

## Wpływ nanocząsteczek grafitu na wytrzymałość i odporność na karbonatyzację zaprawy cementowej

### Effect of graphite nanoparticles on strength and carbonation performance of cement mortar

**Xiaoqing Zheng**

School of Engineering, Fujian Jiangxia University, Fuzhou, Fujian 350108, China  
e-mail: [suany2@126.com](mailto:suany2@126.com)

#### Streszczenie

Wytrzymałość i odporność na karbonatyzację to dwa główne problemy w przypadku porowatych materiałów cementowych, narażonych na działanie atmosfery o zwiększającym się stężeniu CO<sub>2</sub>. W ostatnich dziesięcioleciach przeprowadzono szerokie badania nad wzmacniaczami węglowymi. Praktyczne ich zastosowanie jest jednak utrudnione przez duże koszty. W niniejszym artykule wykorzystano tanie nanocząstki grafitu do poprawy właściwości zaprawy cementowej. Oceniono wytrzymałość na ściskanie i odporność na karbonatyzację. Przeprowadzono badania składu fazowego i mikrostruktury w celu analizy mechanizmów działania. Wyniki wykazały, że efekty działania nanocząstek grafitu różniły się zależnie od dozowania. Dodatek nanocząstek grafitu w ilości 0,5% masowego znacznie zwiększył odporność na karbonatyzację, podczas gdy nieznacznie pogorszyła się wytrzymałość na ściskanie. Dodatek 1,0% zwiększył zarówno odporność na karbonatyzację jak i wytrzymałość zaprawy cementowej po karbonatyzacji.

**Słowa kluczowe:** nanocząstki grafitu; zaprawa cementowa; karbonatyzacja; wytrzymałość; trwałość

#### Summary

Strength and carbonation performance are two main concerns in porous cementitious materials exposed to the atmosphere with an increasing concentration of CO<sub>2</sub>. Carbon-based reinforcers have been widely investigated in recent decades. However, practical applications have been impeded by their high cost. In this paper, inexpensive graphite nanoparticles were used to improve cement mortar. The compressive strength and carbonation performance were evaluated. XRD and SEM-EDX tests were conducted to further analyse the mechanisms. The results showed that the effects of graphite nanoparticles differed in dosage. The addition of graphite nanoparticles in the amount of 0.5% by mass significantly enhanced the performance against carbonation, while slightly worsened the compressive strength. On the contrary, 1.0% addition enhanced both the performance against CO<sub>2</sub> penetration and strength of cement mortar after carbonation.

**Keywords:** graphite nanoparticles [GNPs]; cement mortar; carbonation; strength; durability

#### 1. Wprowadzenie

Różnego rodzaju kompozyty cementowe są najpowszechniej używanymi na świecie materiałami budowlanymi. W związku z szybkim rozwojem nowoczesnego przemysłu maszynowego i budowlanego od takich materiałów wymaga się dużej wytrzymałości i doskonałej trwałości. Jednak materiały cementowe mogą ulegać korozji w trudnych warunkach. Ze względu na porowatą mikrostrukturę, konstrukcje betonowe są podatne na wnikanie wody, jonów chlorkowych, siarczanów, węglanów, co z kolei może zmniejszyć ich trwałość. Wraz ze zwiększeniem stężenia CO<sub>2</sub> w atmosferze

#### 1. Introduction

Cement-based materials, a kind of multi-phase and multi-scale composites, are the most widely used building materials throughout the world. High strength and excellent durability are demanded with the rapid development of the modern engineering and construction industry. However, hardened cement-based materials are prone to lose their strength and experience serious deterioration when used in a harsh environment, especially exposed to the corrosive medium. Due to the porous character, cement structures are susceptible to ingress of water, chloride ions, sulphates, carbo-

zwiększa się intensywność korozji wywołanej karbonatyzacją zapraw i betonów. CO<sub>2</sub> łatwo reaguje z produktami hydratacji: wodorotlenkiem wapnia [CH] i uwodnionymi krzemianami wapnia [faza C-S-H], co powoduje zmniejszenie zasadowości fazy ciekłej w porach, a następnie korozję stali i uszkodzenia konstrukcji (1). Karbonatyzacja poważnie wpływa na żywotność konstrukcji budowlanej i prowadzi do dużych kosztów napraw i konserwacji, w celu złagodzenia negatywnych skutków uszkodzeń. W dzisiejszych czasach odporność zapraw i betonów cementowych na karbonatyzację stała się wszechobecnym problemem na całym świecie.

