanej krawędzi pokrywają się z uzyskanymi wynikami wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu. W przypadku zapraw CNT 0 oraz CNT 0,05 widoczna jest bardziej zagęszczona struktura fazy C-S-H z niewielką ilością porów i zarysowań. W strukturze zapraw CNT 0,1 i CNT 0,2 struktura fazy C-S-H jest bardziej gąbczasta i porowata, widoczne są również spękania w zaprawie CNT 0,1. Różnice te mogły mieć istotny wpływ na zmniejszenie się wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu zapraw CNT 0,1 i CNT 0,2 oraz wyższą wytrzymałość zapraw CNT 0 i CNT 0,05.



Rysunek 4.77. Zdjęcia porównawcze SEM mikrostruktury zapraw o zmienionym stosunku składników a) 2C CNT 0, b) 2C CNT 0,05, c) 2C CNT 0,1, d) 2C CNT 0,2.

W przypadku zapraw serii 2C w ogólnym ujęciu widoczna jest bardziej zagęszczona struktura niż w zaprawach serii o normowych proporcjach składników, co jest spodziewane z uwagi na większą ilość cementu i możliwej dodatkowej hydratacji. Mimo to, w brzegowej części próbek 2C CNT 0,1 oraz 2C CNT 0,2 widoczne są mniej wykształcone i bardziej porowate postaci fazy C-S-H co mogło być przyczyną ich mniejszej wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu.

4.14.3. Podsumowanie

Prawdopodobnym wyjaśnieniem zaobserwowanych różnic może być silniejsze oddziaływanie niskiej temperatury na powierzchnie próbek. Niska temperatura w komorze aplikowana była wraz z nawiewem przez co oddziaływała na wszystkie odsłonięte powierzchnie próbek. W przypadku fazy ogrzewania, aplikowanej poprzez silne lampy, oddziaływanie wysokiej temperatury było skupione na najbliższej powierzchni każdej z beleczek. W związku z tym, pozytywne oddziaływanie wysokiej temperatury dotarło jedynie do powierzchni w pełni eksponowanej i wywołało ponowną hydratację ziaren cementu znajdujących się w pobliżu, a negatywny wpływ temperatury ujemnej, powodujący możliwe spękania wewnętrzne od zamarzającej wody w porach matrycy objął większą część objętości próbek obniżając ich wytrzymałość na ściskanie. Dalsze badania wpływu dodatku nanorurek węglowych na cykle zmiennej temperatury powinny być zatem wykonane w innych warunkach, z użyciem komory pozwalającej na równomierny wpływ zarówno wysokiej jak i niskiej temperatury

na wszystkie powierzchnie próbek, a teoria o powtórnej hydratacji poparta dodatkowymi badaniami materiałowymi. Pozwoliłoby to na uzyskanie bardziej jednoznacznych wyników.

4.15. Przewodność elektryczna

4.15.1. Założenia i metoda badań

Przewodność elektryczną badanych zapraw zbadano przy użyciu metody elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). W badaniach próbki zaprawy z dodatkiem CNT poddano pomiarom z wykorzystaniem elektrod zatopionych w próbkach.

W pomiarze wykorzystano próbki normowe o wymiarach 4x4x16cm z elektrodami zatopionymi w odległości ok. 3cm od końców próbek. Elektrody użyte w pomiarach wykonano z drutu miedzianego o grubości 1mm. Elektrody siatkowe miały wysokość 6cm i szerokość 3cm i składały się z trzech odcinków pionowych oraz sześciu odcinków poziomych drutu równomiernie rozmieszczonych. Pomiary przeprowadzono w różnych stanach wilgotności próbek: w stanie w pełni nasyconym, w stanie suchym oraz w stanie pośrednim po suszeniu w komorze klimatycznej w kontrolowanych warunkach cieplno-wilgotnościowych. Pomiary wykonano przy użyciu potencjostatu Gamry Reference 620 w zakresie częstotliwości prądu zmiennego 1Hz – 2,5MHz i napięciem 25mV. Układ pomiarowy przedstawiono na rysunku 4.78.



Rysunek 4.78. Stanowisko pomiarowe w badaniu EIS

Wyniki pomiarów przedstawiono na wykresach Nyquista i Bode'ego wraz z dobranymi układami zastępczymi. Wykresy opracowano w programie Echem 2. Dla każdego z pomiarów dobrano układ zastępczy dopasowując krzywą do uzyskanych punktów pomiarowych, a obliczone parametry dla układów zastępczych podano w tabelach.

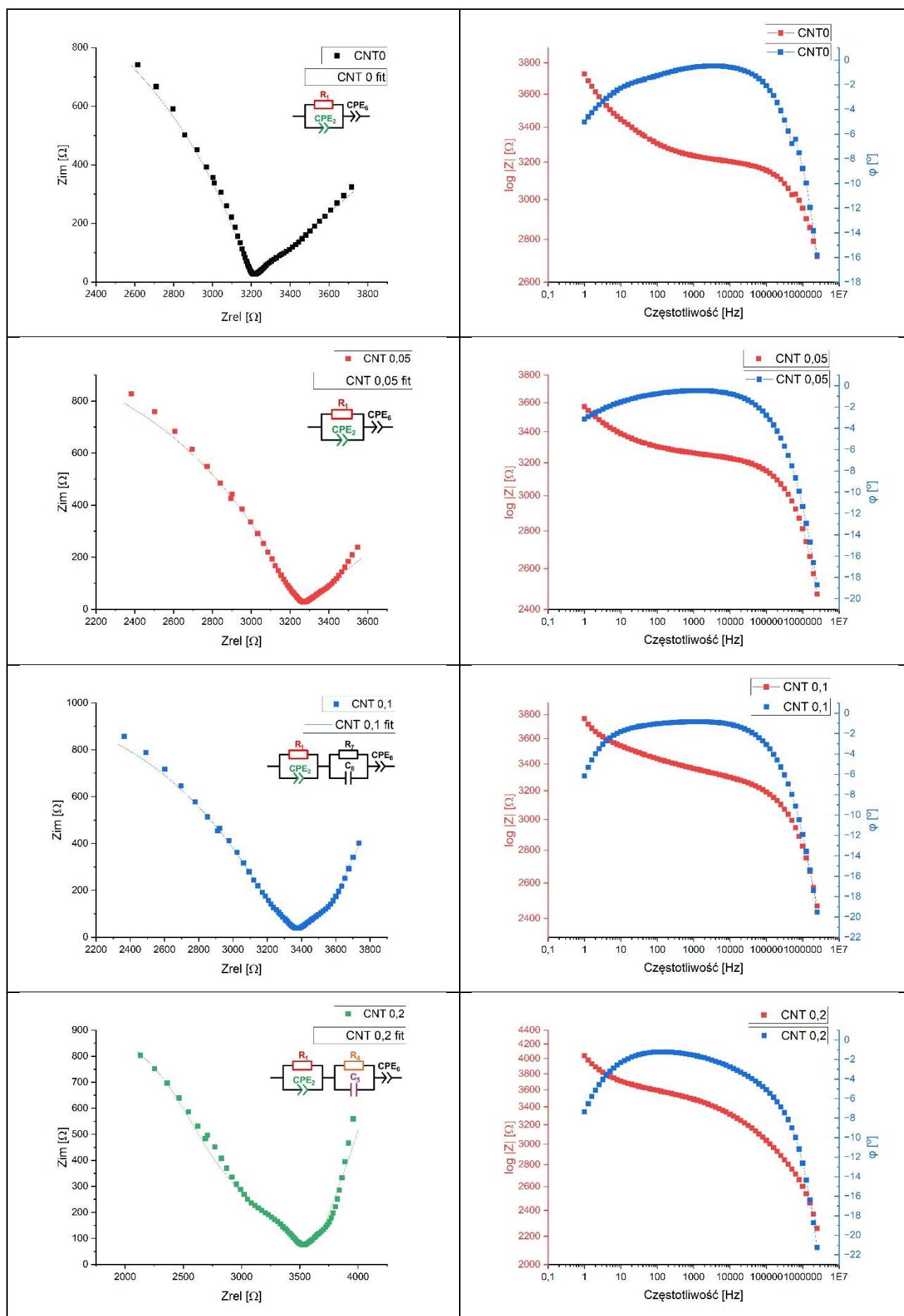
Analizując wykresy Nyquista zakłada się, iż główny półokrąg lub jego fragment odpowiada za rezystancję matrycy i związanych z nią ścieżek przewodzących, głównie przewodności jonowej. Możliwe wytworzenie się drugiego półokręgu lub spłaszczenie wykresu wiązać się może z dodatkowym wpływem innych faz przewodzących, w przypadku badanych próbek ze ścieżkami skojarzonymi z CNT. Odchodzący w górę fragment wykresu z prawej jego strony związany jest z kolei z wpływem elektrody oraz powierzchni jej kontaktu z próbką. Wpływ ten zależny jest od kształtu i materiału elektrody. W prezentowanych badaniach zastosowano takie same elektrody w każdej z próbek, a celem zrealizowanych pomiarów nie była analiza wpływu elektrod

na wyniki zatem wpływ elektrody będzie pominięty w analizie. Z wykresu Nyquista odczytać można również wartość uznawaną za rezystywność całego układu, jako którą przyjmuje się część rzeczywistą impedancji w najniższym punkcie wykresu [181].

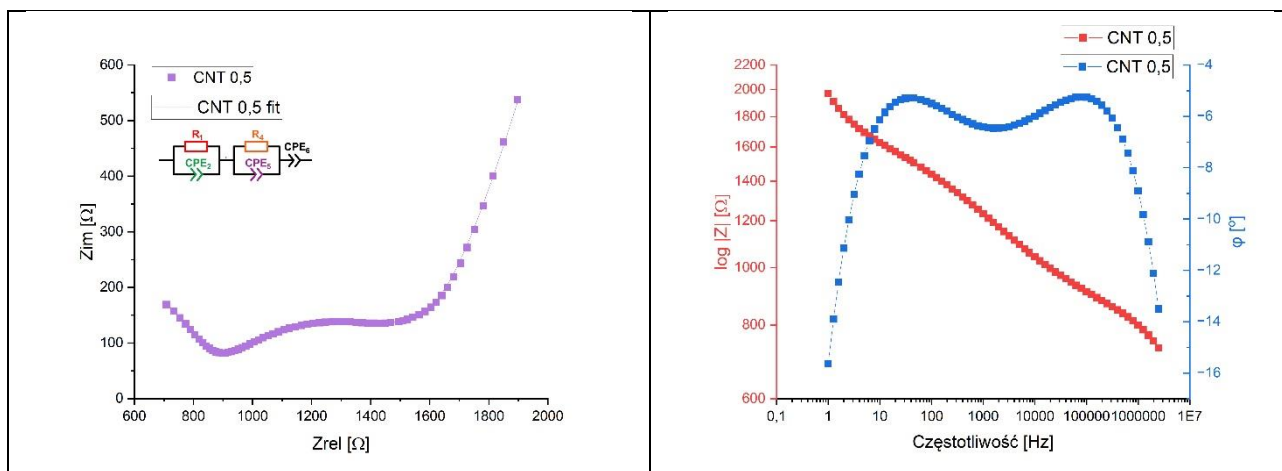
4.15.2. Wyniki badań

Pierwszy pomiar wykonano dla zapraw w stanie nasyconym. Stan ten określono analogicznie jak w badaniu nasiąkliwości zapraw cementowych dokonując pomiaru masy próbek zanurzonych w wodzie w regularnych odstępach czasowych do momentu, gdy różnica masy dwóch kolejnych pomiarów będzie mniejsza niż 0,1%. Uzyskano wilgotność w zakresie 7,5%-8,6% dla serii o normowych proporcjach składników oraz 10,25% - 11,30% dla serii 2C. Po uzyskaniu stałej masy próbki wytarto z nadmiaru wody na powierzchni i natychmiast wykonano pomiar EIS. Wyniki pomiarów próbek nasasyconych przedstawiono na rysunkach 4.79 i 4.80 na których umieszczono uzyskane wykresy Nyquista i Bode'ego. Dopasowane w programie układy zastępcze przedstawiono na rysunkach przy wykresach Nyquista. Jako podstawową część układu zastępczego zapraw przyjęto układ opornika i elementu stałofazowego połączonych równolegle oraz dołączonego do nich szeregowo kolejnego elementu stałofazowego. Układ ten jest często stosowany do opisu przewodności zachodzącej w cieczy porowej oraz matrycy cementowej [181]. Podczas gdy w literaturze jako podstawowy element układu stosuje się kondensator, w prezentowanych badaniach zdecydowano się na użycie elementu stałofazowego, który odwzorowuje nieidealne zachowanie kondensatora i pozwolił na lepsze dopasowanie do uzyskanych wyników. Element ten opisywany jest równaniem wykładniczym, w którym wartość wykładnika a w zakresie -1 do 1 opisuje zachowanie się elementu. Dla wartości a bliskich 1 element stałofazowy zachowuje się jak kondensator, dla wartości bliskich 0 jak opornik a dla wartości bliskich -1 jak cewka.

W serii próbek o normowych proporcjach składników istotna zmiana w kształcie wykresu Nyquista (Rysunek 4.79) nastąpiła po przekroczeniu zawartości 0,1wt.% nanorurek węglowych. Dla tej zawartości konieczna była modyfikacja układu zastępczego o kolejny szeregowo połączony układ składający się z rezystora i kondensatora jednak modyfikacja ta wynikała głównie z punktów pomiarowych uzyskanych w obszarze wpływu elektrody. W zaprawie CNT 0,2 zaobserwowano wyraźne tworzenie się kolejnego półokręgu co sugeruje powstanie wyraźniejszego wpływu nanorurek węglowych na rezystancję zaprawy. Dużo mocniejszy efekt uzyskano w zaprawie CNT 0,5 gdzie drugi półokrąg jest już bardzo wyraźnie ukształtowany. Zaobserwowane zmiany na wykresach dla próbek o najwyższej zawartości CNT można interpretować jako uwidocznienie wpływu nanorurek węglowych co zostało uwzględnione w dobranych układach zastępczych opisywanych dodatkowymi parametrami R_4 , C_5 i Y_05 . Dobrane parametry układów zastępczych podano w tabeli 4.25.

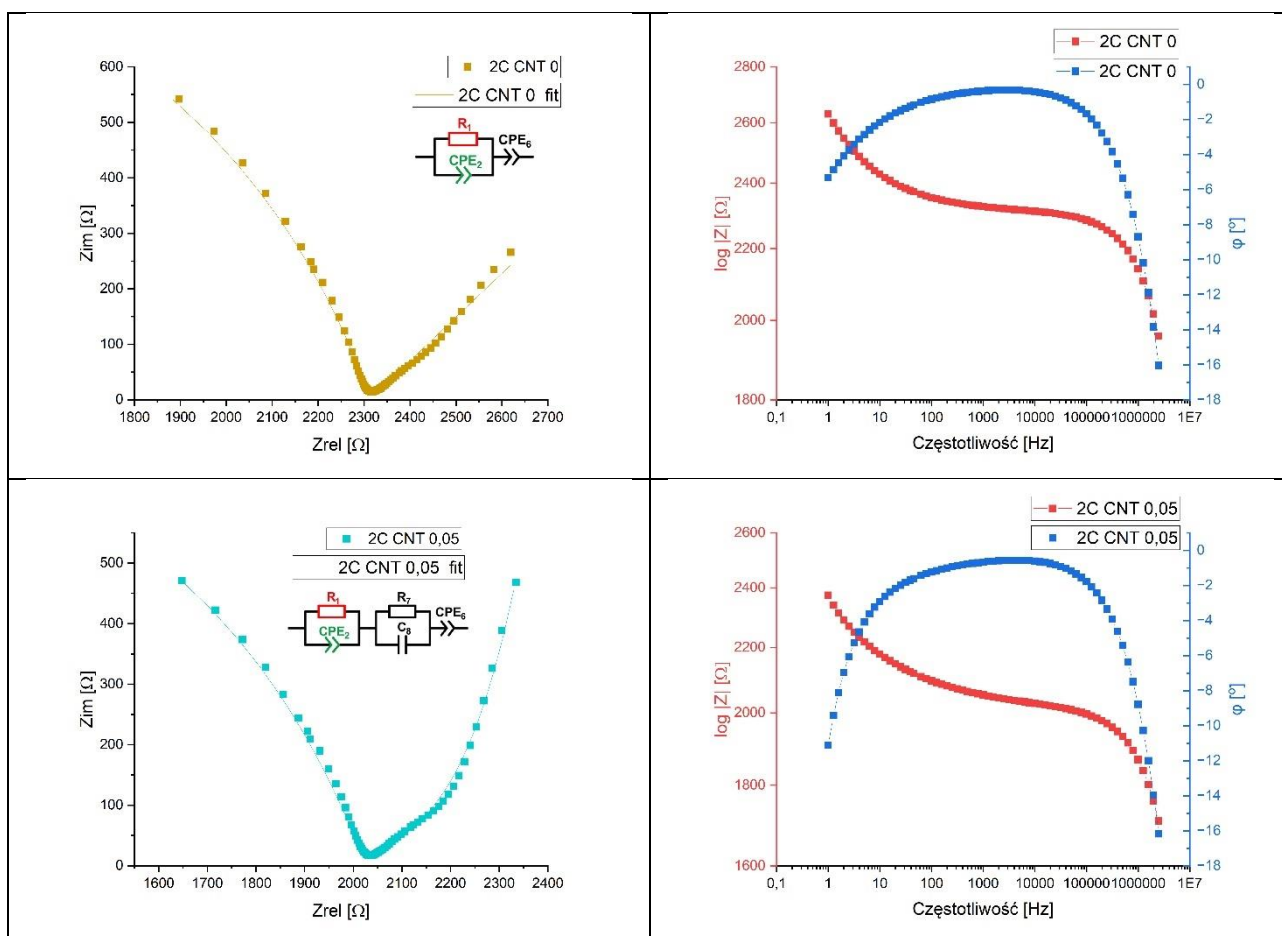


Rysunek 4.79. Wykresy Nyquista i Bode'ego dla zapraw o normowych proporcjach składników w stanie nasyconym

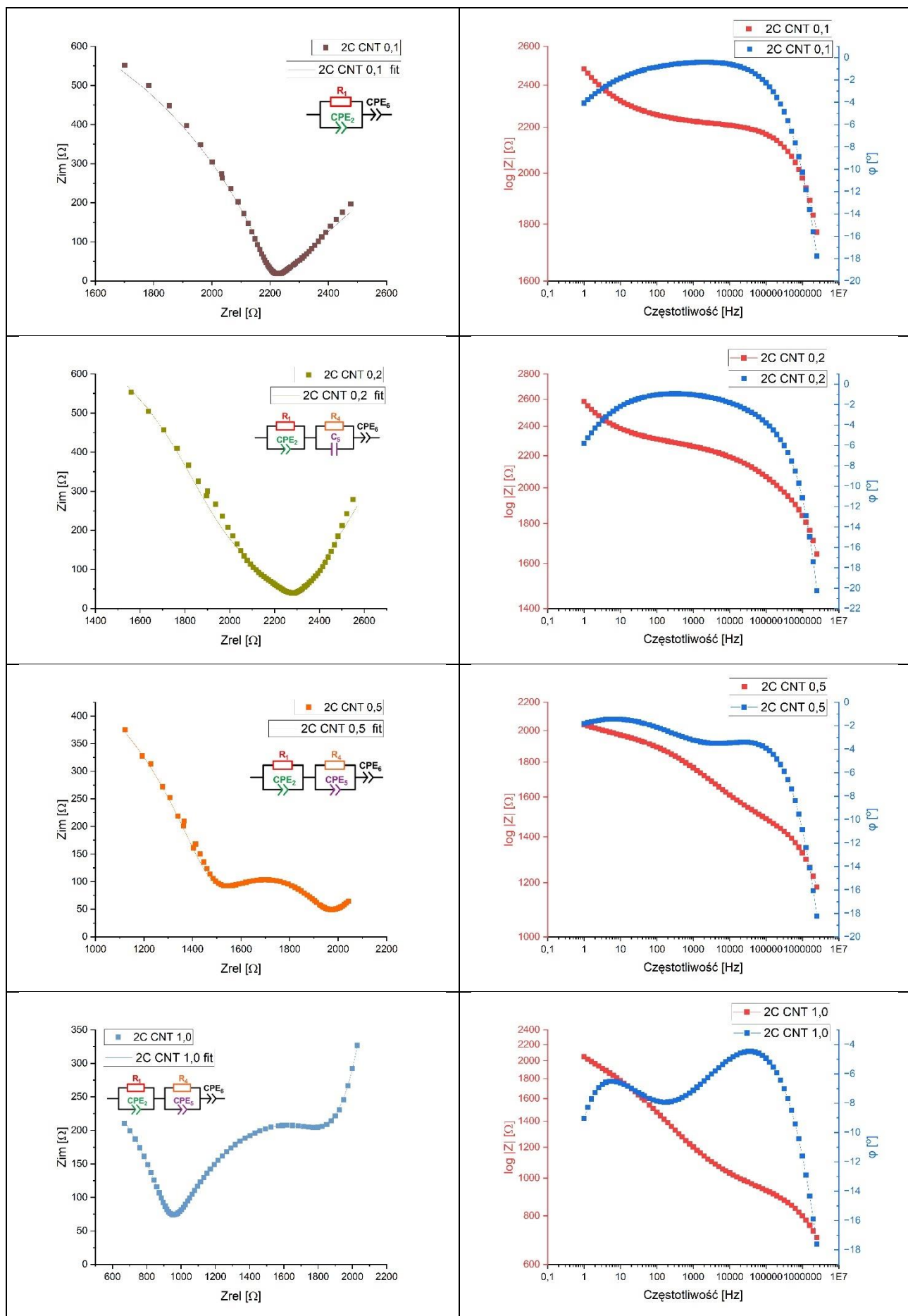


Rysunek 4.79. c.d.

W próbkach serii 2C uzyskano podobne wyniki (rysunek 4.80). Układ zastępczy dopasowany do wyników pomiarów zmienił się począwszy od próbki 2C CNT 0,2 jednak specyficzny wynik dla zaprawy 2C CNT 0,05 również wymusił dodanie kolejnego elementu szeregowego. Możliwe jednak, że z uwagi na zaistnienie różnic w wykresie w jego wzrastającej części, wynik ten jest spowodowany zjawiskami powstającymi na styku elektrody z matrycą. Ponownie, dla próbki 2C CNT 0,5 oraz 2C CNT 1,0 zaobserwowano wytworzenie się wyraźnego drugiego półokręgu wskazującego na wysoki wpływ ścieżek przewodzących powstających dzięki udziałowi nanorurek węglowych co opisano poprzez dodatkowy element układu zastępczego.



Rysunek 4.80. Wykresy Nyquista i Bode'ego dla zapraw o zmienionych proporcjach składników w stanie nasyconym

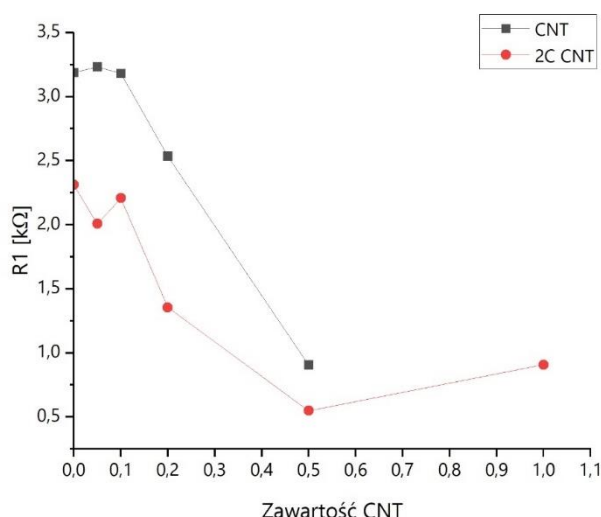


Rysunek 4.80. c.d

Tabela 4.25. Parametry układów zastępczych dobrane do wyników próbek w stanie nasyconym.

Próbka	R_1 [kΩ]	Y_{O2} [S*s ^a]	a_2 [-]	Y_{O6} [S*s ^a]	a_6 [-]	R_7 [kΩ]	C_7 [mF]	R_4 [kΩ]	C_5 [F]	Y_{O5} [S*s ^a]	a_6 [-]
CNT 0	3,19	5,54E-10	0,7371	0,00088	0,332	-	-	-	-	-	-
CNT 0,05	3,23	2,27E-09	0,6695	0,0014	0,3358	-	-	-	-	-	-
CNT 0,1	3,18	2,04E-09	0,68000	0,00153	0,14060	1,32	0,51	-	-	-	-
CNT 0,2	2,54	2,14E-06	0,313	0,00053	0,6011	-	-	1,12	3,47E-11	-	-
CNT 0,5	0,91	5,32E-05	0,3655	0,0005	0,7028	-	-	0,81	-	5,78E-09	0,666
2C CNT 0	2,31	5,91E-10	0,7518	0,001166	0,4248	-	-	-	-	-	-
2C CNT 0,05	2,01	6,48E-10	0,7551	0,001669	0,2822	1399,2	0,52	-	-	-	-
2C CNT 0,1	2,21	1,57E-09	0,707	0,001579	0,3701	-	-	-	-	-	-
2C CNT 0,2	1,35	1,69E-06	0,3492	0,001095	0,4898	-	-	0,95	3,36E-11	-	-
2C CNT 0,5	0,55	3E-05	0,4315	0,005324	0,4043	-	-	1,43	-	1,92E-09	0,72
2C CNT 1,0	0,91	1,73E-08	0,6218	0,000973	0,8152	-	-	1,23	-	7,56E-05	0,3962

W celu liczbowego porównania uzyskanych wyników porównano wartości parametru R_1 , który w zaproponowanych modelach odpowiada rezystancji zapraw cementowych. Porównanie przedstawiono na wykresie 4.81.

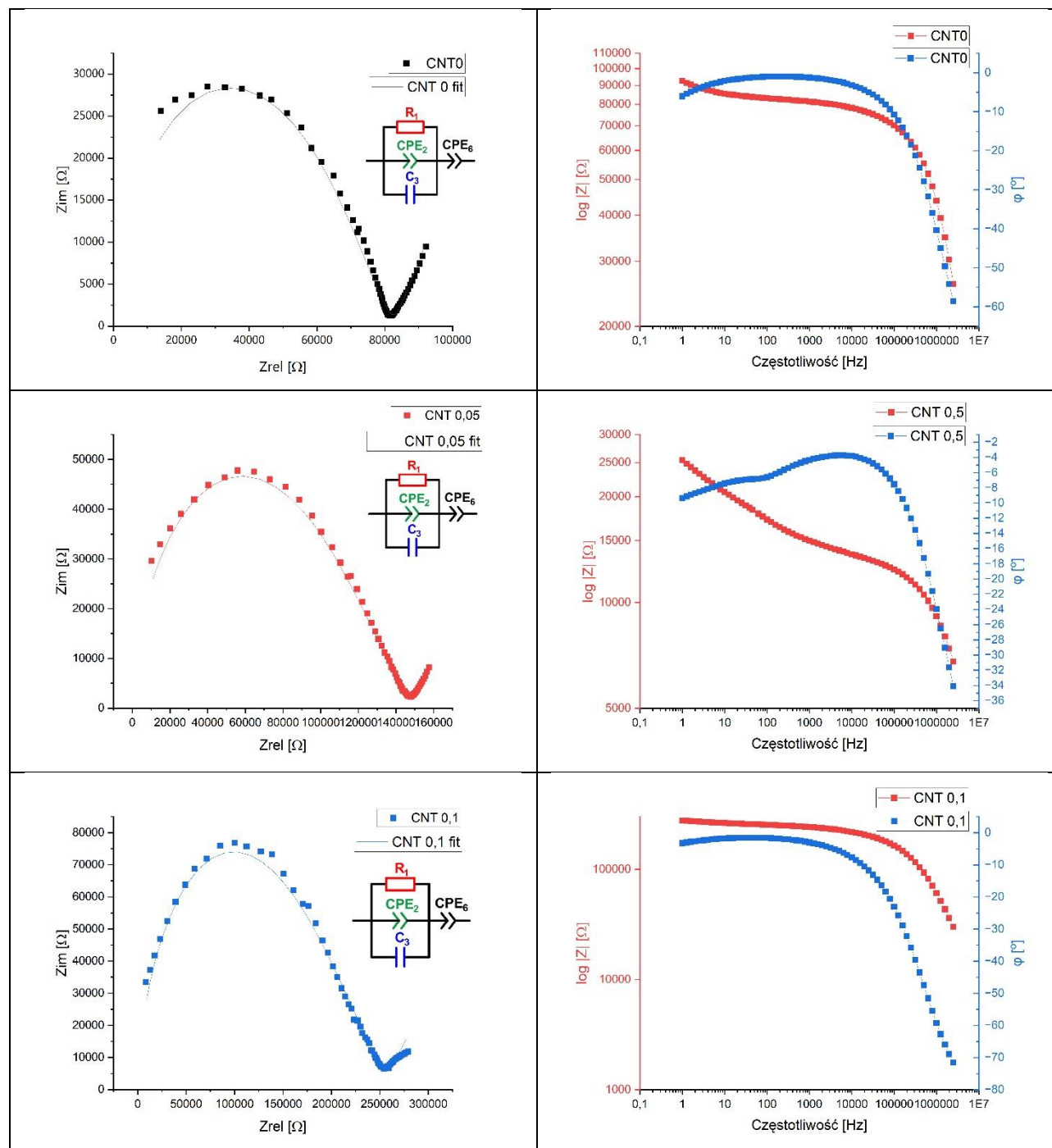
Rysunek 4.81. Porównanie wartości R_1 dla próbek nasyconych.