W zastosowaniach inżynierskich, impregnacja jest często stosowana w celu poprawy odporności materiałów cementowych na agresję środowiska. Pan i in. (2) korzystali z fluorokrzemianu magnezu, szkła wodnego i fluorokrzemianu sodu jako środków do impregnacji powierzchni w celu poprawy odporności betonu na karbonatyzację. Wyniki wykazały, że głębokość karbonatyzacji zmniejszyła się, a twardość powierzchni wzrosła, podczas gdy wpływ tych nieorganicznych środków był ograniczony w przypadku wytrzymałości na ściskanie. Cząstki nano-SiO<sub>2</sub> zostały wprowadzone do organicznych farb tworzących film przez Li i in. (3) i zostały zastosowane w próbkach betonowych. Wyniki wykazały, że odpowiedni dodatek nanocząstek SiO<sub>2</sub> wynoszący około 1,5% mas. mógłby zmniejszyć mikrodefekty w powłokach, a tym samym zwiększyć odporność impregnowanego betonu na karbonatyzację. Ponadto, aby zwiększyć odporność na długotrwałe oddziaływanie siarczanów i chlorków (4-5), można zastosować nieorganiczne środki impregnujące i powłoki polimerowe. Jednak obróbka powierzchni i impregnacja zwykle mają ograniczoną żywotność, łatwo się odklejają i pękają, a także nie nadają się do elementów trudnodostępnych. Nanomateriały są powszechnie uważane za obiecujące dodatki do konwencjonalnego betonu w ostatnich dziesięcioleciach (6). Wprowadzenie nanokrzemionki (7-10), nanometrycznych tlenków metali (11-12) i nanomateriałów węglowych (13) do zapraw i betonów cementowych może zmniejszyć porowatość poprzez efekt wypełnienia i poprawić właściwości mechaniczne. Szczególnie wzrosło zainteresowanie wpływem nanomateriałów węglowych, np. grafenu (14-16), nanorurek węglowych (17-18), nanowłókien węglowych (19) na właściwości zapraw/betonów ze względu na ich lepsze właściwości, takie jak m.in. duża wytrzymałość na rozciąganie i moduł sprężystości (20). Zmniejszenie efektywnej porowatości i krytycznej średnicy porów o 37% i 30% osiągnięto odpowiednio poprzez wprowadzenie do zaczynu 1% nanopłatków grafenowych (21). Wang i in. (22-23) stwierdzili również, że nanopłatki grafenowe i nanowłókna węglowe przyczyniły się do uzyskania bardziej zwartej mikrostruktury i poprawy właściwości mechanicznych zaprawy cementowej, poprzez przyspieszenie reakcji hydratacji. W celu uniknięcia ponownej agregacji stosuje się chemiczne modyfikacje nanomateriałów węglowych oraz środki powierzchniowo czynne (24-25). Dodatek środka powierzchniowo czynnego może jednak zmienić właściwości fizyczne stwardniałej zaprawy cementowej.

Dotychczasowe badania kompozytów cementowych z dodatkiem nanomateriałów węglowych koncentrowały się na właściwościach

nates, which in turn compromise the durability. Among all kinds of corrosions, the carbonation induced corrosion of cement-based materials is increasing as the concentration of CO<sub>2</sub> goes up in the atmosphere. CO<sub>2</sub> is easy to react with the hydration products: calcium hydroxide [CH] and calcium silicate hydrate gel [C-S-H phase], resulting in a reduction of alkalinity of the liquid phase in the pores of cement-based materials, followed by steel corrosion and structural damage (1). Carbonation seriously affects the service life of the engineering structure and leads to a high cost of repair and maintenance, to mitigate the adverse effects. Nowadays strength and the durability of cement-based materials against carbonation has become a global pervasive problem.

In engineering applications, surface treatments are often used to improve the resistance of cement-based materials to environmental aggressions. Pan et al. (2) used magnesium fluorosilicate, water glass, and sodium fluorosilicate as surface treatment agents to improve the resistance of concrete to carbonation. The results revealed that the carbonation depth decreased and the surface hardness increased, while the effects of these inorganic treatment agents were limited on compressive strength. Nano-SiO<sub>2</sub> particles were introduced into organic film-forming paints by Li et al. (3) and were applied on concrete specimens. The results indicated that a suitable nano-SiO<sub>2</sub> dosage of about 1.5% by mass could reduce the micro-defects in coatings and thus increase the carbonation resistance of coated concrete. In addition, inorganic treatment agents and polymer coatings could be used to enhance the resistance to long-term sulphate and chloride attacks (4-5). However, surface treatments and coatings usually have a limit of service life, detach and crack easily, and are unsuitable for concealment structures. Nanomaterials are widely considered as promising admixtures of conventional concrete in recent decades (6). The introduction of nano-silica (7-10), nano metal oxides (11-12), and carbon nanomaterials (13) in cement-based materials can reduce the porosity by filling effect and enhance mechanical performances. Particularly, interest in the effect of carbon-based nanomaterials, e.g. graphene (14-16), carbon nanotubes (17-18) and carbon nanofibers (19), on the properties of cement/concrete has been growing because of their superior properties such as, but not limited to, high tensile strength and elastic modulus (20). A reduction of 37% and 30% on the effective porosity and critical pore diameter were achieved respectively by introducing 1% graphene nanoplatelets into cement paste (21). Wang et al. (22-23) also found that graphene nanoplatelets and carbon nanofibers had contributed to a more compact microstructure and enhance the mechanical properties of cement mortar by accelerating the hydration reactions. In order to avoid re-aggregation, chemical function of carbon nanomaterials and surfactants are used (24-25). However, the addition of a surfactant may alter the physical properties of hardened cement mortar.