Trend wykresów dla obydwu serii próbek jest zbliżony. Po przekroczeniu zawartości 0,1wt.% CNT następuje wyraźny spadek rezystancji zapraw. Wartości R_1 były na każdym z poziomów niższe dla zapraw z serii 2C przy czym dla 2C CNT 1,0 wartość ta była zbliżona do CNT 0,5. Wynik ten może być spowodowany wyższą zawartością wilgoci w zaprawach serii 2C z uwagi na ich wyższą nasiąkliwość. Zaobserwowany trend koresponduje ze zmianami w układach zastępczych zapraw, które nastąpiły dla zawartości 0,2wt.% i wyższych. W próbkach tych pojawiły się kolejne pętle impedancji związane z wyraźnym wpływem nanorurek węglowych na przewodność elektryczną.

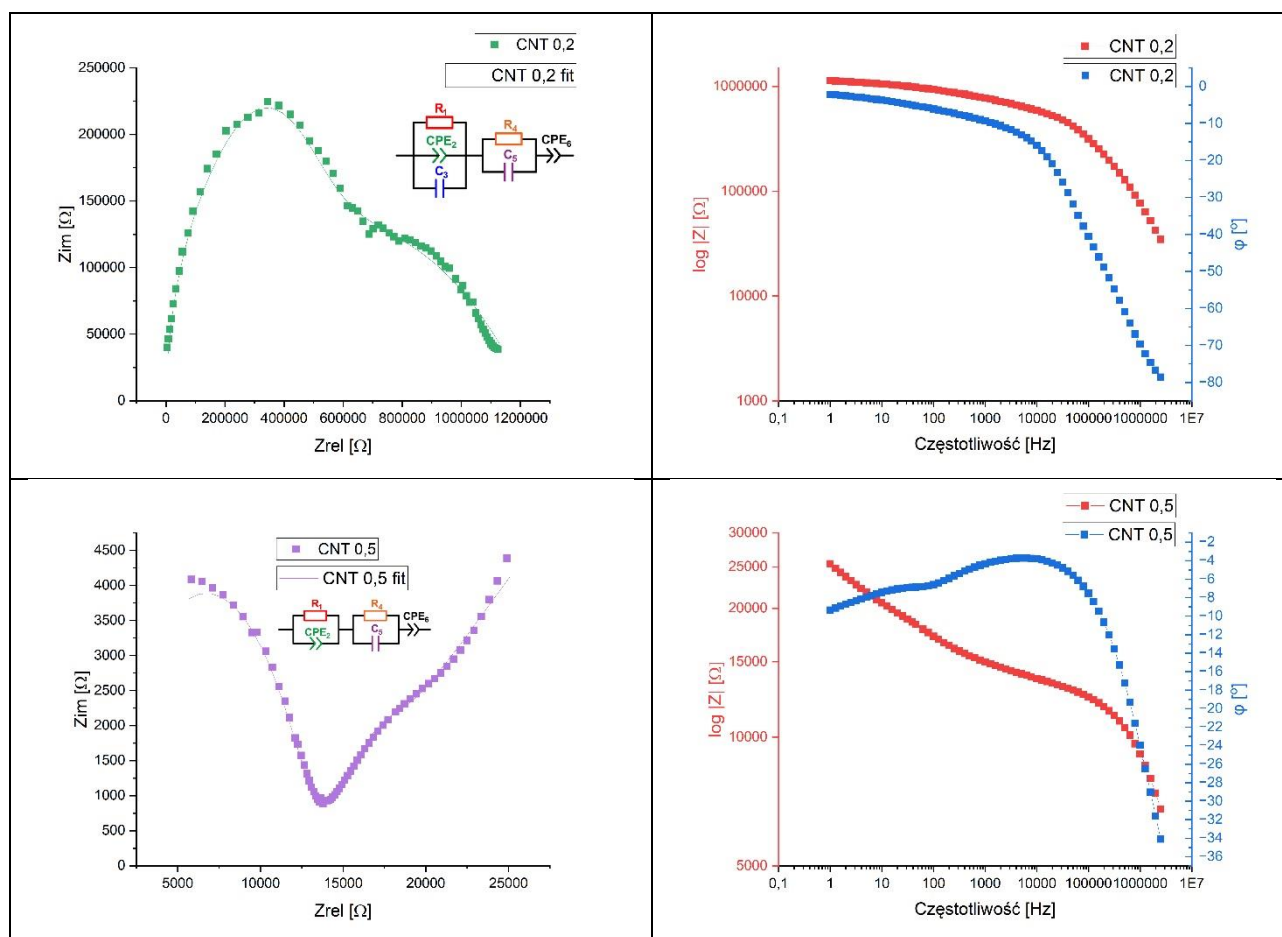
Kolejny pomiar wykonano po suszeniu próbek przez 48h w temperaturze 50°C. Określona w pomiarze metodą suszarkowo-wagową wilgotność próbek wynosiła 2,10% – 4,30% w tym 2,10% - 2,70% dla serii o normowych proporcjach składników oraz 2,40% - 4,30% dla serii 2C. Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunkach 4.82 i 4.83, a dobrane parametry układów zastępczych w tabeli 4.26.

W serii próbek o normowych proporcjach składników zaobserwowano zmianę kształtu wykresu Nyquista na bardziej stromy, co interpretować można jako zmianę zachowania próbki na bliższe zachowaniu kondensatora. W związku z tym główna część układu zastępczego dla zapraw tej serii została zmodyfikowana o dodatkowy element kondensatora, który odzwierciedla zmianę w odpowiedzi. Ponownie, pierwsze istotne

zmiany w ramach serii zaobserwowano dla zaprawy CNT 0,2, gdzie wytworzyła się druga pętla impedancji. Pomiary dla tej próbki były jednak wyraźnie zaburzone prawdopodobnie przez wyraźnie mniejszą wilgotność. Również dla próbki CNT 0,5 zaobserwowano tworzenie się drugiej pętli jednak podobnie jak w przypadku CNT 0,2 była ona mniej wyraźna niż w stanie nasyconym.

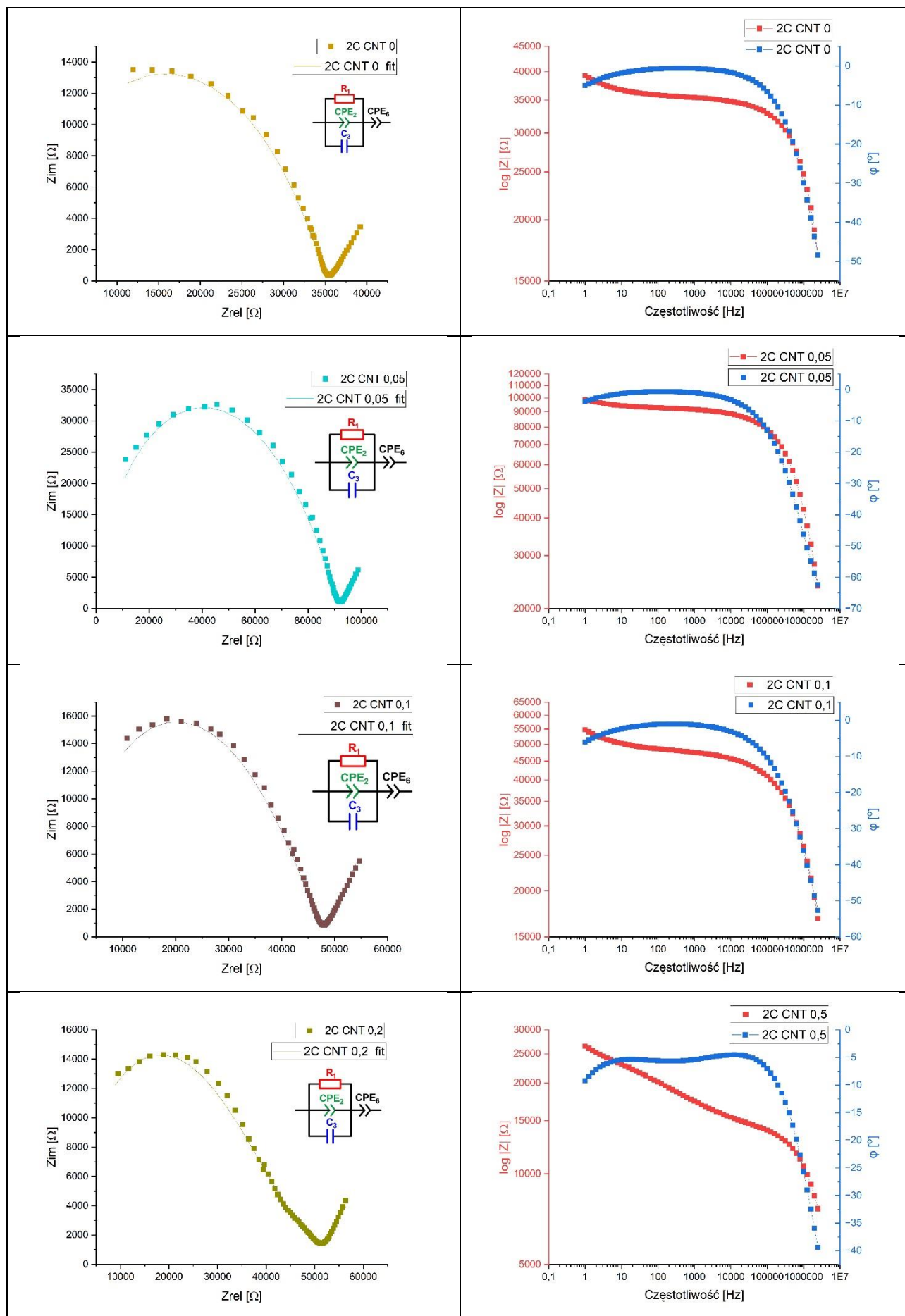


Rysunek 4.82. Wykresy Nyquista i Bode'ego dla zapraw o normowych proporcjach składników w stanie pośrednim

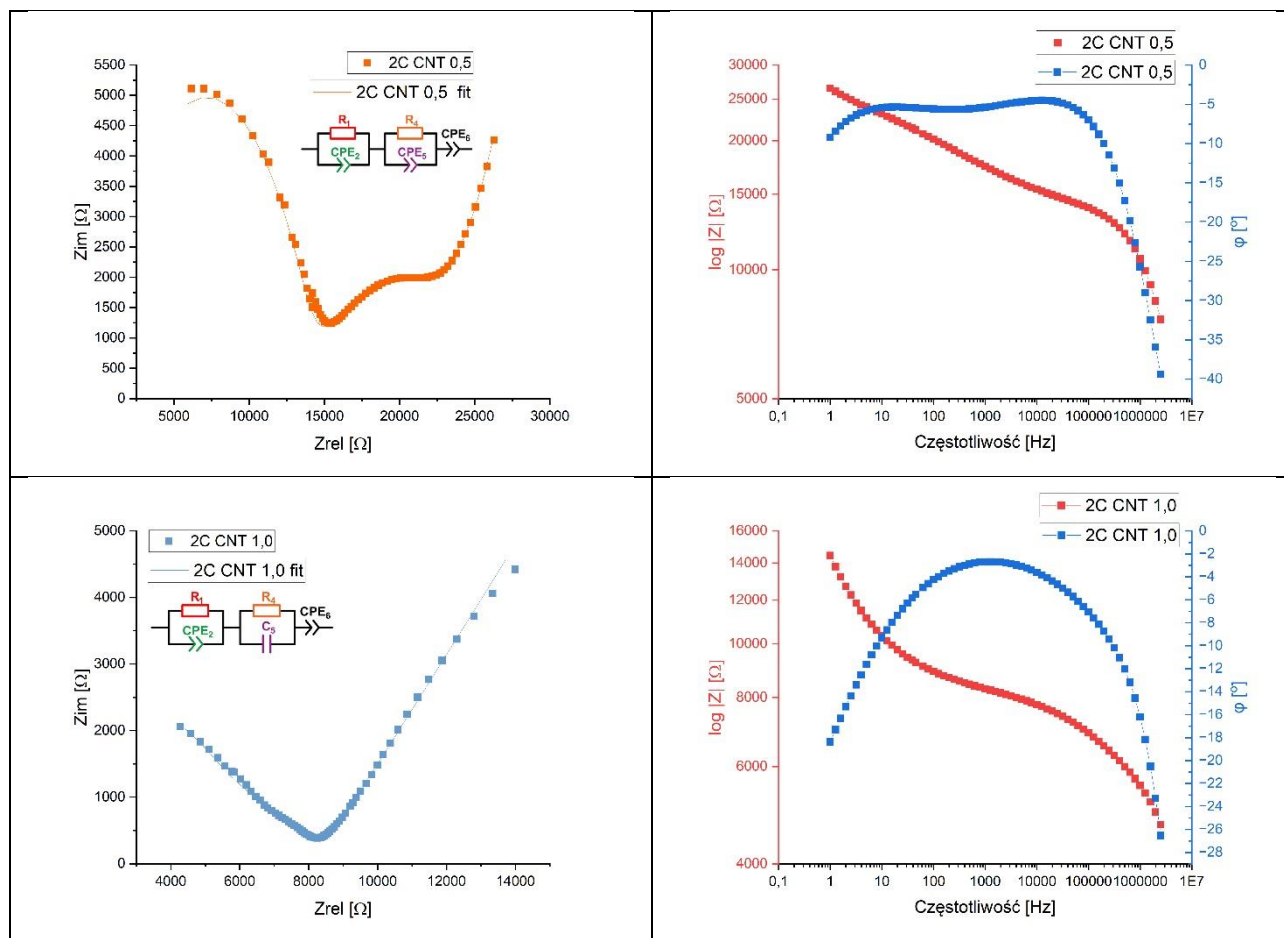


Rysunek 4.82. c.d.

W serii 2C również nastąpiła zmiana odpowiedzi próbek na bardziej zbliżoną do kondensatora. Zmiana układu zastępczego oraz uwidocznienie wpływu nanorurek węglowych nastąpiło jednak dopiero dla zaprawy 2C CNT 0,5 a dla CNT 1,0 pojawienie się drugiej pętli było mało widoczne.



Rysunek 4.83. Wykresy Nyquista i Bode'ego dla zapraw o zmienionych proporcjach składników w stanie pośrednim



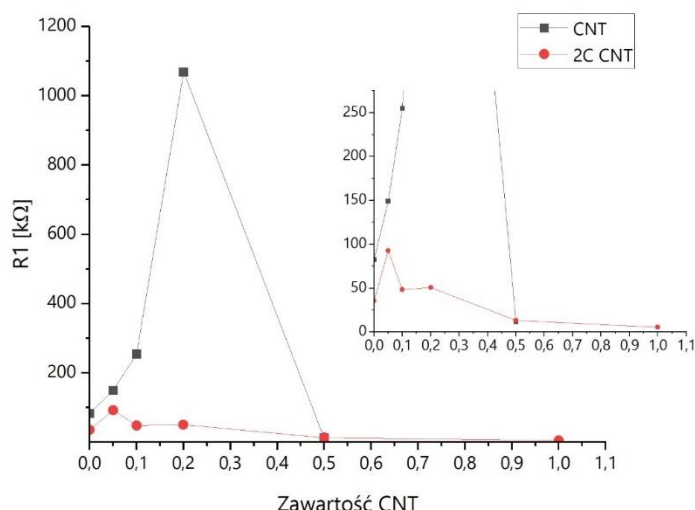
Rysunek 4.83. c.d.

Parametry układów zastępczych dobrane dla próbek w stanie pośrednim przedstawiono w tabeli 4.26.

Tabela 4.26. Parametry układów zastępczych dobrane do wyników próbek w stanie pośrednim.

Próbka	R_1 [kΩ]	Y_{O2} [S*s ^a]	a_2 [-]	C_3 [F]	Y_{O6} [S*s ^a]	a_6 [-]	R_4 [kΩ]	C_5 [F]	Y_{O5} [S*s ^a]	a_6 [-]
CNT 0	82,84	7,31E-09	0,4376	1,66E-12	2,91E-05	0,5124	-	-	-	-
CNT 0,05	149,26	1,15E-08	0,4009	1,76E-12	3,44E-05	0,5145	-	-	-	-
CNT 0,1	254,97	7,67E-09	0,4222	1,69E-12	1,85E-05	0,3682	-	-	-	-
CNT 0,2	1068,5	6,23E-08	0,2819	1,8E-12	-	-	162450	1,84E-11	-	-
CNT 0,5	11,90	9,21E-10	0,7034	-	5,24E-05	0,2028	703,21	2,55E-06	-	-
2C CNT 0	35,54	2,72E-09	0,5252	2,04E-12	8,21E-05	0,488	-	-	-	-
2C CNT 0,05	92,58	2,16E-09	0,5245	1,77E-12	4,37E-05	0,5226	-	-	-	-
2C CNT 0,1	48,08	7,17E-09	0,4818	2,09E-12	5,02E-05	0,4594	-	-	-	-
2C CNT 0,2	50,94	6,52E-08	0,3534	2,63E-12	7,34E-05	0,3724	-	-	-	-
2C CNT 0,5	13,43	2,08E-10	0,7851	-	7,59E-05	0,6737	12609,43	-	7,43E-06	0,3564
2C CNT 1,0	5,36	2,56E-07	0,4273	-	6,25E-05	0,4425	2907,30	1,19E-11	-	-

Ponownie porównano wartości wspólnego dla wszystkich próbek i skojarzonego z rezystancją zapraw parametru R_1 . Porównanie przedstawiono na wykresie 4.84.



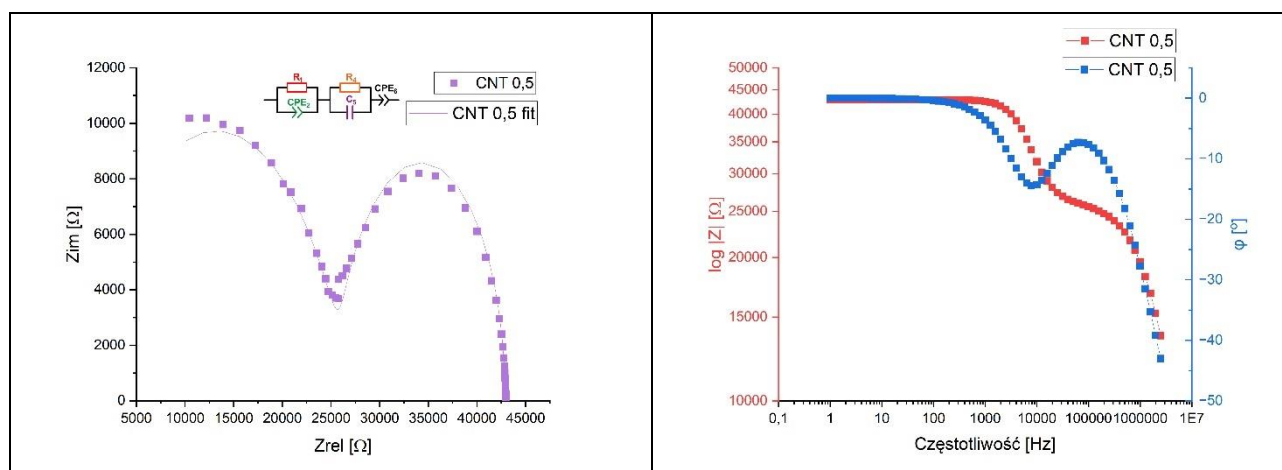
Rysunek 4.84. Porównanie wartości R_1 dla próbek w stanie pośrednim.

Dla obydwu serii próbek nastąpiła wyraźna zmiana trendu wartości parametru R_1 . W serii o normowych proporcjach składników wartość R_1 wyraźnie rosła aż do bardzo wysokiej wartości ponad 1000 kΩ dla próbki CNT 0,2 po czym dla CNT 0,5 spadła do wartości niemal identycznej jak 2C CNT 0,5. W serii 2C po początkowym wzroście nastąpiło spłaszczenie wykresu począwszy od próbki 2C CNT 0,1. Zaobserwowana relacja może być spowodowana zmianą zachowania próbek, które jak wskazano w analizie wykresów Nyquista zbliżyły się do zachowania kondensatora w związku z czym wpływ wartości R_1 na właściwości matrycy zmniejszył się na rzecz parametrów kondensatora i elementu stałofazowego. Zmiana ta wynika ze spadku wilgotności próbek a przez to zmniejszenia przewodności w ścieżkach powiązanych z cieczą porową przez co w większym stopniu dochodzi do akumulacji ładunków w matrycy.

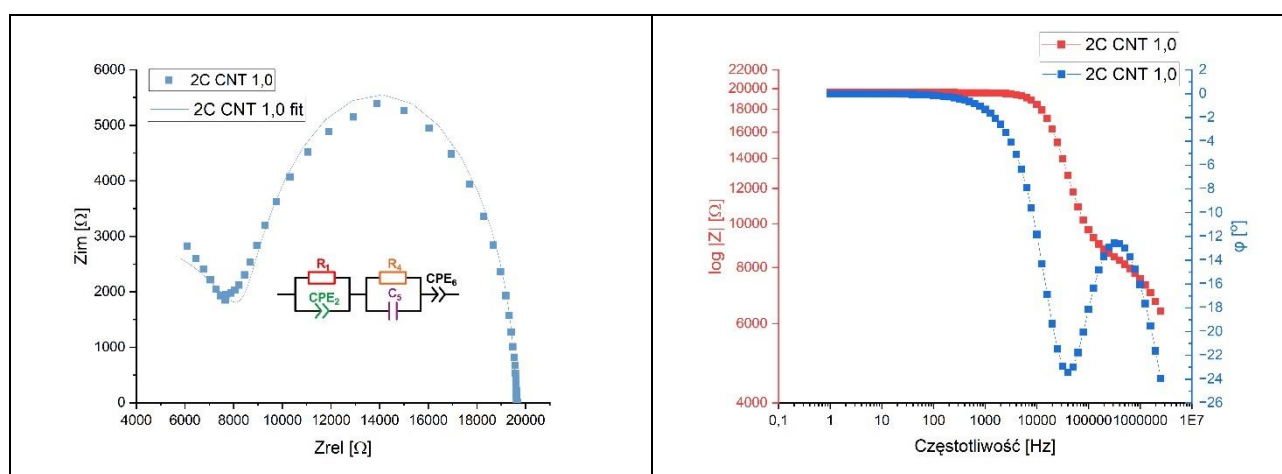
Trzeci pomiar wykonano po wysuszeniu próbek do stałej masy w temperaturze 100°C. Stan stałej masy wyznaczono analogicznie jak w badaniu nasiąkliwości poprzez pomiar masy próbek w stałych interwałach czasowych i uznając stan stałej masy jako moment, w którym różnica masy próbek w dwóch kolejnych pomiarach różni się o mniej niż 0,1%. Pomiar ten poprzez eliminację przewodności w cieczy porowej zapraw cementowych pozwala na jednoznaczne określenie wpływu nanorurek węglowych i związanych z nimi mechanizmów przewodnościowych na przewodność elektryczną zaprawy. Wyniki przedstawiono na rysunkach 4.85 i 4.86, a parametry układów zastępczych w tabeli 4.27.

W przypadku obydwu serii próbek nie było możliwe zmierzenie widma impedancyjnego wszystkich zapraw z uwagi na niedostateczną przewodność elektryczną spowodowaną brakiem cieczy w porach. Dla serii o normowych proporcjach składników jedyną zmierzoną próbką była CNT 0,5, a w serii 2C próbka 2C CNT 1,0. W przypadku pozostałych próbek nie udało się uzyskać punktów pomiarowych.

Zbadane w stanie suchym próbki ponownie wykazały wypiętrzone wykresy co może wiązać się z zachowaniem bliższym kondensatora. W obydwu próbkach pojawiły się dwie pętle impedancji przy czym druga z nich była znacznie bardziej wyraźna co wynika z dominującego wpływu nanorurek węglowych i ścieżek z nimi powiązanych w przepływie ładunków przez próbki.



Rysunek 4.85. Wykresy Nyquista i Bode'ego dla zaprawy CNT 0,5 w stanie suchym



Rysunek 4.86. Wykresy Nyquista i Bode'ego dla zaprawy 2C CNT 1,0 w stanie suchym

Tabela 4.27. Parametry układów zastępczych dobrane do wyników próbek w stanie suchym.

Próbka	R_1 [kΩ]	Y_{O_2} [S*s ^a]	a_2 [-]	R_4 [kΩ]	dC_5 [F]
CNT 0,5	26,27	8,01E-11	0,8077	16624,92	1,54E-09
2C CNT 1,0	8,87	7,01E-10	0,6942	10718,03	5,92E-10

Parametr R_1 w przypadku próbek w stanie suchym był dużo niższy dla próbki 2C CNT 1,0 jednak jest to spodziewany wynik z uwagi na dominującą rolę nanorurek węglowych w tym stanie wilgotności i dwukrotnie wyższą ich zawartość w zaprawie serii 2C.

Jako podsumowanie wyników badań przewodności metodą EIS w tabeli 4.28 przedstawiono porównanie wartości parametru R_1 oraz rezystancji R układu wyznaczonej z najniższego punktu wykresów Nyquista. Porównanie wartości w różnych stanach wilgotności wyraźnie obrazuje duży wpływ wilgotności na rezystywność zapraw cementowych. Wartości parametrów są kilkudziesięciokrotnie wyższe dla próbek o niższej wilgotności. Ponadto brak możliwości uzyskania zdalnych do analizy wyników dla większości próbek w stanie suchym dodatkowo podkreśla fakt dużego wpływu wilgotności oraz ścieżek przewodzących związanych z przewodnością w cieczy porowej. Warto podkreślić, że różnice między wartościami R_1 oraz R w obrębie tej samej próbki i w tym samym stanie wilgotności są w większości próbek niewielkie jednak rosną wraz ze wzrostem zawartości nanorurek węglowych, iż zmianą układu zastępczego. Różnica ta spowodowana jest przez obecność drugiej części układu w próbkach o wysokiej zawartości CNT która dodaje drugi komponent rezystora.

Tabela 4.28. Porównanie parametrów R_1 oraz R próbek w różnym stanie wilgotności.

Próbka	Stan nasycony		Stan pośredni		Stan suchy	
	R_1 [k Ω]	R [k Ω]	R_1 [k Ω]	R [k Ω]	R_1 [k Ω]	R [k Ω]
CNT 0	3,19	3,22	82,84	82,58	-	-
CNT 0,05	3,23	3,26	149,26	148,38	-	-
CNT 0,1	3,18	3,35	254,97	256,40	-	-
CNT 0,2	2,54	3,57	1068,5	1131,19	-	-
CNT 0,5	0,91	1,45	11,90	13,80	26,27	42,90
2C CNT 0	2,31	2,32	35,54	35,59	-	-
2C CNT 0,05	2,01	2,04	92,58	92,64	-	-
2C CNT 0,1	2,21	2,22	48,08	48,16	-	-
2C CNT 0,2	1,35	2,29	50,94	50,80	-	-
2C CNT 0,5	0,55	1,98	13,43	15,04	-	-
2C CNT 1,0	0,91	0,95	5,36	8,19	8,87	19,66

4.15.3. Podsumowanie

Wpływ badanych nanorurek węglowych na przewodność elektryczną zapraw cementowych został określony z użyciem metody elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Wykazano istotne różnice w odpowiedzi kompozytów cementowych związane z wpływem wilgotności oraz samych nanorurek węglowych. Wpływ samych CNT okazał się drugorzędny dla wszystkich zawartości z wyjątkiem największych zawartości w każdej z serii próbek. Biorąc pod uwagę wyniki uzyskane dla próbek wysuszonych do stałej masy można uznać, że granicę perkolacji dla badanych próbek stanowią zawartości 0,5wt.% dla serii o normowych proporcjach składników oraz 1,0wt.% dla serii 2C. Różnica ta może wynikać z większej gęstości zapraw serii 2C spowodowanej wyższą zawartością cementu. Może to prowadzić do mniejszego kontaktu nanorurek węglowych oraz powstania większej ilości ścieżek przewodzących przerywanych przez nieprzewodzący materiał matrycy.

Wilgotność odegrała kluczową rolę w przewodności elektrycznej badanych zapraw. Próbki nasycone wodą wykazały bardzo niską rezystywność we wszystkich przypadkach. Niezbyt duże różnice w rezystywności próbek poza próbkami o najwyższej zawartości CNT wskazywać mogą na niedostatecznie duży udział nanomateriału w przewodzeniu, aczkolwiek zaobserwowane już przy zawartości 0,2wt.% zmiany w kształcie wykresów Nyquista mogą sugerować istnienie wpływu na przewodność elektryczną już przy dawce na tym poziomie. Spadek wilgotności próbek drastycznie wpłynął na zwiększenie rezystywności, przy czym ponownie zaprawy z dodatkiem 0,5wt.% oraz 1,0wt.% CNT były na ten wzrost najbardziej odporne.

Podsumowując, wpływ nanorurek węglowych na przewodność zapraw cementowych ujawnił się w wyraźny sposób jedynie dla wysokich dawek CNT oraz był w dużym stopniu zależny od wilgotności próbek. Powodem takich wyników może być niedostatecznie dobra dyspersja nanorurek węglowych w matrycy cementowej, ich jakość oraz możliwe uszkodzenia podczas sonikacji oraz dobrane dawki.

4.16. Przewodność termiczna

4.16.1. Założenia i metoda badań

Parametry związane z przewodnością termiczną badanych zapraw zmierzono przy użyciu aparatu Isomet 2114. Układ pomiarowy, przedstawiony na rysunku 4.87 składa się z jednostki sterującej oraz sondy powierzchniowej układanej na powierzchni próbki. Urządzenie mierzy parametry przewodności termicznej na podstawie odpowiedzi materiału na impulsy energii termicznej. Badane parametry są estymowane na podstawie cyklicznych pomiarów temperatury przy założeniu propagacji ciepła w nieograniczonym medium. Każdy z pomiarów składał się z trzech następujących po sobie faz: stabilizacji, pomiaru przy stałej mocy oraz pomiaru bez dostarczania energii. W pierwszej fazie urządzenie dokonuje pomiaru stanu ustalonego jako punktu odniesienia do dalszych pomiarów. Następnie następuje faza nagrzewania próbki poprzez sondę pomiarową wraz z pomiarem odpowiedzi materiału, a w trzeciej fazie pomiar przewodności termicznej bez

nagrzewania. Na podstawie uzyskanych danych jednostka sterująca dokonuje obliczenia trzech parametrów związanych z przewodnością termiczną materiałów: współczynnika przewodności termicznej λ , objętościowej pojemności cieplnej c_p oraz dyfuzyjności termicznej a . Współczynnik objętościowej pojemności cieplnej jest wartością określającą ilość energii potrzebną do zmiany o jeden Kelwin temperatury jednostki objętości materiału. Współczynnik dyfuzyjności termicznej określa z kolei prędkość przepływu ciepła między płaszczyznami w materiale i powiązany jest ze współczynnikiem przewodności termicznej oraz objętościową pojemnością cieplną zależnością 4.10:

$$a = \frac{\lambda}{c_p} \quad (4.10)$$

gdzie:

a – dyfuzyjność termiczna,
 λ – współczynnik przewodności termicznej
 c_p – objętościowa pojemność cieplna



Rysunek 4.87. Układ pomiarowy w badaniu parametrów przewodności termicznej.

W badaniu wykorzystano próbki w kształcie prostopadłościanów o wymiarach 10x10x7cm w celu uzyskania wystarczająco dużego pola pomiarowego dla sondy. Próbki przed badaniem przechowywane były w warunkach laboratoryjnych $20 \pm 2^\circ\text{C}$ i RH $60 \pm 5\%$. Użyto sondy powierzchniowej do materiałów twardych o zakresie pomiarowym współczynnika przewodności termicznej 0,3 – 3 W/mK działającej w metodzie pomiarowej stałej mocy w drugiej fazie pomiaru. Dla każdej z zapraw wykonano trzy pomiary, z których oprogramowanie jednostki sterującej automatycznie oblicza wartość średnią oraz odchylenie standardowe. W trakcie pomiarów, poza obliczanymi parametrami, rejestrowane były również średnia temperatura, różnica temperatur podczas badania oraz moc urządzenia w fazie nagrzewania. Dla wszystkich próbek średnia temperatura podczas pomiaru wyniosła $28 \pm 1^\circ\text{C}$, różnica temperatur $9 \pm 1^\circ\text{C}$, a moc 600 – 700mW.

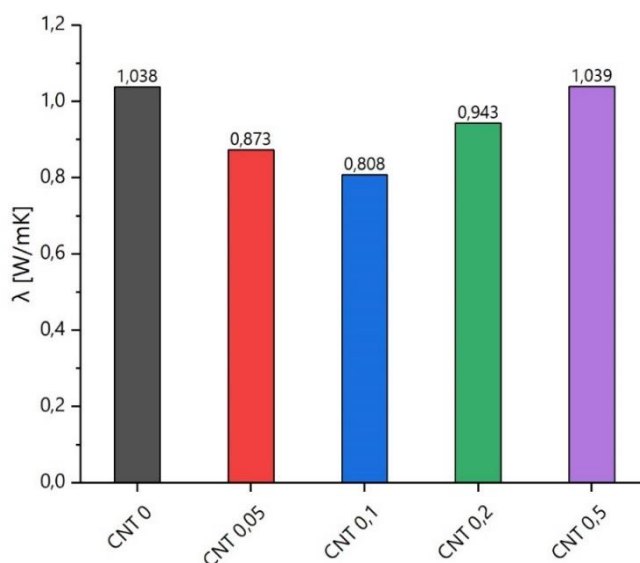
4.16.2. Wyniki badań

Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 4.29.

Tabela 4.29. Tabełaryczne zestawienie wyników badania parametrów przewodności termicznej.

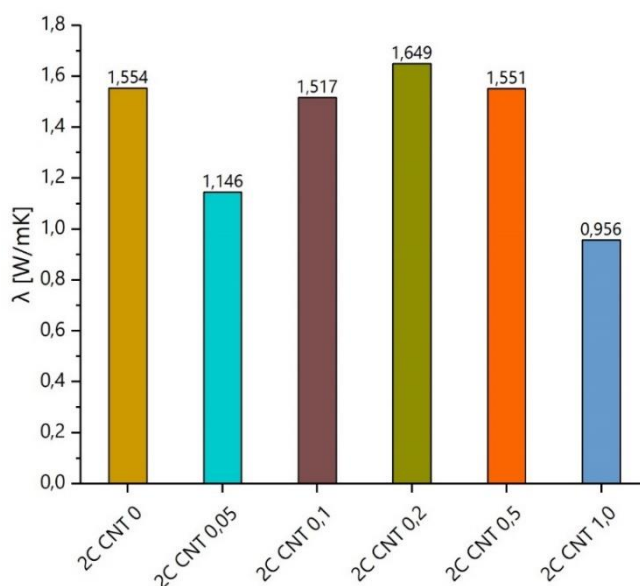
Próbka	λ [W/mK]	σ [%]	c_p [J/m ³ K] *10 ⁻⁶	σ [%]	a [m ² /s] *10 ⁶	σ [%]
CNT 0	1,038	0,175	1,371	0,007	0,757	0,173
CNT 0,05	0,873	0,100	1,361	0,007	0,642	0,101
CNT 0,1	0,808	0,309	1,358	0,013	0,595	0,300
CNT 0,2	0,943	0,414	1,367	0,007	0,690	0,409
CNT 0,5	1,039	0,192	1,373	0,006	0,757	0,194
2C CNT 0	1,554	0,228	1,477	0,040	1,052	0,205
2C CNT 0,05	1,146	1,475	1,485	0,039	0,772	1,437
2C CNT 0,1	1,517	0,198	1,444	0,013	1,050	0,209
2C CNT 0,2	1,649	0,327	1,498	0,044	1,101	0,332
2C CNT 0,5	1,550	0,287	1,426	0,037	1,087	0,252
2C CNT 1,0	0,956	0,544	1,374	0,010	0,696	0,534

Uzyskane wartości współczynnika przewodności termicznej przedstawiono graficznie na rysunkach 4.88 i 4.89. Dla próbek o normowych proporcjach składników zaobserwowano wyraźny spadek przewodności termicznej dla najmniejszych zawartości nanorurek węglowych, jednak dla zawartości 0,2wt.% nastąpił ponowny wzrost aż do wartości równej próbce referencyjnej dla CNT 0,5. Zaobserwowane różnice mogą wynikać z jednej strony z różnic w porowatości próbek, a z drugiej z wpływu nanorurek węglowych. Porowatość całkowita próbek z dodatkiem CNT była dla wszystkich poza CNT 0,05 wyższa niż próbki referencyjnej co mogło spowodować spadek przewodności termicznej z uwagi na znajdujące się w porach powietrze. Z drugiej strony, możliwe, iż wpływ nanorurek węglowych na przewodność termiczną ujawnił się dopiero dla wyższych dawek stąd wzrost współczynnika lambda dla zawartości 0,2wt.% i 0,5wt.%. Wpływ CNT zrównoważył wysoką porowatość tych próbek zwiększając ich przewodność termiczną. W przypadku próbki CNT 0,05 niska dawka nanorurek węglowych nie wpłynęła znacząco na przewodność termiczną. Ponadto, określony w metodzie MIP rozkład porów wskazywał na najwyższą zawartość mezoporów w próbce CNT 0,05 co mogłoby oznaczać, iż pory o tej średnicy, wypełnione powietrzem zdecydowały o jej niskiej przewodności termicznej.



Rysunek 4.88. Współczynnik przewodności termicznej próbek o normowym stosunku piasek-cement

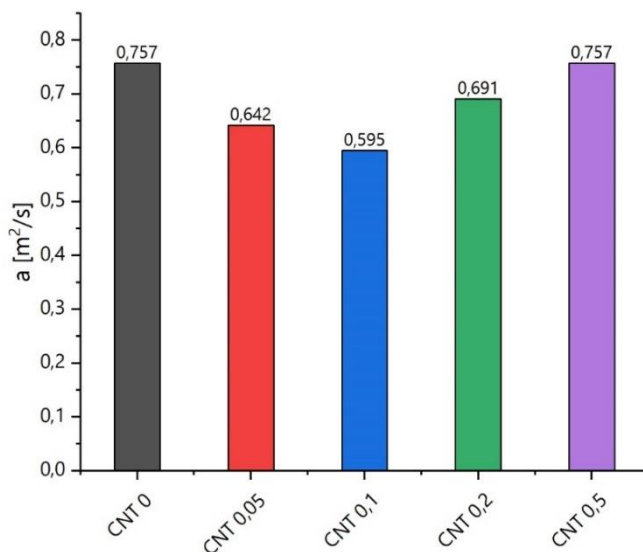
W serii próbek 2C pojawił się inny trend, w którym skrajne zawartości nanorurek węglowych wykazały znacznie niższy współczynnik przewodności termicznej w porównaniu do zaprawy referencyjnej, podczas gdy dla pozostałych zawartości uzyskane wartości były zbliżone do referencji w przypadku 2C CNT 0,1 i 2C CNT 0,5 oraz wyraźnie wyższa dla 2C CNT 0,2. W przypadku najniższych wartości współczynnika przewodności termicznej możliwe, iż decydującymi czynnikami była wysoka porowatość próbki 2C CNT 1,0 oraz w przypadku 2C CNT 0,05 ponownie obecność największej objętości mezoporów wśród badanych próbek połączona z niewielkim wpływem niskiej dawki nanorurek węglowych. Wysoka przewodność termiczna próbki 2C CNT 0,2 wynikać może z najniższej porowatości wśród serii 2C oraz możliwego dodatkowego wpływu dodatku CNT w ilości wystarczającej do wykorzystania wysokiej przewodności termicznej nanomateriału węglowego. Ponownie, próbka o zawartości 0,5wt.% CNT wykazała niemal identyczną wartość współczynnika λ jak zaprawa referencyjna. Znowu możliwym jest, że dla tej konkretnej dawki wpływ wysokiej porowatości i zawartości CNT zrównoważył się prowadząc do znikomej różnicy w przewodności termicznej.



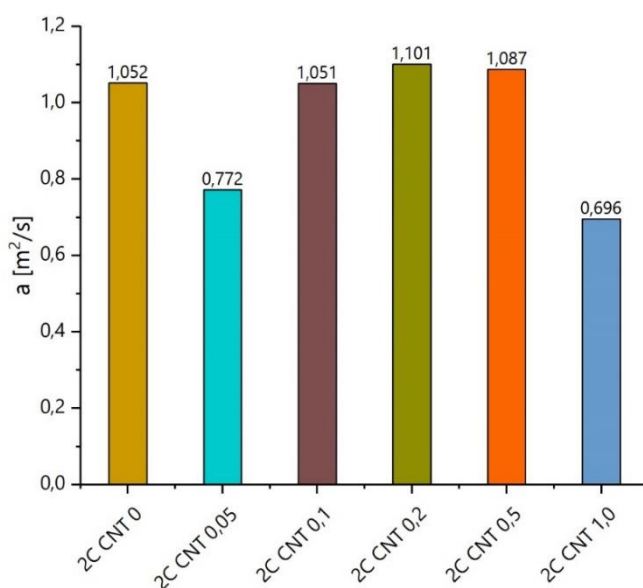
Rysunek 4.89. Współczynnik przewodności termicznej próbek o zmienionym stosunku piasek-cement

Opisane w tabeli 4.25 wyniki objętościowej pojemności cieplnej w przypadku próbek serii o normowych proporcjach składników wykazują bardzo małą zmienność w zależności od zawartości CNT. Biorąc pod uwagę odchylenia pomiarowe można zatem uznać, że dodatek nanorurek węglowych w próbkach tej serii nie wpłynął na wartość objętościowej pojemności cieplnej. W przypadku serii 2C istotne zmiany w wartości objętościowej pojemności cieplnej pojawiły się w przypadku próbki 2C CNT 1,0 dla której spadek wyniósł 0,103. Wynik ten mógł być spowodowany wyraźnie niższą gęstością objętościową próbki 2C CNT 1,0 w stosunku do pozostałych próbek serii 2C.

Zmierzone wartości współczynnika dyfuzyjności termicznej przedstawiono graficznie na rysunkach 4.90 i 4.91. Z uwagi na powiązanie wartości dyfuzyjności termicznej z przewodnością termiczną, w przypadku obydwu serii badanych próbek trend wyników jest identyczny jak w przypadku współczynnika λ . Ponownie, w serii próbek o normowych proporcjach składników próbka CNT 0,5 uzyskała identyczną wartość współczynnika dyfuzyjności termicznej jak zaprawa referencyjna, a w przypadku pozostałych zapraw z dodatkiem nanorurek węglowych zaobserwowano trend spadkowy dla zawartości CNT 0,05wt.% i 0,1wt.% po czym wzrost dla CNT 0,2. Również w przypadku serii 2C trend wyników był identyczny jak w przypadku współczynnika przewodności termicznej i dla próbek 2C CNT 0,05 oraz 2C CNT 1,0 wartość współczynnika dyfuzyjności termicznej była znacznie niższa niż zaprawy referencyjnej, a dla pozostałych zawartości CNT utrzymała się na podobnym poziomie co dla 2C CNT 0.



Rysunek 4.90. Współczynnik dyfuzyjności termicznej próbek o normowym stosunku piasek-cement



Rysunek 4.91. Współczynnik dyfuzyjności termicznej próbek o zmienionym stosunku piasek-cement

4.16.3. Podsumowanie

Wpływ dodatku nanorurek węglowych na właściwości termiczne zapraw należy rozpatrywać jako połączenie bezpośredniego wpływu nanomateriału o bardzo wysokiej przewodności termicznej oraz pośredniego wpływu na porowatość i gęstość objętościową. W rozpatrywanych przypadkach wpływy te objawiły się głównie w wynikach przewodności oraz dyfuzyjności termicznej, a wpływ na objętościową pojemność ciepłą był w większości przypadków pomijalny.

Wyniki pomiarów parametrów związanych z przewodnością termiczną zapraw z dodatkiem nanorurek węglowych wskazują w ogólnym ujęciu na istotny wpływ dodatku nanomateriału jedynie w bardzo niskich dawkach. W serii próbek o normowych proporcjach składników jedynie niskie dawki CNT doprowadziły do zmniejszenia się przewodności termicznej zapraw. Z kolei w serii 2C również najmniejsza, ale i największa zawartość CNT zmniejszyła przewodność termiczną próbek. Możliwość obniżenia przewodności termicznej zapraw wykorzystywanych w kontekście napraw konstrukcji może mieć zastosowanie w przypadku użycia ich do napraw i monitoringu elementów elewacyjnych lub przegród budowlanych oraz innych zastosowaniach

w których istotną rolę odgrywają właściwości termiczne elementu. Uzyskane dla serii o normowych proporcjach składników wartości poniżej 1,0 W/mK plasują badane zaprawy CNT 0,05 oraz CNT 0,1 na poziomie przewodności termicznej betonu zwykłego [243]. W przypadku serii 2C przewodność termiczna uzyskana dla większości próbek na poziomie 1,5 W/mK pozwala zaklasyfikować je na poziomie przewodności termicznej betonu o wysokiej gęstości oraz żelbetu.

4.17. Korozja spowodowana karbonatyzacją

4.17.1. Założenia i metoda badań

Karbonatyzacja stanowi zjawisko korozyjne występujące w każdym rodzaju konstrukcji żelbetowej pracującej w niemal każdych warunkach. Polega ona na dyfuzji dwutlenku węgla wewnątrz matrycy cementowej i rozpuszczaniu go w kontakcie z wilgocią oraz cieczą porową w betonie. Dwutlenek węgla ulega rozpuszczeniu tworząc jony ujemne HCO_3^- oraz CO_3^{2-} , które następnie wchodzi w reakcję z produktami hydratacji, głównie z portlandytem oraz CSH. W wyniku tych reakcji powstają różne formy węglanu wapnia CaCO_3 , a w wyniku zużycia Ca(OH)_2 następuje obniżenie pH betonu. Wraz z postępem karbonatyzacji rośnie szczelność matrycy cementowej z uwagi na większą objętość węglanu wapnia względem produktów karbonatyzacji. W momencie, gdy front karbonatyzacji dotrze do poziomu zbrojenia, w wyniku spadku pH następuje uszkodzenie warstwy pasywacyjnej zbrojenia w wyniku czego nastąpić może korozja stali zbrojeniowej.

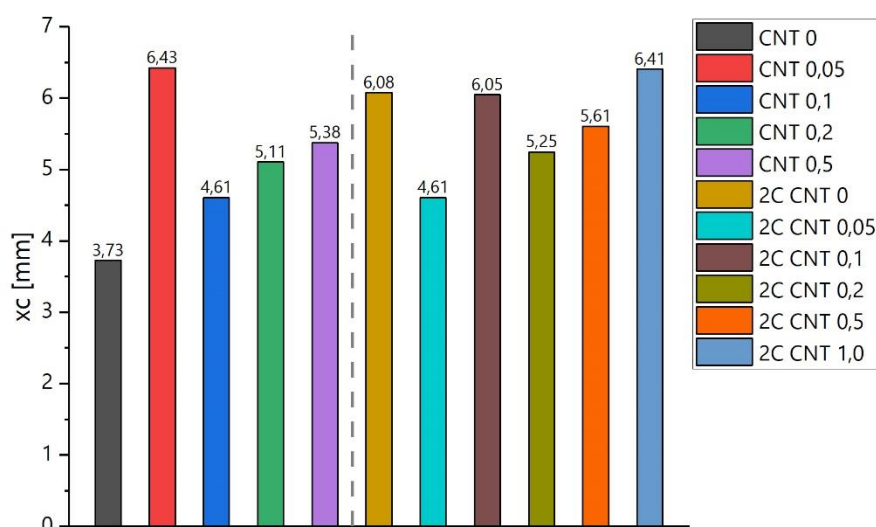
Badania odporności zapraw z CNT na karbonatyzację wykonano z wykorzystaniem naturalnych warunków laboratoryjnych. Próbkę wykorzystaną wcześniej do badania przewodności termicznej zapraw przechowywano przez 460 dni w warunkach laboratoryjnych w temperaturze $20 \pm 5^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej RH $60\% \pm 5\%$ oraz pod atmosferycznym stężeniem dwutlenku węgla równym 0,03-0,04%. Po zakończeniu ekspozycji, próbki rozłupano po czym powierzchnię przełomu spryskano 1% etylowym roztworem fenoloftaleiny. Jako podstawową cechę zmierzono zasięg karbonatyzacji na podstawie wymiarów obszaru, który nie zmienił koloru po kontakcie z fenoloftaleiną. Pomiaru dokonano po 60min od momentu spryskania przełomów próbek, a głębokość karbonatyzacji zmierzono suwmiarką w pięciu punktach na każdym z boków próbek z dokładnością do 1mm. Następnie obliczono średnią głębokość karbonatyzacji dla każdego z boków a z uzyskanych wyników średnią dla każdego przekroju i średnią dla każdej z próbek.

4.17.2. Wyniki badań

Wyniki badania odporności na karbonatyzację przedstawiono w tabeli 4.30 i na rysunku 4.92.

Tabela 4.30. Wyniki badania odporności na karbonatyzację

Próbka	CNT [wt.%]	Średnia głębokość karbonatyzacji x_c [mm]
CNT 0	0	3,73
CNT 0,05	0,05	6,43
CNT 0,1	0,1	4,61
CNT 0,2	0,2	5,11
CNT 0,5	0,5	5,38
2C CNT 0	0	6,08
2C CNT 0,05	0,05	4,61
2C CNT 0,1	0,1	6,05
2C CNT 0,2	0,2	5,25
2C CNT 0,5	0,5	5,61
2C CNT 1,0	1,0	6,41



Rysunek 4.92. Średnia głębokość karbonatyzacji badanych próbek

Uzyskane wyniki dla próbek o normowych proporcjach składników wskazują na większy postęp frontu karbonatyzacji dla zapraw z dodatkiem nanorurek węglowych, przy czym największą głębokość zaobserwowano dla próbki CNT 0,05. Nawiązując do uzyskanych wcześniej wyników porowatości próbek, zaprawa CNT 0,05 co prawda miała niższą porowatość ogólną niż CNT 0 jednak objętość mezoporów była w niej największa co może sugerować duży udział tej średnicy porów we właściwościach transportowych badanych próbek. Zawartość Ca(OH)_2 określona w badaniach mikrostruktury była zbliżona dla próbek serii o normowych proporcjach składników, zatem nie brano pod uwagę wpływu różnic w składzie mineralnym na postęp karbonatyzacji. W serii 2C korelacja z wynikami porowatości jest słabsza z uwagi na wynik próbki 2C CNT 0,1. Głębokość frontu karbonatyzacji w tej próbce była zbliżona do zaprawy referencyjnej, podczas gdy zarówno porowatość całkowita jak i objętość mezoporów były dla zaprawy 2C CNT 0,1 niższe niż 2C CNT 0. Pozostałe próbki serii 2C są zgodne z wynikami porowatości dla tej serii. Również w tej serii próbek zawartość wolnego Ca(OH)_2 była zbliżona z wyjątkiem próbki 2C CNT 1,0 dla której wyższa zawartość Portlandytu mogła odegrać dodatkową rolę w głębokości karbonatyzacji. Kolejną istotną cechą wpływającą na postęp karbonatyzacji jest wilgotność próbek i otoczenia. Zakładając stałą wilgotność w warunkach przechowywania próbek porównania dokonano na podstawie zmierzonej wcześniej nasiąkliwości masowej. W przypadku próbek serii o normowych proporcjach składników nasiąkliwość masowa próbek z dodatkiem nanorurek węglowych była w większości przypadków nieznacznie wyższa od próbki referencyjnej i niższa dla próbki CNT 0,05. Wyłączając próbkę CNT 0,05, głębokość karbonatyzacji pozostałych próbek z CNT zdaje się dobrze korelować z wynikami nasiąkliwości. Nadal jednak wpływ różnic w porowatości, zwłaszcza na poziomie mezoporów wydaje się mieć znacznie większy wpływ na postęp karbonatyzacji. Wniosek ten zdaje się być prawdziwy również dla próbek serii 2C, których nasiąkliwość masowa dopiero od poziomu 0,2wt.% CNT znacząco rosła.

4.17.3. Podsumowanie

Wpływ nanorurek węglowych na odporność zapraw na karbonatyzację objawił się w sposób pośredni głównie poprzez ich wpływ na porowatość matrycy. Postęp reakcji karbonatyzacji jest zwykle związany z warunkami cieplno-wilgotnościowymi, stężeniem dwutlenku węgla oraz właściwościami transportowymi matrycy cementowej. Ostatnia z wymienionych cech związana jest w dużej mierze z porowatością, a w szczególności z rozkładem średnic porów co w opisywanych badaniach ujawniło się w większym postępie frontu karbonatyzacji w próbkach o wysokiej objętości mezoporów. Wpływ tych średnic porów na właściwości transportowe wskazano również we wcześniejszym rozdziale dotyczącym podciągania kapilarnego, uzyskując zbliżone wyniki do badania karbonatyzacji. Możliwe, że ujawnione różnice w odporności próbek zapraw na karbonatyzację byłyby bardziej wyraźne w przypadku użycia innej procedury ekspozycji lub dłuższej ekspozycji w warunkach laboratoryjnych.

4.18. Korozja chlorkowa

4.18.1. Założenia i metoda badań

Wnikanie jonów chlorkowych jest obok karbonatyzacji najczęściej występującym zagrożeniem korozyjnym w konstrukcjach żelbetowych. Chlorki pochodzące z różnych źródeł, głównie wody morskiej, środków odładowych i innych związków chemicznych, wnikają w głąb otuliny poprzez dyfuzję i w mniejszym stopniu poprzez ciecz porową betonu. W przypadku osiągnięcia na poziomie zbrojenia stężenia chlorków wyższego niż graniczne, nastąpić może zniszczenie warstwy pasywacyjnej wokół prętów zbrojeniowych i w konsekwencji inicjacja korozji stali zbrojeniowej. W przeciwieństwie do korozji wywołanej frontem karbonatyzacji, atak chlorków częściej następuje punktowo, tworząc lokalne ogniska korozji stali zbrojeniowej. Odporność betonu na działanie i wnikanie chlorków najczęściej określa się współczynnikiem dyfuzji chlorków, współczynnikiem migracji chlorków lub przepuszczalności jonów chlorkowych.

W badaniach zaprawy poddano ekspozycji na działanie chlorków dwiema metodami według zaleceń normy PN-EN 12390-18:2021 [N6] oraz ASTM C1202-22 [N7]. W obydwu normach stosuje się podobną technikę wymuszenia migracji jonów chlorkowych przez próbkę przy użyciu prądu stałego. Wykorzystuje się próbki walcowe o wysokości 50mm i średnicy 100mm, które umieszcza się pomiędzy dwiema komorami zawierającymi roztwory chlorku sodu (NaCl) i wodorotlenku sodu (NaOH). Stężenie roztworów oraz ich skład są różne w obu metodach i są to odpowiednio 5% NaCl w 0,3N NaOH oraz 0,3N NaOH w wodzie dejonizowanej dla metody według normy PN-EN 12390-18 [N6] i 3% NaCl w wodzie dejonizowanej oraz 0,3N NaOH w wodzie dejonizowanej dla metody opisanej w ASTM C1202-22 [N7]. Do komory z NaCl podłącza się biegun ujemny źródła zasilania, a do komory z NaOH biegun dodatni. Dodatkowo, do każdej z komór podłącza się termoparę w celu kontroli temperatury i niedopuszczenia do przegrzania roztworów. W wyniku różnicy potencjałów następuje przepływ jonów Cl^- poprzez próbkę. Podczas badania kontroluje się przyłożone napięcie, temperaturę roztworów, a w przypadku metody ASTM C1202-22 również ilość ładunku, który przepłynął przez próbkę. Wartości te zbierane są przez cały czas badania przez jednostkę sterującą i zapisywane w programie komputerowym, który umożliwia również ustawienie parametrów badania. Stanowisko wykorzystane w badaniu przedstawiono na rysunku 4.93. Komory badawcze umieszczono na plastikowej tacy w celu zabezpieczenia przed ewentualnymi wyciekami podczas długotrwałego badania.



Rysunek 4.93. Układ pomiarowy w badaniu odporności na wnikanie jonów chlorkowych

Próbki przygotowano zgodnie z zaleceniami obu norm, które są w tej kwestii zbieżne. Zaprawy, wymieszane zgodnie z procedurą zawartą w normie PN-EN 196-1 [N1] umieszczono w cylindrycznych formach o średnicy 100mm i wysokości 100mm. Zdecydowano o wykonaniu próbek o wysokości 100mm zgodnie z zaleceniem normy ASTM C1202-22 [N7] a następnie docięciu ich na wysokość 50mm. Taki sposób wykonania próbek sprawia, że powierzchnia wewnętrzna próbki, wystawiona na działanie chlorków jest bardziej chropowata

i eksponowana jest większa ilość porów wewnętrznych co wspomaga transfer jonów do wnętrza próbki. Walce po rozformowaniu przechowywano przez 28 dni w wodzie w temperaturze 20°C. Próbki do badania według normy PN-EN 12390-18 [N6] umieszczono w aparaturze bezpośrednio po wyjęciu z wody, próbki do badania według ASTM C1202-22 [N7] poddano dodatkowo próżniowemu nasyceniu wodą. Walce umieszczono w komorze próżniowej, odessano powietrze a następnie wypełniono komorę zagotowaną wodą dejonizowaną i ponownie zadano próżnię na 1h po czym pozostawiono próbki na kolejne 18h w wodzie. Procedura badania po umieszczeniu próbek w aparaturze pomiarowej jest różna dla obu metod.

Badanie według normy ASTM C1202-22 [N7] jest badaniem przyspieszonej migracji chlorków (*ang. RCPT Rapid Chloride Permeability Test*). Próbkę poddaje się napięciu $60 \pm 0,1V$ przez 6 godzin i dokonuje pomiaru natężenia co 30min. Rezultat testu stanowi wykres zależności natężenia od czasu, którego całka stanowi całkowitą ilość ładunków w coulombach która przeszła przez próbkę w czasie badania. Na tej podstawie określa się przepuszczalność jonów chlorkowych, zgodnie z tabelą 4.31.

Tabela 4.31. Przepuszczalność chlorków w zależności od ładunku przechodzącego przez próbkę wg. ASTM C1202-22 [N7]

Przechodzący ładunek [C]	Przepuszczalność jonów chlorkowych
>4000	Wysoka
2000-4000	Średnia
1000-2000	Niska
100-1000	Bardzo Niska
<100	Pomijalna

4.18.2. Wyniki badań

Wyniki badania RCPT dla wszystkich mieszanek wraz z interpretacją wyniku przedstawiono w tabeli 4.32. W przypadku wszystkich próbek poza CNT 0,5 nastąpiło przerwanie badania z powodu przekroczenia dopuszczalnego natężenia prądu przepływającego przez próbkę. Mechanizm ten jest wbudowany w urządzenie pomiarowe w celu zabezpieczenia go przed uszkodzeniem i powoduje przerwanie badania po zarejestrowaniu przepływu prądu o natężeniu większym niż 500mA. Z uwagi na to, że test RCPT opiera się na przewodności próbek oraz przepływającym przez nie ładunku elektrycznym, możliwe jest, że przewodność elektryczna w stanie nasyconym określona we wcześniejszym rozdziale spowodowała nadmierny przepływ ładunków i w konsekwencji przekroczenie normy bezpieczeństwa dla natężenia prądu. Wynik ten stanowi potwierdzenie właściwości przewodzących badanych zapraw oraz wskazuje, że metoda RCPT nie jest właściwą metodą określania odporności na korozję chlorkową materiałów zawierających wysoce przewodzące dodatki takie jak nanorurki węglowe. W tabeli 4.28. podano wartości przechodzącego ładunku, ekstrapolowane przez oprogramowanie kontrolujące aparaturę pomiarową oraz czas, po którym nastąpiło przerwanie badania w przypadku każdej z próbek. Wszystkie próbki otrzymały ocenę wysokiej przepuszczalności jonów chlorkowych, a przewidywany ładunek przechodzący przez próbki osiągnął wielokrotnie wyższą wartość niż dolna granica wysokiej przepuszczalności jonów chlorkowych określona w normie ASTM C1202-22 [N7]. Należy podkreślić, że otrzymany wynik nie jest miarodajny w kontekście odporności na korozję chlorkową z uwagi na przewodność elektryczną badanych zapraw oraz na przedwczesne przerwanie badania.

Nie zauważono wyraźnej korelacji pomiędzy czasem przerwania testu a zawartością nanorurek węglowych. Próbka CNT 0,5, która jako jedyna nie spowodowała zatrzymania badania, wykazała również najmniejszy przepływ ładunków. Podobnie nie zauważono relacji z wynikami porowatości, która, jednakże w przypadku pośredniego pomiaru odporności na wnikanie jonów chlorkowych, opartego jedynie o pomiar przepływającego ładunku, może nie wpływać na wyniki w sposób tak istotny jak ich przewodność elektryczna.

Tabela 4.32. Wyniki oznaczenia przepuszczalności jonów chlorkowych metodą RCPT
*wartość przewidywana, ekstrapolowana przez oprogramowanie

Próbka	CNT [wt.%]	Przechodzący ładunek* [C]	Przepuszczalność jonów chlorkowych	Czas do przerwania badania [godz:min]
CNT 0	0	10023	Wysoka	1:29
CNT 0,05	0,05	10653	Wysoka	0:05
CNT 0,1	0,1	10045	Wysoka	0:03
CNT 0,2	0,2	10649	Wysoka	0:01
CNT 0,5	0,5	7489	Wysoka	6:00
2C CNT 0	0	9567	Wysoka	0:57
2C CNT 0,05	0,05	10293	Wysoka	0:31
2C CNT 0,1	0,1	10329	Wysoka	1:06
2C CNT 0,2	0,2	10625	Wysoka	0:13
2C CNT 0,5	0,5	10295	Wysoka	0:31
2C CNT 1,0	1,0	10093	Wysoka	0:03

W teście według PN-EN 12390-18 [N6] próbki zainstalowane w aparaturze w analogiczny sposób jak w badaniu RCPT poddaje się początkowemu napięciu $30 \pm 0,2V$. W zależności od zmierzonego przy tym napięciu natężenia prądu, napięcie koryguje się zgodnie z tabelą 4.33. Od wyniku opisanej próby zależy czas trwania testu od 6h do 168h. Dobrane napięcie ma zapewnić głębokość penetracji chlorków w zakresie 10-30mm. Podczas przeprowadzania testu kontroluje się temperaturę roztworów w komorach testowych, nie można dopuścić do zwiększenia ich temperatury o więcej niż $3^{\circ}C$. W celu poprawnej wymiany ciepła na komorach zastosowano dodatkowe radiatory odprowadzające ciepło. Parametry badania dobrane dla badanych próbek zaprawy przedstawiono w tabeli 4.34.

Tabela 4.33. Parametry testu migracji chlorków w zależności od początkowego natężenia prądu dla próbek o średnicy 100mm wg. PN-EN 12390-18 [N6]

Początkowe natężenie prądu I_0 [mA]	Przykładane napięcie [V]	Czas trwania testu [h]
$I_0 < 5$	30	168
$5 \leq I_0 \leq 10$		96
$10 \leq I_0 \leq 30$		48
$30 \leq I_0 \leq 60$		24
$60 \leq I_0 \leq 90$	25	24
$90 \leq I_0 \leq 120$	20	24
$120 \leq I_0 \leq 180$	15	24
$180 \leq I_0 \leq 360$	10	24
$360 < I_0$		6

Tabela 4.34. Parametry badania dobrane dla badanych zapraw

Próbka	CNT [wt.%]	Początkowe na-tężenie prądu I_0 [mA]	Przyłożone na-pięcie [V]	Czas trwania bada-nia [h]
CNT 0	0	82,70	25	24
CNT 0,05	0,05	72,90	25	24
CNT 0,1	0,1	70,00	25	24
CNT 0,2	0,2	78,50	25	24
CNT 0,5	0,5	78,10	25	24
2C CNT 0	0	104,90	20	24
2C CNT 0,05	0,05	113,60	20	24
2C CNT 0,1	0,1	93,60	20	24
2C CNT 0,2	0,2	106,90	20	24
2C CNT 0,5	0,5	100,70	20	24
2C CNT 1,0	1,0	113,10	20	24

Po upływie ustalonego czasu testu, próbki obmywa się wodą, osusza i następnie przełamuje wzdłużnie. Na powierzchnię przełomu nanosi się roztwór wodny 0,1N azotanu srebra (AgNO_3) w razie konieczności dwukrotnie. Roztwór ten w kontakcie z jonami chlorkowymi tworzy chlorek srebra (AgCl) o wyraźnej jasnej barwie. Po upływie 30min od użycia azotanu srebra dokonuje się pomiarów głębokości penetracji chlorków w co najmniej 9 punktach na szerokości próbki i z dokładnością do 1mm. Dla walców o średnicy 100mm pomiar rozpoczyna się 10mm od krawędzi bocznej próbki. Dla każdej próbki odnotowuje się średnią oraz maksymalną głębokość penetracji chlorków. Współczynnik migracji chlorków oblicza się przy założeniu, że całkowity przepływ chlorków przez jednostkową powierzchnię cieczy porowej w betonie jest powiązany z migracją chlorków przez beton nasycony wodą w stałym polu elektrycznym i nie występuje konwekcja w przekroju próbki. W związku z tym, współczynnik migracji chlorków wyznacza się zgodnie z równaniem 4.11:

$$M_{nss} = \frac{RT}{zFE} * \frac{x_d - \alpha \sqrt{x_d}}{t} \quad (4.11)$$

gdzie:

- R – stała gazowa równa $8,314 \text{ [J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$,
- T – wartość bezwzględna średniej temperatury w obu komorach badawczych w czasie testu [K],
- z – ładunek jonowy dla jonów chlorkowych $z=1$,
- F – stała Farradaya równa $9,649 \cdot 10^4 \text{ [J} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$,
- E – gradient napięcia $[\text{V} \cdot \text{m}^{-1}]$,
- x_d – średnia głębokość penetracji chlorków z obu połówek próbki [mm],
- t – czas badania [s],
- α – współczynnik obliczany wg wzoru 4.12

$$\alpha = 2 * \sqrt{\frac{RT}{zFE}} \operatorname{erf}^{-1} \left(1 - \frac{2c_d}{c_0} \right) \quad (4.12)$$

gdzie:

- erf^{-1} – odwrotność funkcji błędu Gaussa,
- c_d – stężenie chlorków przy którym następuje zmiana koloru równe $0,07 \text{ [mol} \cdot \text{l}^{-1}]$,
- c_0 – stężenie chlorków w roztworze katalitycznym $[\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$, pozostałe oznaczenia jak wyżej.

Wartość odwrotności funkcji błędu dla testu migracji chlorków z użyciem 5% roztworu wynosi:

$$\operatorname{erf}^{-1}\left(1 - \frac{2 * 0,07}{0,9}\right) = 1,00 \quad (4.13)$$

Zatem w uproszczonej formie, współczynnik migracji chlorków można obliczyć zgodnie z równaniem:

$$M_{nss} = \frac{0,0239 (T)h}{(U)t} * \left(x_d - 0,0186 \sqrt{\frac{(T)hx_d}{U}} \right) \quad (4.14)$$

gdzie:

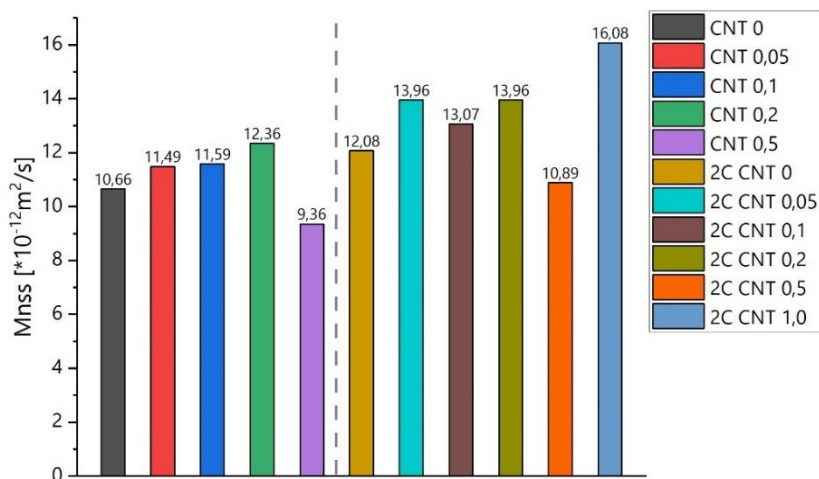
U – wartość bezwzględna przyłożonego napięcia,

h – wysokość próbki [m], pozostałe oznaczenia jak wyżej.

Wyniki badania współczynnika migracji chlorków wraz z maksymalną i średnią głębokością penetracji dla każdej z próbek przedstawiono w tabeli 4.35 i rysunku 4.94. Podane wyniki obliczono ze średnich wartości dla obu połówek próbki.

Tabela 4.35. Wyniki badania współczynnika migracji chlorków

Próbka	CNT [wt.%]	Średnia głębokość penetracji x_d [mm]	Maksymalna głębokość penetracji x_{max} [mm]	M_{nss} [$*10^{-12}m^2/s$]
CNT 0	0	20,22	23,00	10,66
CNT 0,05	0,05	21,72	26,00	11,49
CNT 0,1	0,1	21,89	25,00	11,59
CNT 0,2	0,2	23,28	26,00	12,36
CNT 0,5	0,5	17,89	20,00	9,36
2C CNT 0	0	18,67	23,00	12,08
2C CNT 0,05	0,05	21,39	25,00	13,96
2C CNT 0,1	0,1	20,11	23,00	13,07
2C CNT 0,2	0,2	21,39	24,00	13,96
2C CNT 0,5	0,5	16,94	18,00	10,89
2C CNT 1,0	1,0	24,44	27,00	16,08



Rysunek 4.94. Wartości współczynnika migracji chlorków

4.18.3. Podsumowanie

Obliczone wartości współczynnika migracji chlorków były w większości przypadków wyższe dla próbek z dodatkiem nanorurek węglowych w porównaniu z próbkami referencyjnymi dla każdej z serii. Niespodziewanie, jedynymi próbkami, które miały niższą wartość współczynnika były w obydwu seriach próbki o zawartości 0,5wt.% CNT. W przypadku próbek serii o normowych proporcjach składników pojawia się pewna zależność pomiędzy wartością współczynnika migracji chlorków, a rozkładem porów. Probki CNT 0,05 i CNT 0,1 miały przy wyższych wartościach współczynnika migracji większą porowatość w zakresie mezoporów w porównaniu do CNT 0, co mogło skutkować powstaniem wyższego ciśnienia kapilarnego co wspomogło większą migrację jonów chlorkowych. W przypadku próbki CNT 0,2 ilość porów o średnicy mniejszej niż mezopory była większa od pozostałych próbek z dodatkiem CNT co również mogło wpłynąć na zwiększenie ciśnienia w kapilarach. W przypadku CNT 0,5 duża zawartość porów o dużej średnicy wywołała odwrotny efekt zmniejszając ciśnienie po porach matrycy. Wniosek ten zdaje się jednak nie odnosić do próbek serii 2C, które miały coraz mniejszą porowatość w zakresie mezoporów wraz ze wzrostem zawartości CNT. Istotną rolę mógł w tym przypadku odegrać mechanizm związany z procedurą badania. W przeprowadzonych badaniach migracja jonów chlorkowych wymuszana jest poprzez przepływ prądu elektrycznego przez próbkę. Z uwagi na właściwości elektryczne próbek z dodatkiem CNT możliwe jest, że ich wysoka przewodność miała wpływać na uzyskane wyniki. Wpływ ten nie był tak duży jak w badaniu RCPT i w próbie z określaniem głębokości penetracji chlorków uzyskano możliwe do porównania wyniki, niemniej jednak możliwe, że i w tym przypadku przewodność elektryczna zapraw, które dodatkowo w procedurze badania były nasiąknięte wodą, spowodowała wzrost głębokości penetracji jonów chlorkowych. Uzyskane wyniki różnią się od wyników badania współczynnika absorpcji spowodowanego podciąganiem kapilarnym, co może stanowić argument za wnioskiem na temat wpływu przewodności elektrycznej próbek. Jedyną wspólną cechą wyników tych testów jest wyraźnie wyższa wartość bezwzględna obydwu współczynników dla próbek serii 2C w porównaniu do serii o normowych proporcjach składników. Transport zarówno wody w przypadku podciągania kapilarnego jak i jonów chlorkowych w badaniu migracji odbywa się z użyciem porów jednak w przypadku podciągania kapilarnego odbywa się on bez dodatkowego wymuszenia jakim jest zastosowanie przepływu prądu elektrycznego do zwiększenia przepływu jonów chlorkowych. Aby potwierdzić ten wniosek, w przyszłych badaniach należy porównać uzyskane wyniki z metodą, która w sposób bardziej statyczny wystawia próbki zapraw cementowych na działanie chlorków na przykład poprzez zanurzenia ich w roztworze NaCl na długi okres czasu. Do tego czasu, na podstawie uzyskanych wyników badania przyspieszonej migracji chlorków w próbkach zaprawy cementowej z dodatkiem nanorurek węglowych można stwierdzić, że dodatek nanorurek węglowych nie poprawia odporności zapraw na wnikanie chlorków dla niskich dawek CNT, oraz potencjalnie większa odporność na korozję chlorkową przy dodatku 0,5wt.%.

4.19. Korozja biologiczna w środowisku ściekowym

4.19.1. Założenia i metoda badań

W środowisku związanym z przetwarzaniem i oczyszczaniem ścieków, elementy betonowe nieustannie narażone są na oddziaływania czynników agresywnych. Oddziaływania te, można w ogólny sposób określić jako korozję biologiczną, ponieważ wpływ jaki wywierają na beton związany jest z substancjami wytwarzanymi przez mikroorganizmy, głównie siarczanami. W środowisku kontaktu ze ściekami zachodzi zatem głównie korozja siarczanowa inicjowana przez organiczne związki chemiczne.

Wpływ siarczanów na strukturę oraz trwałość materiałów cementowych wiąże się z przemianą produktów hydratacji w bardziej ekspansywne minerały o większej objętości, głównie gips oraz Ettringit. Zmiana ta skutkuje rozsadzeniem struktury wewnętrznej materiału cementowego, powstawanie zarysowań i pęknięć.

Badanie odporności na środowisko ściekowe zaprojektowano w sposób symulujący procesy biologiczne występujące na różnych etapach przetwarzania ścieków. Wykorzystano próbki prostopadłościennych o wymiarach 16x4x4cm wykonane w analogiczny sposób jak w badaniach wytrzymałości mechanicznej. Założono trzy warunki ekspozycji próbek, związane ze środowiskiem agresywnym i jedną grupę kontrolną. Po 28 dniach dojrzewania próbek grupa kontrolna umieszczona została w wodzie wodociągowej, a pozostałe próbki umieszczono w środowisku agresywnym. Wybrano środowisko osadu z fermentacji metanowej, jako odpowiednik jednego z etapów oczyszczania ścieków, oraz dwa osady czynne, zawierające bakterie siarczanowe. Do jednego z osadów czynnych dodano wzbogaconej pożywki w celu przyspieszenia namnażania

i działania bakterii. Osady pobrane zostały z oczyszczalni ścieków, aby reprezentować możliwie wiernie rzeczywiste warunki oraz skład osadów ściekowych. Próbkę umieszczono w komorach o wymiarach 360x250x80mm oznaczonych według schematu: I – osad czynny bez pożywki, II – osad czynny z pożywką, III – osad pre-fermentacyjny (fermentacja metanowa). Grupa oznaczona jako IV stanowiła grupę kontrolną. Komory umieszczono w stabilnych warunkach. Komory z osadem czynnym w warunkach laboratoryjnych $20 \pm 1^\circ\text{C}$ stale napowietrzając osady. Komory serii III umieszczono w zamkniętej cieplarni w temperaturze $37 \pm 1^\circ\text{C}$ i zabezpieczono folią (Rysunek 4.95). Raz w tygodniu wymieniano osady na świeże z zachowaniem warstw osadów i biofilmów zgromadzonych na próbkach oraz aplikowano pożywki mające na celu utrzymanie stanu biomasy przy czym do komór serii II dostarczano dodatkową pożywkę w ilości 50ml na dobę. Łączny czas ekspozycji wynosił 3 miesiące.



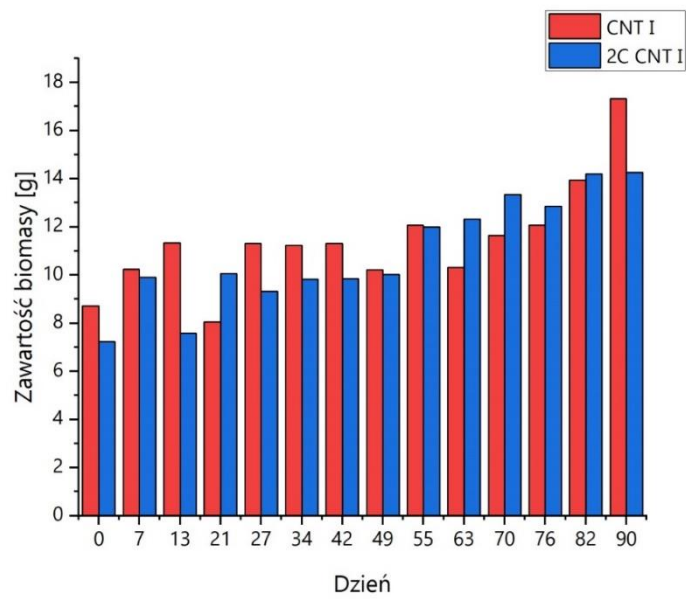
Rysunek 4.95. Próbkę zapraw w komorach z osadem ściekowym.

Po zakończeniu planowanego czasu ekspozycji wykonano serię badań i oględzin w celu oceny odporności próbek zaprawy na środowisko ściekowe. W pierwszym etapie dokonano oceny wizualnej próbek w poszukiwaniu widocznych defektów, spękań oraz śladów degradacji materiału. Zmierzono również zmianę masy próbek oraz ich wytrzymałość mechaniczną w porównaniu z próbką kontrolną. Ponadto wykonano serię badań związanych z aspektem biologicznym: pomiar pH, określenie rodzajów i stężenia form azotu oraz lotnych kwasów tłuszczowych, stężenie biomasy oraz chemiczne zapotrzebowanie tlenu. Badania te miały na celu uwzględnienie potencjalnego wpływu zapraw z dodatkiem CNT na środowisko mikrobiologiczne w ściekach.

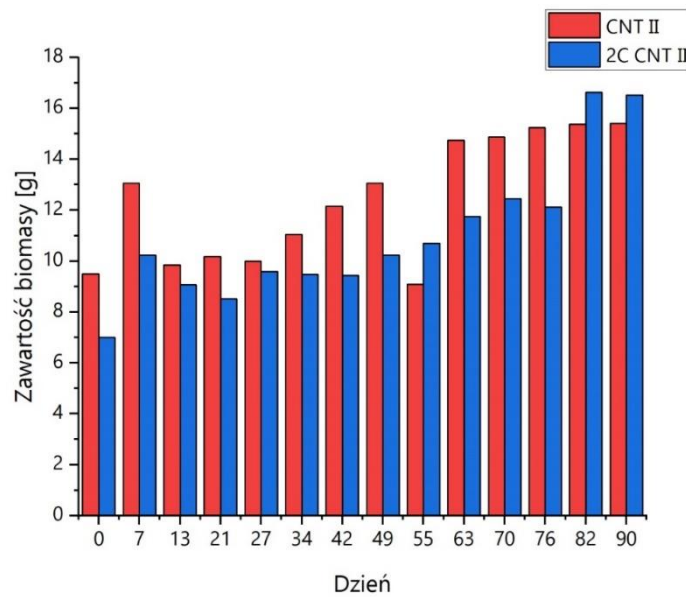
Raz w tygodniu, podczas wymiany osadów, dokonywano pomiarów parametrów fizykochemicznych na odsączonych i wysuszonych próbkach osadu. Pomiar zawartości biomasy wykonywano masowo poprzez suszenie przesączonego materiału. Zmiany pH osadów mierzono miernikiem wieloparametrowym, stężenie węgla organicznego oznaczono metodą spalania katalitycznego, a pozostałe mierzone wskaźniki przy pomocy fotometru oraz komercyjnych testów kuwetkowych. Z uwagi na charakter pracy przedstawiono jedynie najważniejsze i możliwie istotne z punktu widzenia materiałowego wyniki testów biologicznych.

4.19.2. Wyniki badań

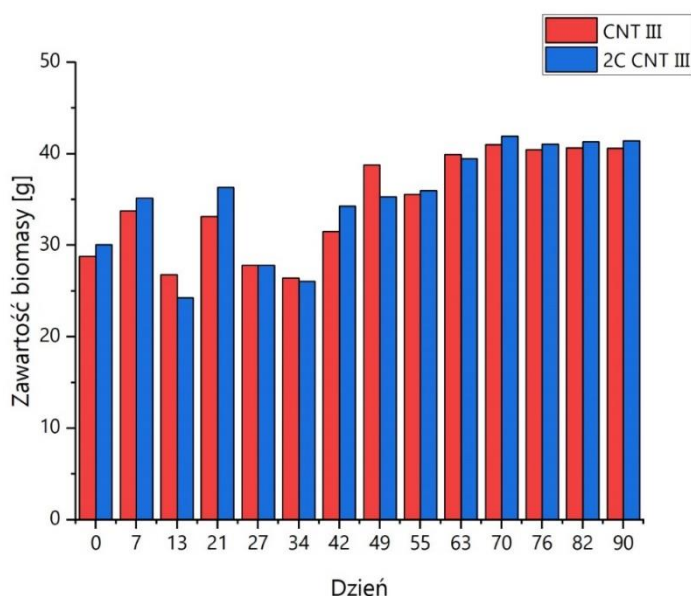
Wyniki oznaczenia ilości biomasy w komorach przedstawiono na rys 4.96-4.98, a w tabeli 4.36 przedstawiono zmianę pH oraz stężenia siarczanów w komorach w okresie badania. We wszystkich komorach badawczych zaobserwowano wzrost biomasy spowodowany namnażaniem bakterii. Ilość zmierzonej biomasy nie wydaje się mieć większego związku z rodzajem próbek umieszczonych w komorach, aczkolwiek w przypadku serii I oraz II przy większości pomiarów uzyskano większą zawartość biomasy dla komór z próbkami serii o normowych proporcjach składników.



Rysunek 4.96. Wzrost biomasy w komorach nr I (osad czynny).



Rysunek 4.97. Wzrost biomasy w komorach nr II (osad czynny z pożywką).



Rysunek 4.98. Wzrost biomasy w komorach nr III (osad fermentacyjny).

Wartości pH oraz stężenia siarczanów zmieniły się w znaczący sposób jedynie w komorach badawczych serii II co jest wynikiem spodziewanym z uwagi na dodatek pożywki wspomagającej namnażanie się bakterii a przez to zwiększenie ich aktywności w kwestii wytwarzania siarczanów.

Tabela 4.36. Wartości pH oraz stężenia siarczanów w komorach na początku i na końcu okresu badania

Komora	pH na początku badania	pH na końcu badania	Stężenie SO_4 na początku badania [mg/L]	Stężenie SO_4 na końcu badania [mg/L]
CNT I	7,60	7,58	26,00	42,00
2C CNT I	7,62	7,65	28,00	45,00
CNT II	7,62	7,20	26,00	42,00
2C CNT II	7,58	7,10	28,00	45,00
CNT III	6,68	6,55	48,00	55,00
2C CNT III	6,69	6,60	49,00	60,00

Wyniki badań materiałowych przedstawiono na rysunkach i wykresach. Na rysunkach 4.99 oraz 4.100 przedstawiono zdjęcia próbek po okresie ekspozycji, obmyciu wodą i osuszeniu. Zarówno dla zapraw o normowym jak i zmienionym stosunku piasek-cement nie zauważono wyraźnych różnic wizualnych. W próbkach serii I oraz II zaobserwowano jedynie lekkie zażółcenia oraz złuszczenia powierzchni względem serii referencyjnej. W serii III pojawiły się liczne brązowe plamy, są one jednak efektem kontaktu z osadem fermentacyjnym i nie zostały uznane za przebarwienia świadczące o wystąpieniu korozji biologicznej.

a)



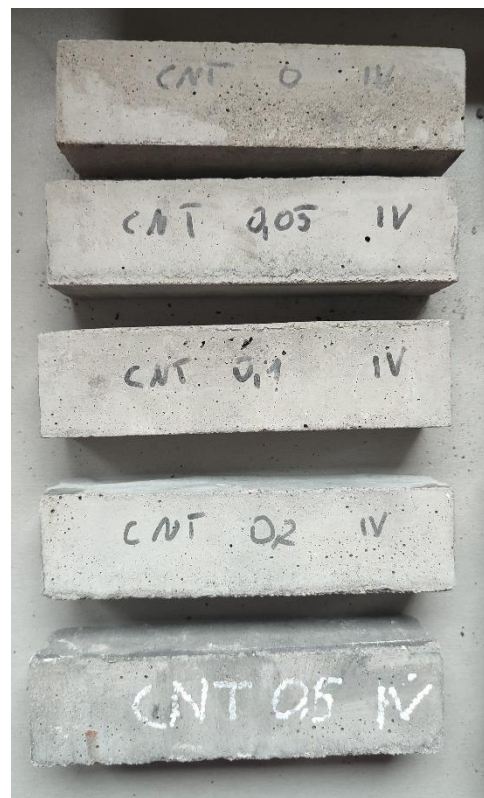
b)



c)



d)

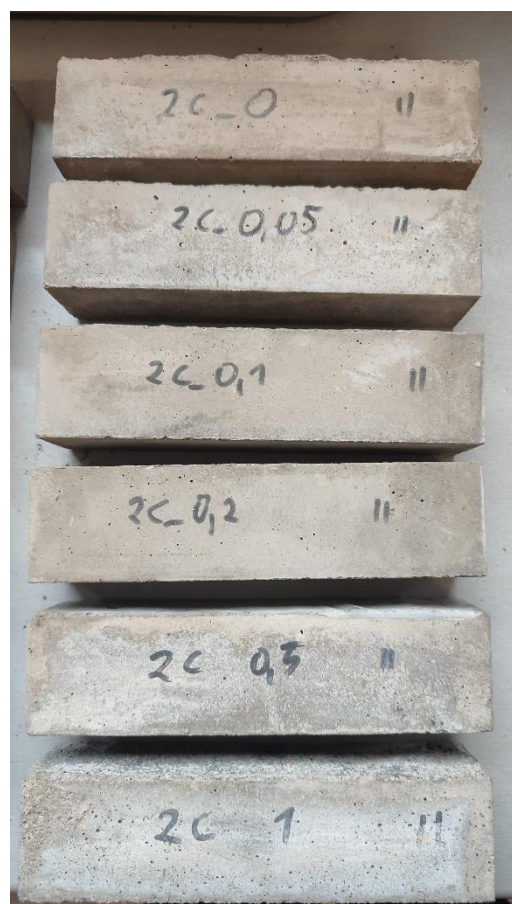


Rysunek 4.99. Inspekcja wizualna próbek zapraw o normowym stosunku piasek-cement po ekspozycji w środowisku ściekowym. a) – osad czynny, b) osad czynny z dodatkową pożywką, c) osad fermentacyjny, d) seria kontrolna

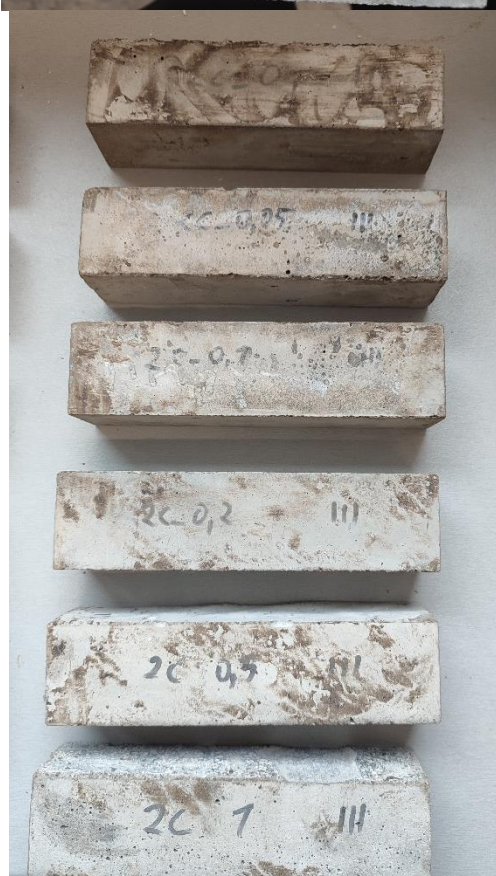
a)



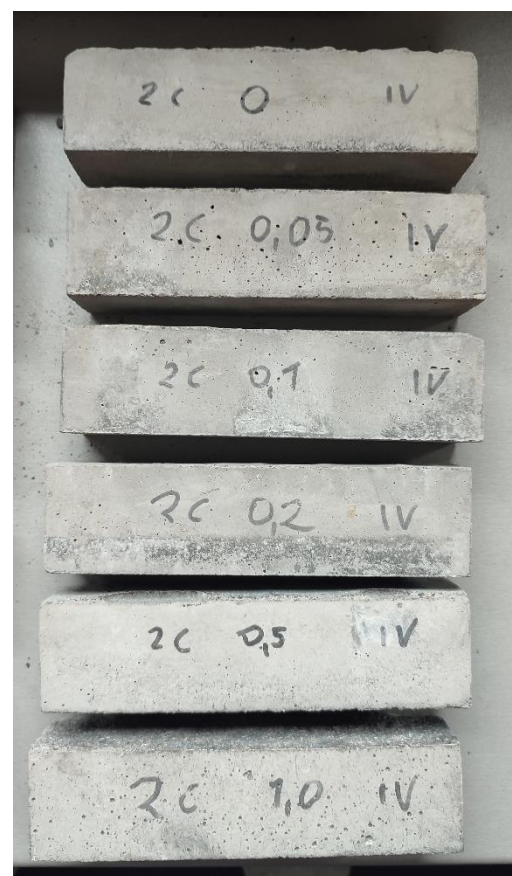
b)



c)



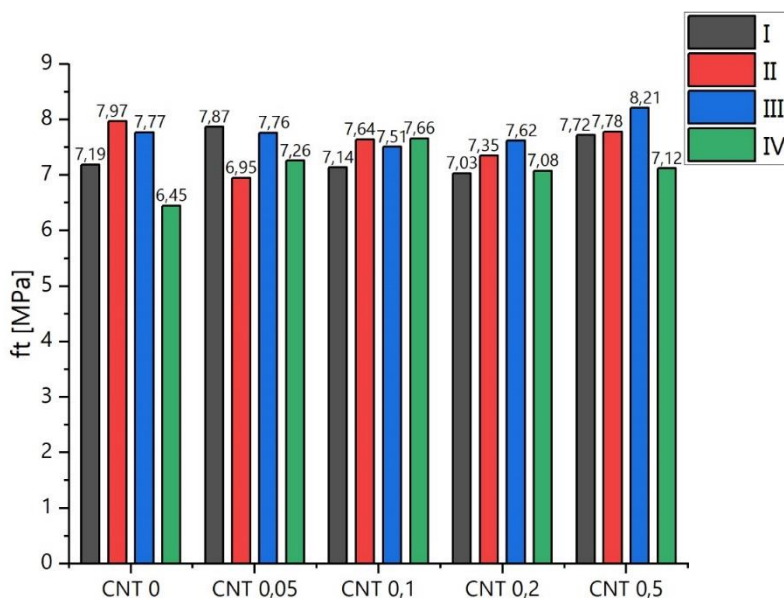
d)



Rysunek 4.100. Inspekcja wizualna próbek zapraw o zmienionym stosunku piasek-cement po ekspozycji w środowisku ściekowym. a) – osad czynny, b) osad czynny z dodatkową pożywką, c) osad fermentacyjny, d) seria kontrolna

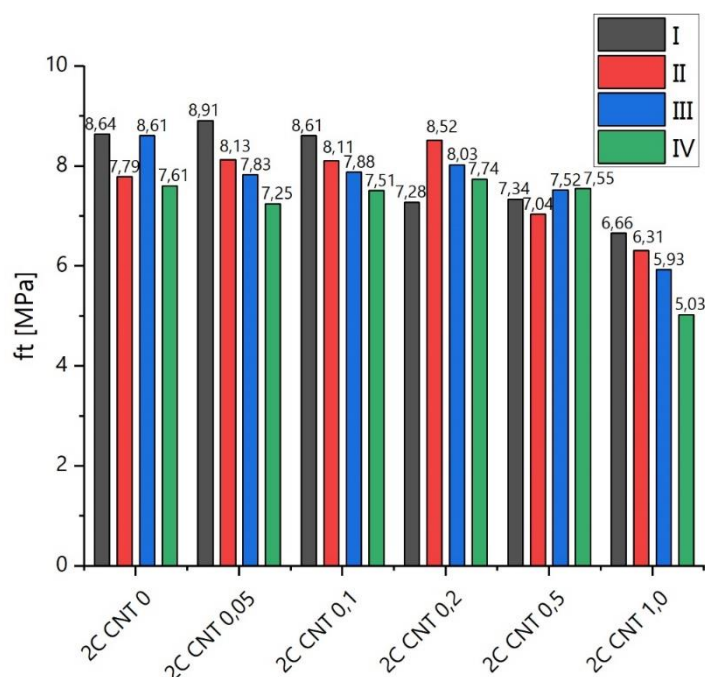
Różnice masy badanych próbek przed i po ekspozycji wynosiły mniej niż 1% co uznano za wynik nieistotny i nie włączono w dalsze rozważania. Tak niewielka różnica masy wynikać mogła z różnic w wilgotności próbek podczas ważenia lub nagromadzenia się biomasy w porach matrycy cementowej.

Wyniki badań wytrzymałościowych próbek po ekspozycji w osadzie ściekowym przedstawiono na rysunkach 4.101 do 4.104. W przypadku wytrzymałości zginanie w próbkach o normowych proporcjach składników zauważyć można w większości przypadków wzrost wytrzymałości mechanicznej po okresie ekspozycji w szczególności w przypadku serii III wystawionej na działanie osadu fermentacyjnego. Jedynie próbki z dodatkiem 0,1wt.% CNT wykazały niższą wytrzymałość od próbki niepoddanej ekspozycji na osady ściekowe, różnice te jednak są niewielkie. Różnica wytrzymałości była najwyższa dla próbki CNT 0 i wyniosła 11,47%, 23,56% oraz 20,47% względem kolejno serii I, II i III. Próbki z dodatkiem CNT wykazały zatem wyższą wytrzymałość oraz mniejsze różnice w wytrzymałości po ekspozycji na środowisko osadów ściekowych niż mieszanka bez udziału nanorurek węglowych.



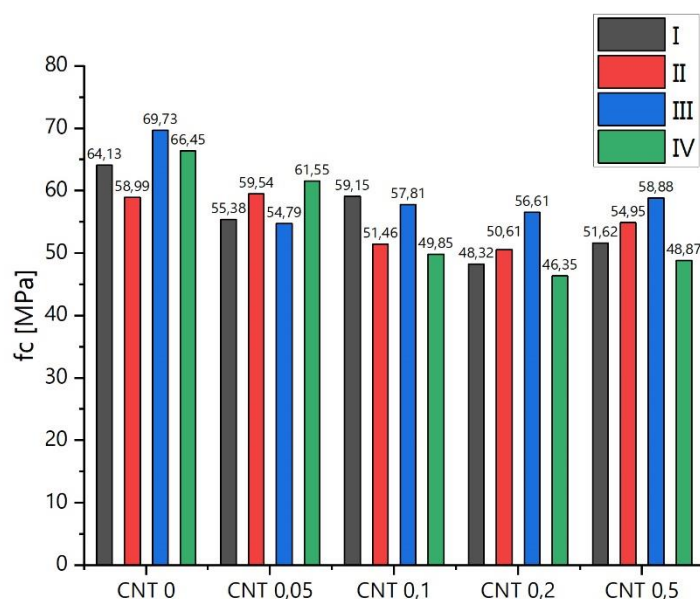
Rysunek 4.101. Wytrzymałość na zginanie próbek o normowym stosunku piasek-cement po ekspozycji w środowisku ściekowym

Również w przypadku serii 2C większość próbek wykazała wyższą wytrzymałość zginanie w porównaniu do próbek niepoddanych ekspozycji. Jedynie w mieszankach 2C CNT 0,2 oraz 2C CNT 0,5 pojawiły się próbki o wytrzymałości niższej niż seria IV. Bardzo wyraźny trend spadkowy ujawnił się dla próbek 2C CNT 0,05, 2C CNT 0,1 oraz 2C CNT 0,5, których wytrzymałość była coraz niższa w kolejnych seriach i w każdej z serii poddanych ekspozycji na osady ściekowe wyższa niż serii IV. W przypadku próbek ze zwiększoną ilością cementu mieszanki z dodatkiem nanorurek węglowych nie wykazały wyraźnie mniejszych różnic wytrzymałościowych w stosunku do mieszanki referencyjnej.



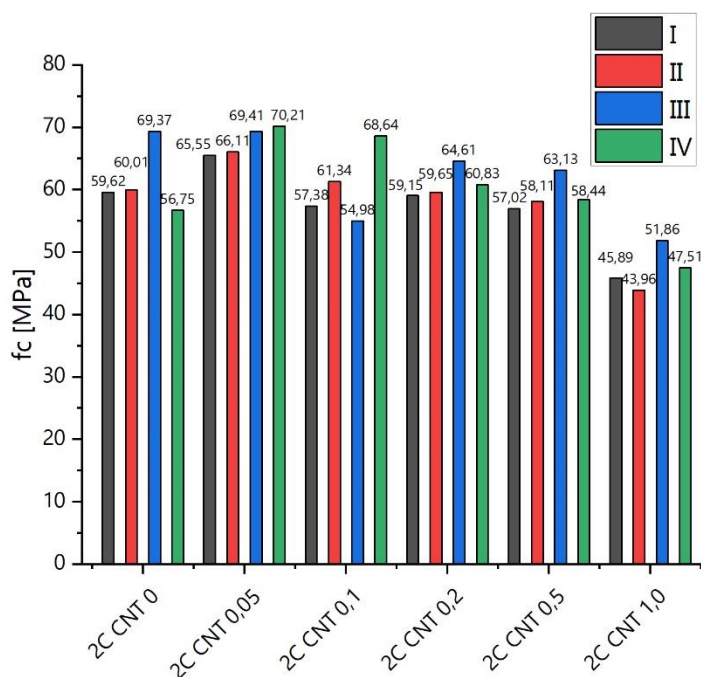
Rysunek 4.102. Wytrzymałość na zginanie próbek o zmienionym stosunku piasek-cement po ekspozycji w środowisku ściekowym

W przypadku wytrzymałości na ściskanie próbek o normowej proporcji składników wyniki nie są tak jednoznaczne jak w przypadku wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu. Wytrzymałość na ściskanie była wyższa dla wszystkich próbek poddanych ekspozycji w przypadku mieszanek CNT 0,1, CNT 0,2 oraz CNT 0,5 przy czym w dwóch najwyższych zawartościach CNT pojawił się wyraźny trend wyników w kolejnych seriach. W przypadku mieszanki CNT 0,05 próbka nie poddana ekspozycji wykazała wyraźnie wyższą wytrzymałość na ściskanie, a dla CNT 0 serie I oraz II miały niższą wytrzymałość, a seria III wyższą od próbki nie poddanej ekspozycji. W każdej z serii poddanej ekspozycji próbki z CNT wykazały niższą lub w najlepszym przypadku zbliżoną wytrzymałość na ściskanie w odniesieniu do mieszanki bez nanorurek węglowych.



Rysunek 4.103. Wytrzymałość na ściskanie próbek o normowym stosunku piasek-cement po ekspozycji w środowisku ściekowym

Dla próbek o zwiększonej zawartości cementu mieszanka 2C CNT 0 miała wyraźnie niższą wytrzymałość na ściskanie bez ekspozycji w porównaniu do próbek poddanych działaniu osadów. W pozostałych przypadkach w mieszankach 2C CNT 0,05 oraz 2C CNT 0,1 wytrzymałość próbek serii IV była wyższa od pozostałych serii. Dla wyższych zawartości CNT różnice były niewielkie, próbki serii III miały wyższą wytrzymałość od próbek nie poddanych ekspozycji, a serie I oraz II niższą. Nie zaobserwowano jasnego trendu porównując mieszanki z dodatkiem nanorurek węglowych oraz bez dodatku. W każdych warunkach ekspozycji część próbek miała nieznacznie wyższą lub zbliżoną wytrzymałość na ściskanie, a inne wyraźnie niższą. Nie wskazano jednoznacznego powiązania między zawartością CNT a różnicami w wytrzymałości na ściskanie.



Rysunek 4.104. Wytrzymałość na ściskanie próbek o zmienionym stosunku piasek-cement po ekspozycji w środowisku ściekowym

4.19.3. Podsumowanie

Porównując ogół wyników badań wytrzymałości mechanicznej próbek poddanych ekspozycji na osady ściekowe zauważyć można, że w wielu przypadkach zarówno wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu jak i wytrzymałość na ściskanie są wyższe dla próbek poddanych działaniu osadów ściekowych w porównaniu do próbek serii kontrolnej. Jednym z wyjaśnień takich wyników może być doszczelnienie struktury próbek przez produkty oddziaływania osadów ściekowych. W seriach I oraz II bakterie obecne w osadach wydzielają różnego rodzaju formy siarki, głównie siarczany i siarczyny. Formy te mogą reagować z minerałami obecnymi w matrycy cementowej i powodować powstawanie minerałów ekspansywnych. Możliwe, że przy czasie ekspozycji wynoszącym 3 miesiące ilość powstałych minerałów siarczanowych nie była jeszcze tak duża, aby spowodować rozsądzenie mikrostruktury zapraw cementowych, ale doprowadziły one do doszczelnienia mikrostruktury i w konsekwencji wzrostu wytrzymałości. W większości przypadków wytrzymałość mechaniczna próbek z serii II była wyższa od próbek serii I co oznaczać może większą aktywność bakterii co potwierdzają pomiary ilości biomasy obecnej w komorach serii II. W przypadku serii III podczas fermentacji osadu ściekowego dochodzi do intensywnego wydzielania dwutlenku węgla, możliwe jest zatem, że próbki poddane tej ekspozycji uległy karbonatyzacji. Powstały w wyniku tej reakcji węglan wapnia ma wyższą wytrzymałość od wodorotlenku wapnia, z którego powstaje oraz powoduje doszczelnienie struktury, co mogło się przełożyć na wyższą wytrzymałość mechaniczną zapraw po ekspozycji. Większość badanych zapraw miała wyższą wytrzymałość mechaniczną niż ta określona w badaniach w rozdziale 4.12. Różnice te wynikają z wyraźnie starszego wieku próbek po ekspozycji w osadach ściekowych.

Wyniki w części biologicznej wskazują na brak negatywnego wpływu zapraw z nanorurkami węglowymi na bakterie obecne w osadach ściekowych. Zaobserwowany wzrost biomasy mógłby być spowodowany przez wnikanie bakterii w pory próbek zaprawy, degradację ich struktury i żerowanie na nanorurkach węglowych, jednakże niewielkie różnice masy zaobserwowane w próbkach przed i po badaniu nie dają potwierdzenia tej teorii. Znaczący wzrost stężenia siarczanów oraz spadek pH w komorach serii II wskazuje na istotny wpływ dodatku pożywki na aktywność bakterii a przez to na wzrost zagrożenia dla materiałów cementowych. Ponownie jednak uzyskane w badaniach wytrzymałościowych wyniki nie wskazują na korozyjny wpływ zastosowanych osadów ściekowych. Możliwe, że przy dłuższej ekspozycji stężenie siarczanów osiągnęłoby wystarczająco wysoki poziom, aby negatywnie wpłynąć na właściwości mechaniczne zapraw cementowych. Wniosek ten stanowi podstawę do odmiennego zaprojektowania przyszłych badań prowadzonych pod kątem odporności korozyjnej materiałów cementowych.

4.20. Podsumowanie wyników badań

Wyniki uzyskane w części badawczej pracy zestawiono w tabeli 4.37. Wynik dla każdego z badań oznaczono względem zaprawy referencyjnej dla danej serii. Symbolem „+” oznaczono pozytywny wpływ dodatku nanorurek węglowych na daną cechę, symbolem „-” wpływ negatywny, a symbolem „0” wpływ pomijalnie mały.

Tabela 4.37. Zestawienie wyników badań w ramach pracy

Badanie	Normowe proporcje składników				Zmienione proporcje składników				
	CNT 0,05	CNT 0,1	CNT 0,2	CNT 0,5	2C CNT 0,05	2 C CNT 0,1	2C CNT 0,2	2C CNT 0,5	2C CNT 1,0
Rozpląt	0	0	0	-	-	0	-	-	-
Właściwości Reologiczne	0/+	0/+	0/+	-	-/+	-/+	-/+	+/-	+/-
Skurcz	+	+	-	-	-	-	-	-	-
Zawartość Powietrza	+	+	+	-	+	+	+	0	+
Gęstość objętościowa	-	-	-	0	0	0	0	-	-
Mikrostruktura	0	0	+	-	+	+	-	-	-
Porowatość	+	-	-	-	0	+	+	-	-
Nasiąkliwość	+	-	-	-	0	0	-	-	-
Podciąganie kapilarne	+	+	0	-	+	+	+	+	+
Wytrzymałość na rozciąganie	-	-	-	-	0	0	-	-	-
Wytrzymałość na ściskanie	-	-	-	-	0	0	-	-	-
Odkształcalność (DIC)	0	0	+	0	0	0	0	+	+
Odporność starzeniowa	-	-	-	n.d.	-	-	-/+	n.d.	n.d.
Przewodność elektryczna	-	-	-	+	-	-	-	-	+
Przewodność termiczna	+	+	+	-	+	0	-	0	+
Karbonatyzacja	-	-	-	-	+	0	+	+	-
Migracja chlorków	-	-	-	+	-	-	-	+	-
Korozja biologiczna	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-

Porównując uzyskane wyniki do przywołanych w rozdziale drugim doniesień literaturowych, wyciągnąć można następujące wnioski w kontekście każdego z rodzajów badań:

- Rozptył i właściwości reologiczne świeżej mieszanki: uzyskano wyniki zbliżone do literatury, wpływ dodatku CNT był wyraźny, ale możliwy do zredukowania w celu zapewnienia dobrej konsystencji mieszanek [108];
- Skurcz: wyniki opisywane w literaturze nie wskazują jednoznacznie na zwiększenie lub zmniejszenie skurczu pod wpływem dodatku nanomateriałów, wskazuje się jednak na możliwe zwiększenie odkształceń skurczowych pod wpływem kruszywa pogarszającego dyspersję nanorurek węglowych [138], co zgadzałoby się z uzyskanymi w pracy wynikami;
- Mikrostruktura: zaobserwowano niewielką poprawę mikrostruktury badanych zapraw, co częściowo wpisuje się w doniesienia literaturowe. Z kolei w kwestii porowatości dla niskich dawek CNT zaobserwowano zmniejszenie porowatości ogólnej, a dla części próbek również zmianę wielkości porów co pozostaje w dobrej korelacji z wynikami z literatury [159,172];
- Wytrzymałość mechaniczna: nie zanotowano istotnego wzrostu wytrzymałości próbek zarówno na zginanie jak i ściskanie, podczas gdy w literaturze w większości przypadków ten wzrost następował [110,138];
- Przewodność elektryczna: najbardziej stabilną przewodność uzyskano dla najwyższych dawek CNT co pokrywa się z częścią doniesień literaturowych [187], jednak w literaturze wykazywano przewodność elektryczną również dla dawek znacznie niższych niż 0,5wt.% [179], czego wyniki niniejszej pracy nie wykazały.

W literaturze brak znaczących doniesień na temat badań korozyjnych kompozytów cementowych z dodatkiem nanomateriałów w zakresie zbadanym w pracy, nie można zatem dokonać porównania uzyskanych wyników. Również badania DIC oraz przewodności termicznej próbek z dodatkiem nanomateriału nie pojawiają się w doniesieniach literaturowych.

5. Dyskusja wyników pod kątem zastosowania zapraw do naprawy i monitoringu

Uzyskane w części badawczej wyniki wskazują na wyraźny wpływ dodatku nanorurek węglowych na szereg właściwości zapraw cementowych. Wśród cech związanych z możliwością wykorzystania badanych zapraw jako materiału do napraw i monitoringu konstrukcji budowlanych najważniejszymi są: skurcz, wytrzymałość mechaniczna, przewodność elektryczna oraz cechy związane z odpornością korozyjną. Cechy te wykazały odmienną relację względem zastosowanej dawki nanorurek węglowych w zależności od badanej serii zapraw cementowych. W ogólnym ujęciu w próbkach o zwiększonej ilości cementu wpływ dodatku CNT był częściej korzystny i wykazywał lepsze korelacje pomiędzy badanymi cechami zarówno związanymi z możliwością wykorzystania zapraw do napraw i monitoringu konstrukcji jak i cechami podstawowymi.

- Konsystencja i urabialność zapraw z dodatkiem nanorurek węglowych pogarszały się pod wpływem dodatku nanomateriału uznano jednak, że w przypadku serii o normowych proporcjach składników możliwe jest dobranie składu w taki sposób, aby urabialność zapewnić, a w przypadku próbek serii o zwiększonej ilości cementu wpływ nanorurek węglowych był wyraźnie niwelowany przez zastosowaną modyfikację składu;
- Wpływ na odkształcenia skurczowe, które dla zastosowań naprawczych powinny być możliwie zredukowane był negatywny dla niemal wszystkich badanych zawartości nanorurek i obydwu serii próbek. Pozytywny lub niewielki wpływ uzyskano dla zapraw o niskiej zawartości nanorurek węglowych i dla wczesnego skurczu wysychania. Uzyskane wartości można uznać za dopuszczalne i nie wpływające nadmiernie na zastosowanie zapraw w naprawie konstrukcji;
- Wytrzymałość mechaniczna badanych zapraw z dodatkiem nanorurek węglowych była w najlepszym przypadku na takim samym poziomie jak próbek referencyjnych w odpowiadających seriach dla zapraw z dodatkiem niskiej dawki nanorurek węglowych, podczas gdy dla dużych dawek następowało znaczne obniżenie wytrzymałości zarówno na zginanie jak i na ściskanie. Wynik ten niekoniecznie stanowi o wykluczeniu dodatku nanorurek węglowych z użycia w zaprawach do napraw i monitoringu

konstrukcji. W przypadku zastosowania zapraw jako czujnika uszkodzeń, aktywowanego w momencie zerwania lub znacznego spadku przewodności elektrycznej, wytrzymałość mechaniczna zbliżona do czystej zaprawy może być cechą pozytywną, zwiększającą czułość takiego rodzaju sensora, którego zarysowanie i uszkodzenia nastąpi wcześniej niż ważniejszych warstw konstrukcyjnych na których jest umieszczony;

- Przewodność elektryczna okazała się silnie zależna od wilgotności próbek za wyjątkiem najwyższych zawartości nanorurek węglowych w każdej z serii, które jako jedyne utrzymały niską oraz możliwą do zmierzenia rezystancję w stanie suchym. Biorąc jednak pod uwagę fakt, iż w realnych warunkach pracy konstrukcje rzadko znajdują się w stanie zbliżonym do wysuszenia do stałej masy wynik ten niekoniecznie dyskwalifikuje zaprawy z niższą zawartością CNT do użycia w materiałach funkcjonalnych;
- Wśród cech związanych z transportem substancji w matrycy cementowej zbadano porowatość, nasiąkliwość oraz współczynnik absorpcji spowodowanej podciąganiem kapilarnym. Właściwości te w dużej mierze stanowią o odporności korozyjnej materiałów cementowych poprzez wpływ na głębokość i prędkość wnikania czynników korozyjnych. W przypadku porowatości istotny wpływ na działanie dodatku nanorurek węglowych miały proporcje składników użytych w badanych zaprawach. W serii o normowych proporcjach składników porowatość całkowita i średnica porów zwiększały się wraz ze wzrostem zawartości nanorurek węglowych. Równocześnie w próbkach serii 2C zaobserwowano pozytywny wpływ zarówno na zmniejszenie porowatości ogólnej jak i objętości mezoporów. W zaprawach serii 2C nasiąkliwość pozostała niemal niezmienna dla niskich zawartości, a współczynnik absorpcji spowodowanej podciąganiem kapilarnym był w tej serii niższy dla wszystkich próbek z CNT z wyjątkiem najwyższych dawek. Istotnym wnioskiem jest jednak fakt dużo wyższej wartości bezwzględnej współczynnika dla zapraw serii 2C w porównaniu do zapraw o normowym stosunku składników;
- W przypadku badania karbonatyzacji zaprawy serii o normowych proporcjach składników i dodatku nanorurek węglowych wykazały większy postęp frontu karbonatyzacji w odniesieniu do próbki referencyjnej podczas gdy w serii 2C zaprawy z 0,05wt.%, 0,2 wt.% i 0,5wt.% miały mniejszą średnią głębokość karbonatyzacji niż ich referencja. W przypadku korozji chlorkowej jedynie próbki o zawartości 0,5wt.% CNT w obydwu seriach wykazały dużo niższą wartość współczynnika migracji chlorków w porównaniu z próbkami referencyjnymi. Natomiast badania korozji biologicznej nie wykazały istotnych różnic pomiędzy badanymi zaprawami z dodatkiem nanorurek węglowych względem ich referencji. Wpływ nanorurek węglowych na odporność korozyjną w przedstawionych badaniach okazał się w najlepszym wypadku neutralny. Wpływy te były pośrednie i związane głównie z wpływem nanorurek węglowych na porowatość oraz przewodność zapraw.

Biorąc pod uwagę wszystkie zbadane cechy, dobór optymalnego składu zaprawy do zastosowań w naprawie i monitoringu konstrukcji musi stanowić konsensus pomiędzy wpływem dodatku nanorurek na cechy wytrzymałościowe, trwałość oraz przewodność elektryczną. W przypadku cech podstawowych zapraw cementowych takich jak skurcz, urabialność oraz wytrzymałość mechaniczna zdecydowaną przewagę miała w obydwu seriach próbek najmniejsza zawartość CNT 0,05wt.% jednak wykazały one niską przewodność elektryczną, która z kolei była najlepsza oraz najbardziej stabilna dla zawartości najwyższych, czyli 0,5wt.% dla serii o normowych proporcjach składników oraz 1,0wt.% dla serii 2C. Zastosowanie zapraw cementowych w charakterze czujnika odkształceń wymaga wysokiej przewodności elektrycznej, jednak wysoka wytrzymałość mechaniczna może nie być priorytetem jeśli projektowany sensor ma mieć za zadanie wczesne wykrywanie zarysowań.

Właściwości trwałościowe zapraw z wysokimi dawkami CNT nie były dostatecznie dobre, aby kwalifikować je do wykorzystania jako materiał do naprawy i ochrony konstrukcji. Możliwą optymalną dawką nanorurek węglowych mogłaby być zawartość 0,2wt.%. Zaprawy z takim poziomem dodatku wykazały przy wysokiej wilgotności dobrą przewodność, a wpływ na wytrzymałość, cechy podstawowe oraz odporność korozyjną był zwykle wypośrodkowany. Ponadto, w większości badań wpływ nanorurek węglowych na badaną cechę zmieniał się wyraźnie pomiędzy zawartościami 0,2wt.% oraz 0,5wt.%. Możliwe zatem, że optymalna dawka

zastosowanych nanorurek węglowych znajduje się pomiędzy tymi wartościami. W kwestii doboru składu zapraw, badane serie próbek wykazały istotne różnice w zachowaniu w zależności od stosunku piasek-cement. Próbkę serii 2C miały lepsze parametry reologiczne, wytrzymałość mechaniczną oraz mniejsze spadki przewodności elektrycznej spowodowane różnicami w wilgotności. Możliwe, że w dodanie większej ilości cementu wpłynęło pozytywnie nie tylko na poprawę płynności dzięki efektowi smarnemu, ale również wspomogło bardziej równomierną dyspersję nanorurek węglowych w matrycy cementowej. Istotnym minusem tego rozwiązania są jednak kwestie zastosowania większej wagi ilości nanorurek węglowych, aby spełnić wymagania ich dawki względem masy cementu oraz zastosowanie większej ilości cementu, co nie wpisuje się w trendy zrównoważonego budownictwa.

Podsumowując, jako optymalną kompozycję zaprawy cementowej przeznaczonej do naprawy i monitoringu konstrukcji budowlanych na podstawie przeprowadzonych i opisanych w pracy badań wskazać można zaprawę 2C CNT 0,2. Wybór ten stanowi kompromis pomiędzy przewodnością elektryczną oraz cechami wytrzymałościowymi i trwałościowymi. W świetle wyników badań uzyskanych w pracy możliwe jest, że dla badanych nanorurek węglowych optymalna zawartość dla przyjętych zastosowań znajduje się pomiędzy 0,2wt.% a 0,5wt.% wniosek ten wymaga jednak dalszych badań skupionych na optymalizacji składu zapraw z nanorurkami węglowymi.

6. Wnioski końcowe i dalsze kierunki badań

6.1. Podsumowanie

W pracy doktorskiej podjęto temat wpływu dodatku nanorurek węglowych na cechy zapraw cementowych ze szczególnym uwzględnieniem cech związanych z możliwością zastosowania ich jako materiałów do naprawy i monitoringu konstrukcji budowlanych. Zbadano dwie serie zapraw o różnej zawartości cementu i o pięciu różnych dawkach nanorurek węglowych: 0,05wt.%; 0,1wt.%; 0,2wt.%; 0,5wt.% oraz 1,0wt.%.

Cele pracy skupione były na określeniu i zrozumieniu wpływu dodatku nanorurek węglowych na właściwości zapraw cementowych ze szczególnym uwzględnieniem cech istotnych w kontekście użycia zapraw do naprawy i monitoringu konstrukcji budowlanych. Rozpoczynając pracę ustalono następujące cele badawcze:

1. Określenie wpływu dodatku nanorurek węglowych w różnych stężeniach na szereg wybranych cech fizycznych oraz mechanicznych zapraw cementowych.
2. Określenie wpływu nanorurek węglowych na wybrane cechy związane ze zwiększeniem trwałości zaprawy cementowej oraz zastosowania jej jako materiału naprawczego i ochronnego w tym odporność na czynniki korozyjne, nasiąkliwość, współczynnik podciągania kapilarnego.
3. Ustalenie możliwości pomiaru przewodności elektrycznej zaprawy z dodatkiem nanorurek węglowych w różnych warunkach wilgotnościowych oraz klasyfikacja mieszanek jako materiału do zastosowania w monitoringu konstrukcji.
4. Wybór optymalnego składu zapraw łączącego cechy związane z właściwościami ochronnymi oraz przewodnościami przy zachowaniu cech podstawowych.

Pierwszy z celów zrealizowano w pełni. Zaprezentowane badania pokazały wyraźny i istotny wpływ dodatku nanorurek węglowych na cechy mechaniczne oraz fizyczne zapraw cementowych. Począwszy od cech świeżej mieszanki w stanie plastycznym, jej konsystencję, urabialność, parametry reologiczne, zawartość powietrza oraz gęstość objętościową. Poprzez cechy zapraw związanych takie jak wytrzymałość na zginanie i ściskanie, nasiąkliwość, gęstość objętościową oraz wpływ dodatku CNT na skład mineralny oraz porowatość zapraw. Badania te wykazały w większości przypadków negatywny lub neutralny wpływ nanorurek węglowych na badane cechy.

Cel drugi, związany z trwałością zapraw do stosowania jako materiał naprawczy i ochronny został zrealizowany w pełni, jednak wnioski wyciągnięte z badań korozyjnych przemawiają za ich powtórzeniem przy użyciu innej metodologii oraz dłuższych czasów ekspozycji na środowisko korozyjne. Wpływ nanorurek węglowych na cechy związane z transportem substancji w matrycy oraz ich odpornością korozyjną okazał się częściowo pozytywny i pośredni, będący głównie następstwem ich wpływu na porowatość i rozkład porów w matrycy.

Badania związane z celem trzecim wykazały silną zależność przewodności elektrycznej zapraw od ich stanu wilgotnościowego. Jako zaprawy o najlepszej przewodności elektrycznej wskazano zaprawy o najwyższej dawce CNT w każdej z grup z uwagi na możliwość wykonania pomiaru w stanie suchym co nie było możliwe w zaprawach z niższą dawką nanomateriału.

Podsumowanie wyników związanych z celem czwartym wskazuje, że spośród badanych zapraw nie uzyskano jednej mieszanki, która spełniałaby wszystkie założone warunki związane z poprawą właściwości podstawowych, zwiększeniem odpornością korozyjną oraz wysoką przewodnością elektryczną. Najbliższą osiągnięcia wszystkich wymaganych cech była zaprawa 2C CNT 0,2.

Na podstawie uzyskanych wyników badawczych można stwierdzić, że sformułowana teza pracy – „Zaprawy cementowe z dodatkiem komercyjnie dostępnych nanorurek węglowych wykazują potencjał zastosowania jako materiały do napraw oraz monitoringu konstrukcji budowlanych” – znajduje uzasadnienie eksperymentalne. Badania wykazały, że nanorurki węglowe wpływają istotnie na szereg właściwości zapraw cementowych, z których kluczowe dla zastosowań praktycznych to przewodność elektryczna, odporność na działanie środowiska agresywnego, parametry mechaniczne oraz skurcz. Choć wpływ CNT był zależny od ich dawki i składu zaprawy, wykazano możliwość osiągnięcia korzystnych kombinacji cech istotnych zarówno dla funkcji ochronno-naprawczej, jak i monitorującej. Należy jednak podkreślić, że uzyskane rezultaty nie mają charakteru spektakularnego. Wyniki badań wskazują na bardzo złożony, nieliniowy wpływ ilości nanomateriału na właściwości zapraw oraz wysoką wrażliwość zaprawy na nawet niewielkie zmiany w składzie. Wydaje się, że kluczowe znaczenie dla poprawy wybranych parametrów ma zapewnienie właściwej dyspersji nanomateriału w matrycy oraz odpowiedni dobór domieszek chemicznych. W szczególności zaprawy z zawartością 0,2 wt.% CNT w składzie 2C uznano za optymalne – łączące dobrą przewodność elektryczną z akceptowalnymi właściwościami wytrzymałościowymi i odpornościowymi. Tym samym wyniki pracy potwierdzają potencjał zapraw cementowych z dodatkiem nanorurek węglowych jako materiałów funkcjonalnych, zdolnych do jednoczesnego spełnienia roli warstwy naprawczej i czujnika stanu technicznego konstrukcji, przy czym dalsze badania nad optymalizacją składu i techniką przygotowania mogą pozwolić na jeszcze pełniejsze wykorzystanie ich możliwości aplikacyjnych.

6.2. Wnioski

Szczegółowe wnioski w zakresie wykorzystania zapraw modyfikowanych nanorurkami przedstawiono w rozdziale 5, w odniesieniu do możliwości zastosowania zapraw do naprawy i monitoringu. Poniżej w sposób syntetyczny zestawiono główne wnioski w zakresie wpływu nanorurek na właściwości zapraw.:

- Wpływ dodatku nanorurek węglowych na cechy podstawowe zapraw cementowych był w większości przypadków negatywny lub neutralny, korzystny jedynie w niektórych przypadkach, oraz generalnie wzrastał wraz ze wzrostem zastosowanej dawki CNT. Dla niskich dawek częściej obserwowano wpływ neutralny lub nieznacznie pozytywny;
- Modyfikacja składu zaprawy cementowej poprzez dodanie większej ilości cementu pozwala na łatwiejsze wykonanie nanokompozytów cementowych oraz prowadzi do poprawy wpływu dodatku CNT na cechy zapraw cementowych. Zwiększanie ilości użytego cementu jest jednakże nienajlepszym rozwiązaniem z punktu widzenia ograniczania wpływu środowiskowego materiałów budowlanych;
- Wilgotność próbek miała bardzo duży wpływ na ich przewodność elektryczną. Stabilna przewodność elektryczna w stanie suchym zapewniona była jedynie dla wysokich dawek CNT. Dla niższych dawek wpływ wilgotności był przeważający. Wynik ten może być konsekwencją wytworzenia się zbyt małej ilości ścieżek przewodzących związanych z nanomateriałem w matrycy cementowej przy niskich dawkach CNT;
- Wpływ dodatku nanorurek węglowych na odporność korozyjną i trwałość badanych zapraw był niejednoznaczny. Uzyskane wyniki wymagają dalszych badań w innej metodologii i warunkach eksperymentalnych.

6.3. Dalsze kierunki badań

Dalsze badania związane z tematem nanokompozytów cementowych z dodatkiem nanorurek węglowych mogą być prowadzone w kierunku dalszej optymalizacji składu zapraw lub wejść w większą skalę elementów badawczych. Na podstawie wyników uzyskanych w pracy i znając wpływ dodatku nanorurek węglowych na szereg cech zapraw cementowych w prostszy sposób można podejść do problemu optymalizacji składu zapraw w zakresie uprzednio wskazanych zawartości CNT. Z uwagi na zaobserwowaną w badaniach istotną zmianę badanych cech pomiędzy zawartościami 0,2wt.% oraz 0,5wt.% CNT istotnym dla lepszego zrozumienia wpływu dawki nanorurek węglowych może być zbadanie zapraw o dawce nanomateriału pomiędzy wskazanymi

zawartościami i uchwycenie konkretnej dawki, przy której następuje zwiększenie wpływu CNT na właściwości zapraw cementowych. Innym sposobem optymalizacji może być zastosowanie innego rodzaju nanorurek węglowych. Możliwe jest, iż przemysłowo wytwarzany nanomateriał nie jest wystarczająco wysokiej jakości, aby pozytywnie wpływać na badane cechy zapraw cementowych. Zastosowanie czystszych nanorurek węglowych o innych parametrach może stanowić istotną różnicę, jednak będzie się wiązało z trudniejszym zastosowaniem praktycznym i przemysłowym opracowywanych materiałów z uwagi na koszty i skalowanie produkcji. Przewodność elektryczna opisywanych nanokompozytów cementowych powinna zostać zbadana również z uwagi na zmienne warunki temperatury jako uzupełnienie badania wpływu wilgotności. Ponadto, w celu praktycznego zastosowania opracowywanych materiałów konieczne jest opracowanie prostszej procedury pomiarowej, która nie będzie wymagała zatapiania elektrod w matrycy cementowej.

W celu wpisania zapraw z CNT w trend budownictwa ekologicznego kolejnym krokiem może być również zbadanie ich interakcji i łącznego wpływu z różnego rodzaju materiałami zamiennymi dla cementu oraz kruszywa w tym materiałami odpadowymi. Finalnym etapem badania nanokompozytów cementowych do napraw i monitoringu konstrukcji powinny być badania w większej skali, zbadanie interakcji zapraw z betonem w różnym wieku, w różnym stanie technicznym oraz interakcje warstw nanokompozytu nałożonych na pełnoskalowe elementy. Zbadanie kompozytów warstwowych stanowi naturalny kolejny krok w określeniu możliwości zastosowania nanokompozytów z dodatkiem nanorurek węglowych w połączeniu z istniejącą konstrukcją, otuliną elementu żelbetowego lub warstwą uszkodzonego betonu. Dodatkowe efekty związane z takim zastosowaniem takie jak przyczepność oraz interakcje między warstwowe stanowić będą uzupełnienie i poszerzenie przedstawionych w pracy badań i mogą w konsekwencji przyczynić się do stworzenia praktycznego rozwiązania dla zastosowania nanokompozytów cementowych w charakterze materiału do napraw i monitoringu konstrukcji.

Bibliografia

Normy

- N1 PN-EN 196-1:2016-07: Metody badania cementu – Część 1: Oznaczanie wytrzymałości.
- N2 PN-EN 1015-3:2000/A2:2007E: Metody badań zapraw do murów – Część 3: Określenie konsystencji świeżej zaprawy (za pomocą stolika rozplwyu).
- N3 PN-EN 413-2:2016-11: Cement murarski – Część 2: Metody badania.
- N4 PN-EN ISO 12570:2002/A2:2018-06: Ciepłno-wilgotnościowe właściwości materiałów i wyrobów budowlanych – Określanie wilgotności przez suszenie w podwyższonej temperaturze.
- N5 PN-EN 1015-18:2003: Metody badań zapraw do murów – Część 18: Określenie współczynnika absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym stwardniałej zaprawy.
- N6 PN-EN 12390-18:2021: Badania betonu – Część 18: Oznaczanie współczynnika migracji chlorków.
- N7 ASTM C1202-22: Standard test method for electrical indication of concrete's ability to resist chloride penetration.

Literatura

- [1] R.P. Feynman, Plenty of Room at the Bottom, in: American Physical Society, Pasadena, 1959.
- [2] N. TANIGUCHI, On the Basic Concept of "Nano-Technology," Proc Intl Conf Prod Eng Tokyo Part II 1974 (1974). <https://cir.nii.ac.jp/crid/1572261550373135488> (accessed June 13, 2025).
- [3] K.E. Drexler, Nanosystems: molecular machinery, manufacturing, and computation, Wiley, New York, 1992.
- [4] M. Sharon, History of Nanotechnology: From Prehistoric to Modern Times, John Wiley & Sons, 2019.
- [5] K.E. Drexler, Engines of Creation, Anchor Press/Doubleday, 1986.
- [6] S. Bayda, M. Adeel, T. Tuccinardi, M. Cordani, F. Rizzolio, The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical–Physical Applications to Nanomedicine, *Molecules* 25 (2019) 112. <https://doi.org/10.3390/molecules25010112>.
- [7] W. Zhu, P.J.M. Bartos, A. Porro, Application of nanotechnology in construction: Summary of a state-of-the-art report, *Mater. Struct.* 37 (2004) 649–658. <https://doi.org/10.1007/BF02483294>.
- [8] New European Bauhaus: beautiful, sustainable, together. - European Union, (n.d.). https://new-european-bauhaus.europa.eu/index_en (accessed May 26, 2025).
- [9] Cel 12: Zapewnić wzorce zrównoważonej konsumpcji i produkcji, (n.d.). <https://www.un.org/pl/cel12> (accessed May 26, 2025).
- [10] The European University on Responsible Consumption and Production, EURECA-PRO (n.d.). <https://www.eurecapro.eu/> (accessed May 26, 2025).
- [11] S. Chuah, Z. Pan, J.G. Sanjayan, C.M. Wang, W.H. Duan, Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide, *Constr. Build. Mater.* 73 (2014) 113–124. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.040>.
- [12] T.Y. Poh, N.A.B.M. Ali, M. Mac Aogáin, M.H. Kathawala, M.I. Setyawati, K.W. Ng, S.H. Chotirmall, Inhaled nanomaterials and the respiratory microbiome: clinical, immunological and toxicological perspectives, *Part. Fibre Toxicol.* 15 (2018) 46. <https://doi.org/10.1186/s12989-018-0282-0>.
- [13] Nanotechnology in eco-efficient construction: materials, processes and applications, 2nd ed, Elsevier - Woodhead publishing, Duxford, 2019.
- [14] A. Lamy-Mendes, A.D.R. Pontinha, P. Alves, P. Santos, L. Durães, Progress in silica aerogel-containing materials for buildings' thermal insulation, *Constr. Build. Mater.* 286 (2021) 122815. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122815>.
- [15] W. Jones, A. Gibb, C. Goodier, P. Bust, M. Song, J. Jin, Nanomaterials in construction – what is being used, and where?, *Proc. Inst. Civ. Eng. - Constr. Mater.* 172 (2019) 49–62. <https://doi.org/10.1680/jcoma.16.00011>.
- [16] M.R. Alam, M. Safiuddin, C.M. Collins, K. Hossain, C. Bazan, Innovative use of nanomaterials for improving performance of asphalt binder and asphaltic concrete: a state-of-the-art review, *Int. J. Pavement Eng.* 25 (2024) 2370567. <https://doi.org/10.1080/10298436.2024.2370567>.
- [17] B.B. Jindal, R. Sharma, The effect of nanomaterials on properties of geopolymers derived from industrial by-products: A state-of-the-art review, *Constr. Build. Mater.* 252 (2020) 119028. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119028>.
- [18] R.M. Ashwini, M. Potharaju, V. Srinivas, S. Kanaka Durga, G.V. Rathnamala, A. Paudel, Compressive and Flexural Strength of Concrete with Different Nanomaterials: A Critical Review, *J. Nanomater.* 2023 (2023) 1–15. <https://doi.org/10.1155/2023/1004597>.
- [19] H. Song, X. Li, An Overview on the Rheology, Mechanical Properties, Durability, 3D Printing, and Microstructural Performance of Nanomaterials in Cementitious Composites, *Materials* 14 (2021) 2950. <https://doi.org/10.3390/ma14112950>.

- [20] M. Tabish, M.M. Zaheer, A. Baqi, Effect of nano-silica on mechanical, microstructural and durability properties of cement-based materials: A review, *J. Build. Eng.* 65 (2023) 105676. <https://doi.org/10.1016/j.jobte.2022.105676>.
- [21] J. Szymanowski, Ł. Sadowski, Functional and adhesive properties of cement-based overlays modified with amorphous silica nanospheres, *J. Adhes.* 96 (2020) 207–228. <https://doi.org/10.1080/00218464.2019.1663412>.
- [22] D. Pavan Kumar, S. Amit, M. Sri Rama Chand, Influence of various nano-size materials on fresh and hardened state of fast setting high early strength concrete [FSHESC]: A state-of-the-art review, *Constr. Build. Mater.* 277 (2021) 122299. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122299>.
- [23] H. Shokravi, S.E. Mohammadyan-Yasouj, S.S.R. Koloor, M. Petrů, M. Heidarrezaei, Effect of Alumina Additives on Mechanical and Fresh Properties of Self-Compacting Concrete: A Review, *Processes* 9 (2021) 554. <https://doi.org/10.3390/pr9030554>.
- [24] Jegatheeswaran Dhanapal, Sridevi Saravanan, Sridhar Jayaprakash, Vivek Sivakumar, Senthil Kumar Muniasamy, Vivek Deivasigamani, Balaji Shanmugam, V. Sampathkumar, Eco-Friendly Concrete Solutions: The Role of Titanium Dioxide Nanoparticles in Enhancing Durability and Reducing Environmental Pollutants - A Review, *J. Environ. Nanotechnol.* 13 (2024) 332–344. <https://doi.org/10.13074/jent.2024.09.243894>.
- [25] I. Kłapiszewska, P. Latos, A. Parus, S. Balicki, P. Lodowski, K.A. Wilk, T. Jesionowski, A. Chrobok, Ł. Kłapiszewski, A. Ślosarczyk, New insights into sustainable cementitious composites doped with a hybrid system based on zinc oxide and a designable deep eutectic solvent, *J. Mater. Res. Technol.* 27 (2023) 542–563. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.09.282>.
- [26] G. Bunea, S.-M. Alexa-Stratulat, P. Mihai, I.-O. Toma, Use of Clay and Titanium Dioxide Nanoparticles in Mortar and Concrete—A State-of-the-Art Analysis, *Coatings* 13 (2023) 506. <https://doi.org/10.3390/coatings13030506>.
- [27] C. Liu, X. He, X. Deng, Y. Wu, Z. Zheng, J. Liu, D. Hui, Application of nanomaterials in ultra-high performance concrete: A review, *Nanotechnol. Rev.* 9 (2020) 1427–1444. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0107>.
- [28] P. Thissen, A. Bogner, F. Dehn, Surface treatments on concrete: an overview on organic, inorganic and nano-based coatings and an outlook about surface modification by rare-earth oxides, *RSC Sustain.* 2 (2024) 2092–2124. <https://doi.org/10.1039/D3SU00482A>.
- [29] T. Tański, M. Zaborowska, P. Jarka, A. Woźniak, Hydrophilic ZnO thin films doped with ytterbium and europium oxide, *Sci. Rep.* 12 (2022) 11329. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-14899-z>.
- [30] M.T. Ferreira, E. Soldado, G. Borsoi, M.P. Mendes, I. Flores-Colen, Nanomaterials Applied in the Construction Sector: Environmental, Human Health, and Economic Indicators, *Appl. Sci.* 13 (2023) 12896. <https://doi.org/10.3390/app132312896>.
- [31] M. Remzova, R. Zouzelka, T. Brzicova, K. Vrbova, D. Pinkas, P. Rössner, J. Topinka, J. Rathousky, Toxicity of TiO₂, ZnO, and SiO₂ Nanoparticles in Human Lung Cells: Safe-by-Design Development of Construction Materials, *Nanomaterials* 9 (2019) 968. <https://doi.org/10.3390/nano9070968>.
- [32] N.B. Singh, M. Bilal, M.S. Kirgiz, T.A. Nguyen, R. Susai, M. Sheikholeslami, E. Abohamzeh, Toxicity Risks of Nanomaterials Used in the Building Construction Materials, *Curr. Nanotoxicity Prev.* 1 (2021) 26–43. <https://doi.org/10.2174/2665980801999200902142658>.
- [33] J. Wang, L. Schlagenhauf, A. Setyan, Transformation of the released asbestos, carbon fibers and carbon nanotubes from composite materials and the changes of their potential health impacts, *J. Nanobiotechnology* 15 (2017) 15. <https://doi.org/10.1186/s12951-017-0248-7>.
- [34] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C₆₀: Buckminsterfullerene, *Nature* 318 (1985) 162–163. <https://doi.org/10.1038/318162a0>.

- [35] G. Speranza, Carbon Nanomaterials: Synthesis, Functionalization and Sensing Applications, *Nanomaterials* 11 (2021) 967. <https://doi.org/10.3390/nano11040967>.
- [36] L.S. Porto, D.N. Silva, A.E.F. De Oliveira, A.C. Pereira, K.B. Borges, Carbon nanomaterials: synthesis and applications to development of electrochemical sensors in determination of drugs and compounds of clinical interest, *Rev. Anal. Chem.* 38 (2020). <https://doi.org/10.1515/revac-2019-0017>.
- [37] M. Mojica, J.A. Alonso, F. Méndez, Synthesis of fullerenes: SYNTHESIS OF FULLERENES, *J. Phys. Org. Chem.* 26 (2013) 526–539. <https://doi.org/10.1002/poc.3121>.
- [38] A. Ramazani, M.A. Moghaddasi, A. Mashhadi Malekzadeh, S. Rezayati, Y. Hanifehpour, S.W. Joo, Industrial oriented approach on fullerene preparation methods, *Inorg. Chem. Commun.* 125 (2021) 108442. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108442>.
- [39] A.V. Baskar, M.R. Benzigar, S.N. Talapaneni, G. Singh, A.S. Karakoti, J. Yi, A.H. Al-Muhtaseb, K. Ariga, P.M. Ajayan, A. Vinu, Self-Assembled Fullerene Nanostructures: Synthesis and Applications, *Adv. Funct. Mater.* 32 (2022) 2106924. <https://doi.org/10.1002/adfm.202106924>.
- [40] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (1991) 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>.
- [41] G.M. Kim, I.W. Nam, B. Yang, H.N. Yoon, H.K. Lee, S. Park, Carbon nanotube (CNT) incorporated cementitious composites for functional construction materials: The state of the art, *Compos. Struct.* 227 (2019) 111244. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.111244>.
- [42] K.M. Liew, M.F. Kai, L.W. Zhang, Carbon nanotube reinforced cementitious composites: An overview, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 91 (2016) 301–323. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.10.020>.
- [43] G. Rahman, Z. Najaf, A. Mehmood, S. Bilal, A. Shah, S. Mian, G. Ali, An Overview of the Recent Progress in the Synthesis and Applications of Carbon Nanotubes, *C* 5 (2019) 3. <https://doi.org/10.3390/c5010003>.
- [44] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes, PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., 1998. <https://doi.org/10.1142/p080>.
- [45] A. Eatemadi, H. Daraee, H. Karimkhanloo, M. Kouhi, N. Zarghami, A. Akbarzadeh, M. Abasi, Y. Hanifehpour, S.W. Joo, Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 393. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-393>.
- [46] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tománek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes, *Science* 273 (1996) 483–487. <https://doi.org/10.1126/science.273.5274.483>.
- [47] Q. Zhang, J.-Q. Huang, W.-Z. Qian, Y.-Y. Zhang, F. Wei, The Road for Nanomaterials Industry: A Review of Carbon Nanotube Production, Post-Treatment, and Bulk Applications for Composites and Energy Storage, *Small* 9 (2013) 1237–1265. <https://doi.org/10.1002/smll.201203252>.
- [48] O. Zaytseva, G. Neumann, Carbon nanomaterials: production, impact on plant development, agricultural and environmental applications, *Chem. Biol. Technol. Agric.* 3 (2016) 17. <https://doi.org/10.1186/s40538-016-0070-8>.
- [49] M. Vir Singh, A. Kumar Tiwari, R. Gupta, Catalytic Chemical Vapor Deposition Methodology for Carbon Nanotubes Synthesis, *ChemistrySelect* 8 (2023) e202204715. <https://doi.org/10.1002/slct.202204715>.
- [50] E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber, Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes, *Science* 277 (1997) 1971–1975. <https://doi.org/10.1126/science.277.5334.1971>.

- [51] M.S. Konsta-Gdoutos, Z.S. Metaxa, S.P. Shah, Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement nanocomposites, *Cem. Concr. Compos.* 32 (2010) 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.10.007>.
- [52] L.Y. Chan, B. Andrawes, Finite element analysis of carbon nanotube/cement composite with degraded bond strength, *Comput. Mater. Sci.* 47 (2010) 994–1004. <https://doi.org/10.1016/j.com-matsci.2009.11.035>.
- [53] B. Han, S. Sun, S. Ding, L. Zhang, X. Yu, J. Ou, Review of nanocarbon-engineered multifunctional cementitious composites, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 70 (2015) 69–81. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.12.002>.
- [54] L. Kumari, T. Zhang, G.H. Du, W.Z. Li, Q.W. Wang, A. Datye, K.H. Wu, Synthesis, microstructure and electrical conductivity of carbon nanotube–alumina nanocomposites, *Ceram. Int.* 35 (2009) 1775–1781. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.10.005>.
- [55] T. Maeda, C. Horie, Phonon modes in single-wall nanotubes with a small diameter, *Phys. B Condens. Matter* 263–264 (1999) 479–481. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(98\)01415-X](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(98)01415-X).
- [56] S.P. Hepplestone, A.M. Ciavarella, C. Janke, G.P. Srivastava, Size and temperature dependence of the specific heat capacity of carbon nanotubes, *Surf. Sci.* 600 (2006) 3633–3636. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.12.070>.
- [57] M. Grujicic, G. Cao, B. Gersten, Atomic-scale computations of the lattice contribution to thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes, *Mater. Sci. Eng. B* 107 (2004) 204–216. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.11.012>.
- [58] M.A. Stroschio, M. Dutta, D. Kahn, K.W. Kim, Continuum model of optical phonons in a nanotube, *Superlattices Microstruct.* 29 (2001) 405–409. <https://doi.org/10.1006/spmi.2001.0980>.
- [59] V. Kohlschütter, Über den Graphitischen Kohlenstoff, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* 105 (1919) 35–68. <https://doi.org/10.1002/zaac.19181050104>.
- [60] H.P. Boehm, R. Setton, E. Stumpp, Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds (IUPAC Recommendations 1994), *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 1893–1901. <https://doi.org/10.1351/pac199466091893>.
- [61] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* 306 (2004) 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- [62] Y. Lin, H. Du, Graphene reinforced cement composites: A review, *Constr. Build. Mater.* 265 (2020) 120312. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120312>.
- [63] E. Shamsaei, F.B. de Souza, X. Yao, E. Benhelal, A. Akbari, W. Duan, Graphene-based nanosheets for stronger and more durable concrete: A review, *Constr. Build. Mater.* 183 (2018) 642–660. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.201>.
- [64] S.S. Shams, R. Zhang, J. Zhu, Graphene synthesis: a Review, *Mater. Sci.-Pol.* 33 (2015) 566–578. <https://doi.org/10.1515/msp-2015-0079>.
- [65] V.B. Mbayachi, E. Ndayiragije, T. Sammani, S. Taj, E.R. Mbuta, A.U. Khan, Graphene synthesis, characterization and its applications: A review, *Results Chem.* 3 (2021) 100163. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100163>.
- [66] D.X. Luong, K.V. Bets, W.A. Algozeeb, M.G. Stanford, C. Kittrell, W. Chen, R.V. Salvatierra, M. Ren, E.A. McHugh, P.A. Advincula, Z. Wang, M. Bhatt, H. Guo, V. Mancevski, R. Shahsavari, B.I. Yakobson, J.M. Tour, Gram-scale bottom-up flash graphene synthesis, *Nature* 577 (2020) 647–651. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-1938-0>.

- [67] M. Krystek, D. Pakulski, V. Patroniak, M. Górski, L. Szojda, A. Ciesielski, P. Samorì, High-Performance Graphene-Based Cementitious Composites, *Adv. Sci.* 6 (2019) 1801195. <https://doi.org/10.1002/advs.201801195>.
- [68] A. Jiříčková, O. Jankovský, Z. Sofer, D. Sedmidubský, Synthesis and Applications of Graphene Oxide, *Materials* 15 (2022) 920. <https://doi.org/10.3390/ma15030920>.
- [69] S. Pei, Q. Wei, K. Huang, H.-M. Cheng, W. Ren, Green synthesis of graphene oxide by seconds time-scale water electrolytic oxidation, *Nat. Commun.* 9 (2018) 145. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02479-z>.
- [70] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Commun.* 146 (2008) 351–355. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024>.
- [71] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene, *Nano Lett.* 8 (2008) 902–907. <https://doi.org/10.1021/nl0731872>.
- [72] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science* 321 (2008) 385–388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>.
- [73] M. Krystek, M. Górski, L. Szojda, A. Ciesielski, D. Pakulski, V. Patroniak, P. Samorì, Sposób wytwarzania kompozytu cementowego z dodatkiem grafenu, 236 974, 2020.
- [74] M. Safuta, A. Ciesielski, P. Samorì, Controlling the Formation of Electroactive Graphene-Based Cementitious Composites: Towards Structural Health Monitoring of Civil Structures, *Chem. – Eur. J.* 29 (2023) e202301816. <https://doi.org/10.1002/chem.202301816>.
- [75] J.C. Ruiz-Cornejo, D. Sebastián, M.J. Lázaro, Synthesis and applications of carbon nanofibers: a review, *Rev. Chem. Eng.* 36 (2020) 493–511. <https://doi.org/10.1515/revce-2018-0021>.
- [76] D. Yadav, F. Amini, A. Ehrmann, Recent advances in carbon nanofibers and their applications – A review, *Eur. Polym. J.* 138 (2020) 109963. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109963>.
- [77] Z. Wang, S. Wu, J. Wang, A. Yu, G. Wei, Carbon Nanofiber-Based Functional Nanomaterials for Sensor Applications, *Nanomaterials* 9 (2019) 1045. <https://doi.org/10.3390/nano9071045>.
- [78] A. Mohamed, Synthesis, Characterization, and Applications Carbon Nanofibers, in: *Carbon-Based Nanofillers Their Rubber Nanocomposites*, Elsevier, 2019: pp. 243–257. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813248-7.00008-0>.
- [79] M. Zaborowska, T. Tański, W. Matysiak, P. Skóra, Investigation of the influence of Eu, Yb, and Eu:Yb codoping on ZnO highly-crystalline nanofibers prepared by electrospinning method, *Mater. Res. Bull.* 168 (2023) 112461. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112461>.
- [80] T. Tański, W. Smok, W. Matysiak, Characterization of morphology and optical properties of SnO₂ nanowires prepared by electrospinning, *Bull. Pol. Acad. Sci. Tech. Sci.* (2021) 137507–137507. <https://doi.org/10.24425/bpasts.2021.137507>.
- [81] L. Feng, N. Xie, J. Zhong, Carbon Nanofibers and Their Composites: A Review of Synthesizing, Properties and Applications, *Materials* 7 (2014) 3919–3945. <https://doi.org/10.3390/ma7053919>.
- [82] M. Bystrzejewski, A. Huczko, H. Lange, T. Gemming, B. Büchner, M.H. Rummeli, Dispersion and diameter separation of multi-wall carbon nanotubes in aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 345 (2010) 138–142. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.01.081>.
- [83] S. Bai, L. Jiang, N. Xu, M. Jin, S. Jiang, 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. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.176>.
- [84] S.J. Chen, W. Wang, K. Sagoe-Crentsil, F. Collins, X.L. Zhao, M. Majumder, W.H. Duan, Distribution of carbon nanotubes in fresh ordinary Portland cement pastes: understanding from a two-phase perspective, *RSC Adv.* 6 (2016) 5745–5753. <https://doi.org/10.1039/C5RA13511G>.

- [85] S. Chuah, W. Li, S.J. Chen, J.G. Sanjayan, W.H. Duan, Investigation on dispersion of graphene oxide in cement composite using different surfactant treatments, *Constr. Build. Mater.* 161 (2018) 519–527. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.154>.
- [86] P. De Almeida Carísio, Y.G. Dos Santos Mendonça, C.F.T. Soares, O.A.M. Reales, E. De Moraes Rego Fairbairn, R.D.T. Filho, Dispersion of Carbon Nanotubes with Different Types of Superplasticizer as a Dispersing Agent for Self-Sensing Cementitious Materials, *Appl. Sci.* 11 (2021) 8452. <https://doi.org/10.3390/app11188452>.
- [87] H. Du, S.D. Pang, Dispersion and stability of graphene nanoplatelet in water and its influence on cement composites, *Constr. Build. Mater.* 167 (2018) 403–413. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.046>.
- [88] Y. Gao, H.W. Jing, S.J. Chen, M.R. Du, W.Q. Chen, W.H. Duan, Influence of ultrasonication on the dispersion and enhancing effect of graphene oxide–carbon nanotube hybrid nanoreinforcement in cementitious composite, *Compos. Part B Eng.* 164 (2019) 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.11.066>.
- [89] V.J. García, C.O. Márquez, A.R. Zúñiga-Suárez, B.C. Zúñiga-Torres, P.J. Ríos-González, Mechanical and electrical properties of MWCNTs - high early strength cement - mortars composite: Dispersion of CNTs and effect of chemical admixtures, *An. Acad. Bras. Ciênc.* 93 (2021) e20200924. <https://doi.org/10.1590/0001-3765202120200924>.
- [90] A. Gkaravela, I. Vareli, D.G. Bekas, N.-M. Barkoula, A.S. Paipetis, The Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Tool for the In-Situ Monitoring and Characterization of Carbon Nanotube Aqueous Dispersions, *Nanomaterials* 12 (2022) 4427. <https://doi.org/10.3390/nano12244427>.
- [91] T. Jannat, Y. Huang, Z. Zhou, D. Zhang, Influences of CNT Dispersion Methods, W/C Ratios, and Concrete Constituents on Piezoelectric Properties of CNT-Modified Smart Cementitious Materials, *Sensors* 23 (2023) 2602. <https://doi.org/10.3390/s23052602>.
- [92] Z. Jiang, O. Sevim, O.E. Ozbulut, Mechanical properties of graphene nanoplatelets-reinforced concrete prepared with different dispersion techniques, *Constr. Build. Mater.* 303 (2021) 124472. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124472>.
- [93] G.M. Kim, I.W. Nam, H.N. Yoon, H.K. Lee, Effect of superplasticizer type and siliceous materials on the dispersion of carbon nanotube in cementitious composites, *Compos. Struct.* 185 (2018) 264–272. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.11.011>.
- [94] A. Kolanowska, A.W. Kuziel, A.P. Herman, R.G. Jędrusiak, T. Giżewski, S. Boncel, Electroconductive textile coatings from pastes based on individualized multi-wall carbon nanotubes – Synergy of surfactant and nanotube aspect ratio, *Prog. Org. Coat.* 130 (2019) 260–269. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.01.042>.
- [95] M.S. Konsta-Gdoutos, Z.S. Metaxa, S.P. Shah, Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1052–1059. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.02.015>.
- [96] J. Lin, E. Shamsaei, F. Basquiroto De Souza, K. Sagoe-Crentsil, W.H. Duan, Dispersion of graphene oxide–silica nanohybrids in alkaline environment for improving ordinary Portland cement composites, *Cem. Concr. Compos.* 106 (2020) 103488. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103488>.
- [97] C. Liu, X. Huang, Y.-Y. Wu, X. Deng, Z. Zheng, Z. Xu, D. Hui, Advance on the dispersion treatment of graphene oxide and the graphene oxide modified cement-based materials, *Nanotechnol. Rev.* 10 (2021) 34–49. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2021-0003>.
- [98] Z. Lu, A. Hanif, G. Sun, R. Liang, P. Parthasarathy, Z. Li, Highly dispersed graphene oxide electrodeposited carbon fiber reinforced cement-based materials with enhanced mechanical properties, *Cem. Concr. Compos.* 87 (2018) 220–228. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.01.006>.

- [99] J. Luo, Z. Duan, H. Li, The influence of surfactants on the processing of multi-walled carbon nanotubes in reinforced cement matrix composites, *Phys. Status Solidi A* 206 (2009) 2783–2790. <https://doi.org/10.1002/pssa.200824310>.
- [100] A. MacLeod, A. MacLeod, Carbon nanotube dispersion using Portland cement-compatible surfactants, (n.d.).
- [101] M. Mardani, S. Hossein Hosseini Lavassani, M. Adresi, A. Rashidi, Piezoresistivity and mechanical properties of self-sensing CNT cementitious nanocomposites: Optimizing the effects of CNT dispersion and surfactants, *Constr. Build. Mater.* 349 (2022) 128127. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128127>.
- [102] O. Mendoza, G. Sierra, J.I. Tobón, Influence of super plasticizer and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on the stability of functionalized multi-walled carbon nanotubes dispersions for cement composites applications, *Constr. Build. Mater.* 47 (2013) 771–778. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.100>.
- [103] Z.S. Metaxa, Polycarboxylate Based Superplasticizers as Dispersant Agents for Exfoliated Graphene Nanoplatelets Reinforcing Cement Based Materials, *J. Eng. Sci. Technol. Rev.* 8 (2015) 1–5. <https://doi.org/10.25103/jestr.085.01>.
- [104] M. Poorsargol, M. Alimohammadian, B. Sohrabi, M. Dehestani, Dispersion of graphene using surfactant mixtures: Experimental and molecular dynamics simulation studies, *Appl. Surf. Sci.* 464 (2019) 440–450. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.042>.
- [105] R. Rastogi, R. Kaushal, S.K. Tripathi, A.L. Sharma, I. Kaur, L.M. Bharadwaj, Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants, *J. Colloid Interface Sci.* 328 (2008) 421–428. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.015>.
- [106] J. Rausch, R.-C. Zhuang, E. Mäder, Surfactant assisted dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aqueous media, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 41 (2010) 1038–1046. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.03.007>.
- [107] H. Shao, B. Chen, B. Li, S. Tang, Z. Li, Influence of dispersants on the properties of CNTs reinforced cement-based materials, *Constr. Build. Mater.* 131 (2017) 186–194. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.053>.
- [108] L. Silvestro, A. Ruviano, G. Lima, P. De Matos, A.R.G. De Azevedo, S.N. Monteiro, P. Gleize, Influence of Ultrasonication of Functionalized Carbon Nanotubes on the Rheology, Hydration, and Compressive Strength of Portland Cement Pastes, *Materials* 14 (2021) 5248. <https://doi.org/10.3390/ma14185248>.
- [109] A. Sobolkina, V. Mechtcherine, V. Khavrus, D. Maier, M. Mende, M. Ritschel, A. Leonhardt, Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 1104–1113. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.07.008>.
- [110] F. Torabian Isfahani, W. Li, E. Redaelli, Dispersion of multi-walled carbon nanotubes and its effects on the properties of cement composites, *Cem. Concr. Compos.* 74 (2016) 154–163. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.09.007>.
- [111] S. Wang, C. Lin, S. Li, M. Chen, Y. Lu, Effect of CNFs on the mechanical properties and microstructure of early strength seawater sea-sand engineered cementitious composites, *Constr. Build. Mater.* 307 (2021) 124961. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124961>.
- [112] L. Zhao, S. Zhu, H. Wu, X. Zhang, Q. Tao, L. Song, Y. Song, X. Guo, Deep research about the mechanisms of graphene oxide (GO) aggregation in alkaline cement pore solution, *Constr. Build. Mater.* 247 (2020) 118446. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118446>.
- [113] B. Zou, S.J. Chen, A.H. Korayem, F. Collins, C.M. Wang, W.H. Duan, Effect of ultrasonication energy on engineering properties of carbon nanotube reinforced cement pastes, *Carbon* 85 (2015) 212–220. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.12.094>.

- [114] S. Ding, Y. Xiang, Y.-Q. Ni, V.K. Thakur, X. Wang, B. Han, J. Ou, In-situ synthesizing carbon nanotubes on cement to develop self-sensing cementitious composites for smart high-speed rail infrastructures, *Nano Today* 43 (2022) 101438. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2022.101438>.
- [115] M. Zhan, G. Pan, F. Zhou, R. Mi, S.P. Shah, In situ-grown carbon nanotubes enhanced cement-based materials with multifunctionality, *Cem. Concr. Compos.* 108 (2020) 103518. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103518>.
- [116] A. MacLeod, F.G. Collins, W.H. Duan, Carbon nanotube dispersion using Portland cement-compatible surfactants, in: *Carbon Nanotube Dispers. Using Portland Cem.-Compat. Surfactants*, Melbourne, 2012.
- [117] A. D'Alessandro, M. Tiecco, A. Meoni, F. Ubertini, Improved strain sensing properties of cement-based sensors through enhanced carbon nanotube dispersion, *Cem. Concr. Compos.* 115 (2021) 103842. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103842>.
- [118] T.C. De Souza, G. Pinto, V.S. Cruz, M. Moura, L.O. Ladeira, J.M. Calixto, Evaluation of the rheological behavior, hydration process, and mechanical strength of Portland cement pastes produced with carbon nanotubes synthesized directly on clinker, *Constr. Build. Mater.* 248 (2020) 118686. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118686>.
- [119] A.J.N. MacLeod, A. Fehervari, W.P. Gates, E.O. Garcez, L.P. Aldridge, F. Collins, Enhancing fresh properties and strength of concrete with a pre-dispersed carbon nanotube liquid admixture, *Constr. Build. Mater.* 247 (2020) 118524. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118524>.
- [120] O.A. Mendoza Reales, Y.P. Arias Jaramillo, J.C. Ochoa Botero, C.A. Delgado, J.H. Quintero, R.D. Toledo Filho, Influence of MWCNT/surfactant dispersions on the rheology of Portland cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 107 (2018) 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.02.020>.
- [121] A. Kostrzanowska-Siedlarz, Statistical methods for determining rheological parameters of mortars modified with multi-walled carbon nanotubes, *Constr. Build. Mater.* 253 (2020) 119213. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119213>.
- [122] H. Li, S. Ding, L. Zhang, J. Ouyang, B. Han, Rheological behaviors of cement pastes with multi-layer graphene, *Constr. Build. Mater.* 269 (2021) 121327. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121327>.
- [123] S. Jiang, B. Shan, J. Ouyang, W. Zhang, X. Yu, P. Li, B. Han, Rheological properties of cementitious composites with nano/fiber fillers, *Constr. Build. Mater.* 158 (2018) 786–800. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.072>.
- [124] C. Liao, B. Lin, M. Li, G. Dai, S. Hu, Synergistic effects of graphene oxide and fly ash on rheology, mechanical properties, and microstructure of highly-flowable cementitious grouts, *J. Build. Eng.* 87 (2024) 109038. <https://doi.org/10.1016/j.job.2024.109038>.
- [125] J.D.S. Andrade Neto, T.A. Santos, S.D.A. Pinto, C.M.R. Dias, D.V. Ribeiro, Effect of the combined use of carbon nanotubes (CNT) and metakaolin on the properties of cementitious matrices, *Constr. Build. Mater.* 271 (2021) 121903. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121903>.
- [126] G. Skripkiunas, E. Karpova, J. Bendoraitiene, I. Barauskas, Rheological Properties and Flow Behaviour of Cement-Based Materials Modified by Carbon Nanotubes and Plasticising Admixtures, *Fluids* 5 (2020) 169. <https://doi.org/10.3390/fluids5040169>.
- [127] Z. Long, Y. Chen, W. Yin, X. Wu, Y. Wang, The Effects of Graphene Oxide-Silica Nano-Hybrid Materials on the Rheological Properties, Mechanical Properties, and Microstructure of Cement-Based Materials, (2022).
- [128] K. Vallurupalli, W. Meng, J. Liu, K.H. Khayat, Effect of graphene oxide on rheology, hydration and strength development of cement paste, *Constr. Build. Mater.* 265 (2020) 120311. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120311>.

- [129] C. Bhojaraju, S.S. Mousavi, V. Brial, M. DiMare, C.M. Ouellet-Plamondon, Fresh and hardened properties of GGBS-contained cementitious composites using graphene and graphene oxide, *Constr. Build. Mater.* 300 (2021) 123902. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123902>.
- [130] J. Deja, M. Gawlicki, Z.B. Kohutek, Ł. Kotwica, A. Łagosz, R. Mróz, W. Pichór, eds., *Beton: technologie i metody badań: praca zbiorowa*, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków, 2020.
- [131] Y. Liu, T. Shi, Y. Zhao, Y. Gu, Z. Zhao, J. Chen, B. Zheng, S. Shi, Autogenous Shrinkage and Crack Resistance of Carbon Nanotubes Reinforced Cement-Based Materials, *Int. J. Concr. Struct. Mater.* 14 (2020) 43. <https://doi.org/10.1186/s40069-020-00421-0>.
- [132] K.M. Arslan, M.E. Karagüler, Shrinkage cracking and mechanical properties of cementitious composites produced with multiwall carbon nano tubes and different types of polypropylene fibres, *Constr. Build. Mater.* 420 (2024) 135599. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.135599>.
- [133] Y. Miao, Y. Zhang, B. Li, L. Chai, G. Ma, Effect of Graphene Oxide on Chemical Shrinkage Behavior of Cement-Based Composite Paste, *KSCE J. Civ. Eng.* 26 (2022) 1858–1879. <https://doi.org/10.1007/s12205-021-1013-x>.
- [134] Y. Xu, THE ROLE OF GRAPHENE OXIDE ON THE HYDRATION PROCESS AND CHEMICAL SHRINKAGE OF CEMENT COMPOSITES, *Ceram. - Silik.* (2020) 310–319. <https://doi.org/10.13168/cs.2020.0020>.
- [135] H. Pei, S. Zhang, L. Bai, D. Hou, Q. Yang, L. Borana, Early-age shrinkage strain measurements of the graphene oxide modified magnesium potassium phosphate cement, *Measurement* 139 (2019) 293–300. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2019.03.002>.
- [136] X. Liu, T. Fang, J. Zuo, Effect of Nano-Materials on Autogenous Shrinkage Properties of Cement Based Materials, *Symmetry* 11 (2019) 1144. <https://doi.org/10.3390/sym11091144>.
- [137] Y. Li, Y. Li, H. Li, H. Lin, The role of carbon nanotubes to reduce autogenous shrinkage of cement paste at different ages, *J. Build. Eng.* 80 (2023) 107927. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.107927>.
- [138] A. Hawreen, J.A. Bogas, A.P.S. Dias, On the mechanical and shrinkage behavior of cement mortars reinforced with carbon nanotubes, *Constr. Build. Mater.* 168 (2018) 459–470. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.146>.
- [139] G.M. Kim, H.N. Yoon, H.K. Lee, Autogenous shrinkage and electrical characteristics of cement pastes and mortars with carbon nanotube and carbon fiber, *Constr. Build. Mater.* 177 (2018) 428–435. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.127>.
- [140] A. Hawreen, J.A. Bogas, Creep, shrinkage and mechanical properties of concrete reinforced with different types of carbon nanotubes, *Constr. Build. Mater.* 198 (2019) 70–81. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.253>.
- [141] M. Tafesse, H.-K. Kim, The role of carbon nanotube on hydration kinetics and shrinkage of cement composite, *Compos. Part B Eng.* 169 (2019) 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.04.004>.
- [142] F. Blandine, K. Habermehi-Cwirzen, A. Cwirzen, Contribution of CNTs/CNFs morphology to reduction of autogenous shrinkage of Portland cement paste, *Front. Struct. Civ. Eng.* 10 (2016) 224–235. <https://doi.org/10.1007/s11709-016-0331-4>.
- [143] Z. Chen, Y. Xu, J. Hua, X. Zhou, X. Wang, L. Huang, Modeling Shrinkage and Creep for Concrete with Graphene Oxide Nanosheets, *Materials* 12 (2019) 3153. <https://doi.org/10.3390/ma12193153>.
- [144] Z. Chen, Y. Xu, J. Hua, X. Wang, L. Huang, X. Zhou, Mechanical Properties and Shrinkage Behavior of Concrete-Containing Graphene-Oxide Nanosheets, *Materials* 13 (2020) 590. <https://doi.org/10.3390/ma13030590>.
- [145] W. Meng, K.H. Khayat, Effect of graphite nanoplatelets and carbon nanofibers on rheology, hydration, shrinkage, mechanical properties, and microstructure of UHPC, *Cem. Concr. Res.* 105 (2018) 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.01.001>.

- [146] S. Aodkeng, S. Sinthupinyo, B. Chamnankid, W. Hanpongpan, A. Chaipanich, Effect of carbon nanotubes/clay hybrid composite on mechanical properties, hydration heat and thermal analysis of cement-based materials, *Constr. Build. Mater.* 320 (2022) 126212. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.126212>.
- [147] A.J.N. MacLeod, F.G. Collins, W. Duan, Effects of carbon nanotubes on the early-age hydration kinetics of Portland cement using isothermal calorimetry, *Cem. Concr. Compos.* 119 (2021) 103994. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.103994>.
- [148] S.-H. Jung, S. Oh, S.-W. Kim, J.-H. Moon, Effects of CNT Dosages in Cement Composites on the Mechanical Properties and Hydration Reaction with Low Water-to-Binder Ratio, *Appl. Sci.* 9 (2019) 4630. <https://doi.org/10.3390/app9214630>.
- [149] E. Karpova, G. Skripkiūnas, I. Barauskas, I. Barauskienė, J. Hodul, Influence of carbon nanotubes and polycarboxylate superplasticiser on the Portland cement hydration process, *Constr. Build. Mater.* 304 (2021) 124648. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124648>.
- [150] Z. Li, D.J. Corr, B. Han, S.P. Shah, Investigating the effect of carbon nanotube on early age hydration of cementitious composites with isothermal calorimetry and Fourier transform infrared spectroscopy, *Cem. Concr. Compos.* 107 (2020) 103513. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103513>.
- [151] B. Park, Y.C. Choi, Investigating the Effect of CNTs on Early Age Hydration and Autogenous Shrinkage of Cement Composite, *Appl. Sci.* 11 (2021) 5545. <https://doi.org/10.3390/app11125545>.
- [152] J. Liu, H. Suh, H. Jee, J. Xu, E.Z. Nezhad, C.-S. Choi, S. Bae, Synergistic effect of carbon nanotube/TiO₂ nanotube multi-scale reinforcement on the mechanical properties and hydration process of portland cement paste, *Constr. Build. Mater.* 293 (2021) 123447. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123447>.
- [153] A. Alatawna, M. Birenboim, R. Nadiv, M. Buzaglo, S. Peretz-Damari, A. Peled, O. Regev, R. Sripada, The effect of compatibility and dimensionality of carbon nanofillers on cement composites, *Constr. Build. Mater.* 232 (2020) 117141. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117141>.
- [154] W. Baomin, D. Shuang, Effect and mechanism of graphene nanoplatelets on hydration reaction, mechanical properties and microstructure of cement composites, *Constr. Build. Mater.* 228 (2019) 116720. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116720>.
- [155] G. Jing, Z. Ye, X. Lu, P. Hou, Effect of graphene nanoplatelets on hydration behaviour of Portland cement by thermal analysis, *Adv. Cem. Res.* 29 (2017) 63–70. <https://doi.org/10.1680/jadcr.16.00087>.
- [156] J. Hu, Z. Ge, K. Wang, Influence of cement fineness and water-to-cement ratio on mortar early-age heat of hydration and set times, *Constr. Build. Mater.* 50 (2014) 657–663. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.011>.
- [157] K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach, eds., A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials, First issued in paperback, CRC Press, Boca Raton London New York, 2017.
- [158] W. Deboucha, N. Leklou, A. Khelidj, M.N. Oudjit, Hydration development of mineral additives blended cement using thermogravimetric analysis (TGA): Methodology of calculating the degree of hydration, *Constr. Build. Mater.* 146 (2017) 687–701. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.132>.
- [159] J. Chen, A.-T. Akono, Influence of multi-walled carbon nanotubes on the hydration products of ordinary Portland cement paste, *Cem. Concr. Res.* 137 (2020) 106197. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106197>.
- [160] L. Yu, S. Bai, X. Guan, Effect of graphene oxide on microstructure and micromechanical property of ultra-high performance concrete, *Cem. Concr. Compos.* 138 (2023) 104964. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.104964>.
- [161] S. He, E.-H. Yang, Strategic strengthening of the interfacial transition zone (ITZ) between microfiber and cement paste matrix with carbon nanofibers (CNFs), *Cem. Concr. Compos.* 119 (2021) 104019. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104019>.

- [162] L. Brown, C.S. Stephens, P.G. Allison, F. Sanchez, Effect of Carbon Nanofiber Clustering on the Micromechanical Properties of a Cement Paste, *Nanomaterials* 12 (2022) 223. <https://doi.org/10.3390/nano12020223>.
- [163] J. Wang, Z. Li, Y. Sun, Y. Du, Influence of Carbon Nanofiber Content on the Fracture Mechanical Properties of Cement-Based Materials: Insights from Three-Point Bending and Nanoindentation Tests, *Buildings* 13 (2023) 2594. <https://doi.org/10.3390/buildings13102594>.
- [164] A.-T. Akono, Nanostructure and Fracture Behavior of Carbon Nanofiber-Reinforced Cement Using Nanoscale Depth-Sensing Methods, *Materials* 13 (2020) 3837. <https://doi.org/10.3390/ma13173837>.
- [165] B. Han, Q. Zheng, S. Sun, S. Dong, L. Zhang, X. Yu, J. Ou, Enhancing mechanisms of multi-layer graphenes to cementitious composites, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 101 (2017) 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.06.016>.
- [166] X. Wang, Q. Li, S. Xu, Failure modes of carbon nanotubes in cement composites under flexural load, *Eng. Fract. Mech.* 273 (2022) 108740. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2022.108740>.
- [167] R.K. Abu Al-Rub, A.I. Ashour, B.M. Tyson, On the aspect ratio effect of multi-walled carbon nanotube reinforcements on the mechanical properties of cementitious nanocomposites, *Constr. Build. Mater.* 35 (2012) 647–655. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.086>.
- [168] S. Parveen, S. Rana, R. Figueiro, M.C. Paiva, Microstructure and mechanical properties of carbon nanotube reinforced cementitious composites developed using a novel dispersion technique, *Cem. Concr. Res.* 73 (2015) 215–227. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.006>.
- [169] F. Gao, W. Tian, Z. Wang, F. Wang, Effect of diameter of multi-walled carbon nanotubes on mechanical properties and microstructure of the cement-based materials, *Constr. Build. Mater.* 260 (2020) 120452. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120452>.
- [170] H. Chu, Y. Zhang, F. Wang, T. Feng, L. Wang, D. Wang, Effect of Graphene Oxide on Mechanical Properties and Durability of Ultra-High-Performance Concrete Prepared from Recycled Sand, *Nanomaterials* 10 (2020) 1718. <https://doi.org/10.3390/nano10091718>.
- [171] S.-Y. Chung, J.-S. Kim, D. Stephan, T.-S. Han, Overview of the use of micro-computed tomography (micro-CT) to investigate the relation between the material characteristics and properties of cement-based materials, *Constr. Build. Mater.* 229 (2019) 116843. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116843>.
- [172] A.J.N. MacLeod, F.G. Collins, W. Duan, W.P. Gates, Quantitative microstructural characterisation of Portland cement-carbon nanotube composites using electron and x-ray microscopy, *Cem. Concr. Res.* 123 (2019) 105767. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.05.012>.
- [173] P. Sikora, M. Abd Elrahman, S.-Y. Chung, K. Cendrowski, E. Mijowska, D. Stephan, Mechanical and microstructural properties of cement pastes containing carbon nanotubes and carbon nanotube-silica core-shell structures, exposed to elevated temperature, *Cem. Concr. Compos.* 95 (2019) 193–204. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.11.006>.
- [174] T.S. Qureshi, D.K. Panesar, Nano reinforced cement paste composite with functionalized graphene and pristine graphene nanoplatelets, *Compos. Part B Eng.* 197 (2020) 108063. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108063>.
- [175] M.S. Konsta-Gdoutos, P.A. Danoglidis, M.G. Falara, S.F. Nitodas, Fresh and mechanical properties, and strain sensing of nanomodified cement mortars: The effects of MWCNT aspect ratio, density and functionalization, *Cem. Concr. Compos.* 82 (2017) 137–151. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.05.004>.
- [176] F. Maria, T. Athanasia, G. Fani, E. Anaxagoras, Carbon nanotubes' amount and type: crucial parameters in mechanical performance enhancement on cement paste nanocomposites, *J. Phys. Conf. Ser.* 2321 (2022) 012003. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2321/1/012003>.

- [177] L. Li, B. Wang, M.H. Hubler, Carbon nanofibers (CNFs) dispersed in ultra-high performance concrete (UHPC): Mechanical property, workability and permeability investigation, *Cem. Concr. Compos.* 131 (2022) 104592. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104592>.
- [178] X. Qian, H. Yang, J. Wang, Y. Fang, M. Li, Eco-friendly treatment of carbon nanofibers in cementitious materials for better performance, *Case Stud. Constr. Mater.* 16 (2022) e01126. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01126>.
- [179] P.A. Danoglidis, M.S. Konsta-Gdoutos, S.P. Shah, Relationship between the carbon nanotube dispersion state, electrochemical impedance and capacitance and mechanical properties of percolative nanoreinforced OPC mortars, *Carbon* 145 (2019) 218–228. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.088>.
- [180] M. Tafesse, N.K. Lee, A.S. Alemu, H.K. Lee, S.W. Kim, H.-K. Kim, Flowability and electrical properties of cement composites with mechanical dispersion of carbon nanotube, *Constr. Build. Mater.* 293 (2021) 123436. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123436>.
- [181] R. Wang, F. He, C. Shi, D. Zhang, C. Chen, L. Dai, AC impedance spectroscopy of cement - based materials: measurement and interpretation, *Cem. Concr. Compos.* 131 (2022) 104591. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104591>.
- [182] M. Jaśniok, Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna w diagnostyce konstrukcji betonowych i stalowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2022.
- [183] A.A.E. Elseady, I. Lee, Y. Zhuge, X. Ma, C.W.K. Chow, N. Gorjian, Piezoresistivity and AC Impedance Spectroscopy of Cement-Based Sensors: Basic Concepts, Interpretation, and Perspective, *Materials* 16 (2023) 768. <https://doi.org/10.3390/ma16020768>.
- [184] M. Safuta, C. Valentini, A. Ciesielski, P. Samori, Tailoring electrochemically exfoliated graphene electroactive pathways in cementitious composites for structural health monitoring of constructions, *Nanoscale* 16 (2024) 15824–15833. <https://doi.org/10.1039/D4NR01764A>.
- [185] X. Hu, C. Shi, X. Liu, J. Zhang, G. De Schutter, A review on microstructural characterization of cement-based materials by AC impedance spectroscopy, *Cem. Concr. Compos.* 100 (2019) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.03.018>.
- [186] M. Tafesse, A.S. Alemu, H.K. Lee, C.-G. Cho, H.-K. Kim, Effect of chloride penetration on electrical resistivity of CNT–CF/cement composites and its application as chloride sensor for reinforced mortar, *Cem. Concr. Compos.* 133 (2022) 104662. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104662>.
- [187] G. Hong, S. Choi, D.-Y. Yoo, T. Oh, Y. Song, J.H. Yeon, Moisture dependence of electrical resistivity in under-percolated cement-based composites with multi-walled carbon nanotubes, *J. Mater. Res. Technol.* 16 (2022) 47–58. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.11.151>.
- [188] W. Pichór, M. Frąć, M. Radecka, Determination of percolation threshold in cement composites with expanded graphite by impedance spectroscopy, *Cem. Concr. Compos.* 125 (2022) 104328. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104328>.
- [189] F. Piana, M. Liebscher, T. Köberle, I. Mechergui, Moisture and frequency dependent conductivity as an obstacle to determining electrical percolation thresholds of cementitious nanocomposites made with carbon nanotubes, *Mater. Struct.* 56 (2023) 94. <https://doi.org/10.1617/s11527-023-02183-z>.
- [190] D. Jang, H.N. Yoon, S.Z. Farooq, H.K. Lee, I.W. Nam, Influence of water ingress on the electrical properties and electromechanical sensing capabilities of CNT/cement composites, *J. Build. Eng.* 42 (2021) 103065. <https://doi.org/10.1016/j.job.2021.103065>.
- [191] K. Gawel, M.A. Taghipour Khadrbeik, R. Bjørge, S. Wenner, B. Gawel, A. Ghaderi, P. Cerasi, Effects of Water Content and Temperature on Bulk Resistivity of Hybrid Cement/Carbon Nanofiber Composites, *Materials* 13 (2020) 2884. <https://doi.org/10.3390/ma13132884>.
- [192] H. Wang, A. Zhang, L. Zhang, Q. Wang, X. Yang, X. Gao, F. Shi, Electrical and piezoresistive properties of carbon nanofiber cement mortar under different temperatures and water contents, *Constr. Build. Mater.* 265 (2020) 120740. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120740>.

- [193] D.A. Triana-Camacho, D.A. Miranda, E. García-Macías, O.A. Mendoza Reales, J.H. Quintero-Orozco, Effective medium electrical response model of carbon nanotubes cement-based composites, *Constr. Build. Mater.* 344 (2022) 128293. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128293>.
- [194] D.-Y. Yoo, I. You, S.-J. Lee, Electrical Properties of Cement-Based Composites with Carbon Nanotubes, Graphene, and Graphite Nanofibers, *Sensors* 17 (2017) 1064. <https://doi.org/10.3390/s17051064>.
- [195] N.K. Lee, M. Tafesse, H.K. Lee, A.S. Alemu, S.W. Kim, H.-K. Kim, Electrical resistivity stability of CNT/cement composites after further hydration: A simple evaluation with an accelerated method, *Constr. Build. Mater.* 317 (2022) 125830. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125830>.
- [196] M. Jung, J. Park, S. Hong, J. Moon, Electrically cured ultra-high performance concrete (UHPC) embedded with carbon nanotubes for field casting and crack sensing, *Mater. Des.* 196 (2020) 109127. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109127>.
- [197] Y. Sang, Y. Yang, Q. Zhao, Electrical resistivity of plain cement-based materials based on ionic conductivity: A review of applications and conductive models, *J. Build. Eng.* 46 (2022) 103642. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103642>.
- [198] A.I. Madbouly, M.M. Mokhtar, M.S. Morsy, Evaluating the performance of rGO/cement composites for SHM applications, *Constr. Build. Mater.* 250 (2020) 118841. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118841>.
- [199] D. Lu, X. Shi, H.S. Wong, Z. Jiang, J. Zhong, Graphene coated sand for smart cement composites, *Constr. Build. Mater.* 346 (2022) 128313. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128313>.
- [200] D. Lu, D. Wang, J. Zhong, Highly conductive and sensitive piezoresistive cement mortar with graphene coated aggregates and carbon fiber, *Cem. Concr. Compos.* 134 (2022) 104731. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104731>.
- [201] W. Dong, W. Li, X. Zhu, D. Sheng, S.P. Shah, Multifunctional cementitious composites with integrated self-sensing and hydrophobic capacities toward smart structural health monitoring, *Cem. Concr. Compos.* 118 (2021) 103962. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.103962>.
- [202] H. Chen, N. Xu, P. Jiang, L. Jiang, Study on the Effect of Freeze–Thaw Action on the Electrical Conductivity and Sensing Properties of Graphene-Based Cement Composites, *Materials* 16 (2023) 855. <https://doi.org/10.3390/ma16020855>.
- [203] L.R. De Souza, M. Pimentel, G. Milone, J.C. Tristão, A. Al-Tabbaa, Carbon Nanofibers Grown in CaO for Self-Sensing in Mortar, *Materials* 15 (2022) 4951. <https://doi.org/10.3390/ma15144951>.
- [204] O. Galao, F. Baeza, E. Zornoza, P. Garcés, Carbon Nanofiber Cement Sensors to Detect Strain and Damage of Concrete Specimens Under Compression, *Nanomaterials* 7 (2017) 413. <https://doi.org/10.3390/nano7120413>.
- [205] T. Buasiri, K. Habermehl-Cwirzen, L. Krzeminski, A. Cwirzen, Piezoresistive Load Sensing and Percolation Phenomena in Portland Cement Composite Modified with In-Situ Synthesized Carbon Nanofibers, *Nanomaterials* 9 (2019) 594. <https://doi.org/10.3390/nano9040594>.
- [206] A. Meoni, A. D'Alessandro, A. Downey, E. García-Macías, M. Rallini, A. Materazzi, L. Torre, S. Laflamme, R. Castro-Triguero, F. Ubertini, An Experimental Study on Static and Dynamic Strain Sensitivity of Embeddable Smart Concrete Sensors Doped with Carbon Nanotubes for SHM of Large Structures, *Sensors* 18 (2018) 831. <https://doi.org/10.3390/s18030831>.
- [207] D. Lu, Y. Huo, Z. Jiang, J. Zhong, Carbon nanotube polymer nanocomposites coated aggregate enabled highly conductive concrete for structural health monitoring, *Carbon* 206 (2023) 340–350. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.02.043>.
- [208] Y. Kim, S.-Y. Seo, H.-D. Yun, G.-C. Lee, S. Hong, Development and Investigation of Repair Self-Sensing Composites Using S-CNT, *Buildings* 13 (2023) 1015. <https://doi.org/10.3390/buildings13041015>.

- [209] W. Dong, W. Li, K. Wang, B. Han, D. Sheng, S.P. Shah, Investigation on physicochemical and piezo-resistive properties of smart MWCNT/cementitious composite exposed to elevated temperatures, *Cem. Concr. Compos.* 112 (2020) 103675. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103675>.
- [210] G.H. Nalon, J.C. Lopes Ribeiro, L.G. Pedroti, E.N. Duarte De Araújo, J.M. Franco De Carvalho, G.E. Soares De Lima, L. De Moura Guimarães, Residual piezoresistive properties of mortars containing carbon nanomaterials exposed to high temperatures, *Cem. Concr. Compos.* 121 (2021) 104104. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104104>.
- [211] R.K. Rao, S. Sasmal, Smart nano-engineered cementitious composite sensors for vibration-based health monitoring of large structures, *Sens. Actuators Phys.* 311 (2020) 112088. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112088>.
- [212] A. D'Alessandro, A. Meoni, F. Ubertini, A. Luigi Materazzi, Strain Measurement in a Reinforced Concrete Beam Using Embedded Smart Concrete Sensors, in: M. di Prisco, M. Menegotto (Eds.), *Proc. Ital. Concr. Days 2018*, Springer International Publishing, Cham, 2020: pp. 289–300. https://doi.org/10.1007/978-3-030-23748-6_22.
- [213] X. Liu, G. Wang, J. Yu, R. Liu, K. Lyu, J. Zuo, S.P. Shah, Stress-sensitivity of carbon nanotube-grafted-carbon fiber incorporated cement-based composites, *J. Build. Eng.* 64 (2023) 105589. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.105589>.
- [214] L. Wang, F. Aslani, Structural performance of reinforced concrete beams with 3D printed cement-based sensor embedded and self-sensing cementitious composites, *Eng. Struct.* 275 (2023) 115266. <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2022.115266>.
- [215] R. Rao, B.S. Sindu, S. Sasmal, Synthesis, design and piezo-resistive characteristics of cementitious smart nanocomposites with different types of functionalized MWCNTs under long cyclic loading, *Cem. Concr. Compos.* 108 (2020) 103517. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103517>.
- [216] D.L. Castañeda-Saldarriaga, J. Alvarez-Montoya, V. Martínez-Tejada, J. Sierra-Pérez, Toward Structural Health Monitoring of Civil Structures Based on Self-Sensing Concrete Nanocomposites: A Validation in a Reinforced-Concrete Beam, *Int. J. Concr. Struct. Mater.* 15 (2021) 3. <https://doi.org/10.1186/s40069-020-00451-8>.
- [217] B. Toroń, T.K. Das, M. Kozioł, P. Szperlich, M. Kępińska, Impact of hydrochloric acid doping on polyaniline conductivity and piezoelectric performance in polyaniline/bismuth oxyiodide nanocomposites, *Compos. Part B Eng.* 289 (2025) 111960. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2024.111960>.
- [218] F.M. Nishat, R. Chakraborty, H.-J. Oh, D.-Y. Yoo, R. Mohapoo, J.H. Yeon, Design and performance evaluation of an electrically heated concrete panel for sustainable winter maintenance, *Dev. Built Environ.* 16 (2023) 100259. <https://doi.org/10.1016/j.dibe.2023.100259>.
- [219] H. Yun, D. Kim, S. Kang, W. Chung, Effect of Coarse Aggregate and Multi-Wall Carbon Nanotubes on Heat Generation of Concrete, *Buildings* 13 (2023) 3127. <https://doi.org/10.3390/buildings13123127>.
- [220] M.U. Salim, F.M. Nishat, T. Oh, D.-Y. Yoo, Y. Song, T. Ozbakkaloglu, J.H. Yeon, Electrical Resistivity and Joule Heating Characteristics of Cementitious Composites Incorporating Multi-Walled Carbon Nanotubes and Carbon Fibers, *Materials* 15 (2022) 8055. <https://doi.org/10.3390/ma15228055>.
- [221] K. Choi, D. Kim, W. Chung, C. Cho, S.-W. Kang, Nanostructured thermoelectric composites for efficient energy harvesting in infrastructure construction applications, *Cem. Concr. Compos.* 128 (2022) 104452. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104452>.
- [222] L. Tzounis, M. Liebscher, R. Fuge, A. Leonhardt, V. Mechtcherine, P- and n-type thermoelectric cement composites with CVD grown p- and n-doped carbon nanotubes: Demonstration of a structural thermoelectric generator, *Energy Build.* 191 (2019) 151–163. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2019.03.027>.

- [223] S. Ghosh, S. Harish, M. Ohtaki, B.B. Saha, Enhanced figure of merit of cement composites with graphene and ZnO nanoinclusions for efficient energy harvesting in buildings, *Energy* 198 (2020) 117396. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117396>.
- [224] S. Ghosh, S. Harish, K.A. Rocky, M. Ohtaki, B.B. Saha, Graphene enhanced thermoelectric properties of cement based composites for building energy harvesting, *Energy Build.* 202 (2019) 109419. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2019.109419>.
- [225] F. Chyliński, K. Chilmon, M. Kalinowski, W. Jackiewicz-Rek, P. Woyciechowski, Utilising ilmenite mud waste (R-MUD) for sustainable photocatalytic cement mortars, *Sci. Rep.* 15 (2025) 19166. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-04218-7>.
- [226] F.E.-Z.M. Mostafa, P. Smarzewski, G.M.A. El Hafez, A.A. Farghali, W.M. Morsi, A.S. Faried, T.A. Tawfik, Analyzing the Effects of Nano-Titanium Dioxide and Nano-Zinc Oxide Nanoparticles on the Mechanical and Durability Properties of Self-Cleaning Concrete, *Materials* 16 (2023) 6909. <https://doi.org/10.3390/ma16216909>.
- [227] E. Stanaszek-Tomal, The Influence of Metabolic Sulphuric Acid Solution on Cement Mortars (CEM II) Modified with Nano-TiO₂, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 471 (2019) 042007. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/471/4/042007>.
- [228] M. Górski, R. Krzywoń, M. Borodeńko, Development of Self-Sensing Textile Strengthening System Based on High-Strength Carbon Fiber, *Materials* 11 (2018) 2062. <https://doi.org/10.3390/ma11102062>.
- [229] M. Górski, R. Krzywoń, S. Dawczyński, L. Szojda, R. Salvado, C. Lopes, P. Araujo, F.J. Velez, J. Castro-Gomes, Smart Textiles for Strengthening of Structures, *Open Eng.* 6 (2016). <https://doi.org/10.1515/eng-2016-0074>.
- [230] E. Goldmann, Możliwości wykorzystania innowacyjnych prętów kompozytowych do monitoringu konstrukcji, *Praca Magisterska*, Politechnika Śląska, 2020.
- [231] M. Górski, R. Krzywoń, S. Kekez, Air Humidity-Induced Error in Measuring Resistance of a Carbon Fibre Strain Sensor, *Arch. Civ. Eng.* (2020) 157–171. <https://doi.org/10.24425/ace.2020.134390>.
- [232] P.D.A. Carísio, C.F.T. Soares, O.A. Mendoza Reales, E.D.M.R. Fairbairn, R.D. Toledo Filho, Effect of Moisture on Electrical Resistivity and Self-Sensing Behavior of a Cement Paste, *J. Mater. Civ. Eng.* 36 (2024) 04024211. <https://doi.org/10.1061/JMCEE7.MTENG-17356>.
- [233] Y. Tao, S.A. Hadigheh, S. Saha, Y. Wei, Pulverised CFRP waste and reclaimed carbon fibre for cement-based sensors: Investigating electrical resistivity and piezoresistivity under varying environmental conditions, *Constr. Build. Mater.* 470 (2025) 140516. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2025.140516>.
- [234] M. Liebscher, L. Tzounis, D. Junger, T.T. Dinh, V. Mechtcherine, Electrical Joule heating of cementitious nanocomposites filled with multi-walled carbon nanotubes: role of filler concentration, water content, and cement age, *Smart Mater. Struct.* 29 (2020) 125019. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/abc23b>.
- [235] D. Jang, H.N. Yoon, J. Seo, H.K. Lee, G.M. Kim, Effects of silica aerogel inclusion on the stability of heat generation and heat-dependent electrical characteristics of cementitious composites with CNT, *Cem. Concr. Compos.* 115 (2021) 103861. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103861>.
- [236] M.E. Maglogianni, P.A. Danoglidis, M.S. Konsta-Gdoutos, Electrical-to-thermal energy conversion efficiency of conductive concrete, *Cem. Concr. Compos.* 139 (2023) 104992. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.104992>.
- [237] C. Chen, T.-B. Xu, A. Yazdani, J.-Q. Sun, A high density piezoelectric energy harvesting device from highway traffic — System design and road test, *Appl. Energy* 299 (2021) 117331. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.117331>.
- [238] C. Wang, S. Wang, Z. Gao, Z. Song, Effect evaluation of road piezoelectric micro-energy collection-storage system based on laboratory and on-site tests, *Appl. Energy* 287 (2021) 116581. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.116581>.

- [239] J.I. Bhatti, Hydration versus strength in a portland cement developed from domestic mineral wastes — a comparative study, *Thermochim. Acta* 106 (1986) 93–103. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(86\)85120-6](https://doi.org/10.1016/0040-6031(86)85120-6).
- [240] R. Risoluti, G. Gullifa, E. Carcassi, A. Masotti, S. Materazzi, TGA/Chemometrics addressing innovative preparation strategies for functionalized carbon nanotubes, *J. Pharm. Anal.* 10 (2020) 351–355. <https://doi.org/10.1016/j.jpha.2020.02.009>.
- [241] L.S.K. Pang, J.D. Saxby, S.P. Chatfield, Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 6941–6942. <https://doi.org/10.1021/j100129a001>.
- [242] E. Mansfield, A. Kar, S.A. Hooker, Applications of TGA in quality control of SWCNTs, *Anal. Bioanal. Chem.* 396 (2010) 1071–1077. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3319-2>.
- [243] Z. Jamróży, *Beton i jego technologie*, Wydanie czwarte, uwzględnia normę PN-EN 206-1, PWN, Warszawa, 2015.