The studies conducted to date have been focused on cement-based composites doped with carbon nanomaterials concerning mechanical performance (26), hydration (27), and microstructure (28). Only a limited number of these studies published was devoted to durability. It is found that the introduction of 0.02% of graphene nanosheets by the mass of cement can decrease the

mechanicznych (26), hydratacji (27) i mikrostrukturze (28), a tylko nieliczne z opublikowanych badań poświęcono trwałości. Stwierdzono, że wprowadzenie 0,02% nanocząstek grafenowych na jednostkę masy cementu może zmniejszyć głębokość penetracji chlorków i współczynnik dyfuzji jonów chlorkowych w zaczynie cementowym, odpowiednio o 37% i 42% (29). Stwierdzono, że nasiąkliwość i przepuszczalność mieszanek betonowych zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości tlenku grafenu aż do 0,08% na jednostkę masy (30). Zaprawa cementowa modyfikowana 0,1% dodatkiem zredukowanego tlenku grafenu miała lepszą odporność na karbonatyzację i korozję kwasową (31). Włączenie tlenku grafenu i nanorurek węglowych do kompozytów cementowych zmniejszyło przepuszczalność stwardniałych zaczynów, jednak nanorurki łatwo ulegały aglomeracji (32). Ponadto, autogeniczny skurcz zaczynu zwiększył się po dodaniu nanorurek węglowych (33). W odniesieniu do odporności na karbonatyzację, niewiele jest badań dotyczących materiałów cementowych z domieszką nanomateriałów węglowych. Do tej pory nanorurki grafenowe są nadal drogie ze względu na ograniczoną podaż, co utrudnia ich potencjalne zastosowanie. Celem tego artykułu jest znalezienie niedrogiego nanomateriału węglowego poprawiającego odporność na karbonatyzację kompozytów cementowych. Jako środek wzmacniający zastosowano o nanocząstki grafitu [NCG], bez modyfikacji chemicznej. Zbadano wytrzymałość na ściskanie i odporność na karbonatyzację zaprawy cementowej, a także mechanizm działania NCG.

## 2. Materiały i metody

### 2.1. Materiały

W badaniach wykorzystano cement portlandzki [klasy 42,5], który został zakupiony od Fujian Cement Corporation, Chiny. Skład chemiczny został przedstawiony w tablicy 1. Do badań użyto piasku normowego wg. ISO firmy Xiamen ISO Standard Sand Co., Ltd [Chiny]. NCG o czystości 99,9% zostały zakupione od Nanjing XFNANO Materials Tech. Co.,Ltd [Chiny]. Grubość płytek grafitu była mniejsza niż 40 nm, a wielkość cząstek wynosiła 3~6 µm. Obrazy cząstek grafitowych ze skaningowego mikroskopu elektronowego i transmisyjnego mikroskopu elektronowego przedstawiono na rys. 1. Woda destylowana została przygotowana w laboratorium. Inne dostępne w handlu odczynniki i rozpuszczalniki zostały użyte w postaci otrzymanej bez dalszej obróbki.

### 2.2. Przygotowanie próbek

Nano domieszki są zwykle dodawane do matrycy w ilości mniejszej niż 1% w stosunku do masy materiałów cementowych, ze względu

chloride penetration depth and chloride ions diffusion coefficient of cement paste by 37% and 42%, respectively (29). The sorptivity and permeability of concrete mixes were observed to reduce with increasing graphene oxide content from 0% to 0.08% by mass (30). 0.1% reduced graphene oxide modified cement mortar had better properties against carbonation and acid corrosions (31). The incorporation of graphene oxide and carbon nanotubes into cementitious composites enhanced the impermeability of hardened pastes, but the nano mixtures aggregated easily (32). Furthermore, the autogenous shrinkage of paste increased when added carbon nanotubes (33). While for carbonation performance, few investigations are reported on cement-based materials, doped with carbon nanomaterials. Up to now, graphene, carbon nanotubes are still expensive since the low yield, which hinders their potential applications. This paper aims to find an inexpensive carbon nanomaterial to improve the durability against carbonation of cement composites. Here graphite nanoparticles [GNPs] without chemical modification were used as the reinforcing agent. The compressive strength and carbonation performance of cement mortar were investigated as well as the mechanisms of GNPs action.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

Ordinary Portland cement [OP 42.5] was used in this study, which was purchased from Fujian Cement Corporation, China. The chemical composition was shown in Table 1. ISO [International Standardization Organization] standard sand from Xiamen ISO Standard Sand Co., Ltd [China] was used in this work. GNPs with a purity of 99.9% was purchased from Nanjing XFNANO Materials Tech. Co.,Ltd [China]. The thickness of the plates was less than 40 nm and the particle size was 3~6 µm. The scanning electron microscope [SEM] and transmission electron microscope [TEM] images of GNPs were shown in Fig. 1. The distilled water used was prepared in laboratory. Other commercially available reagents and solvents were used as received without further treatment.

### 2.2. Sample preparation

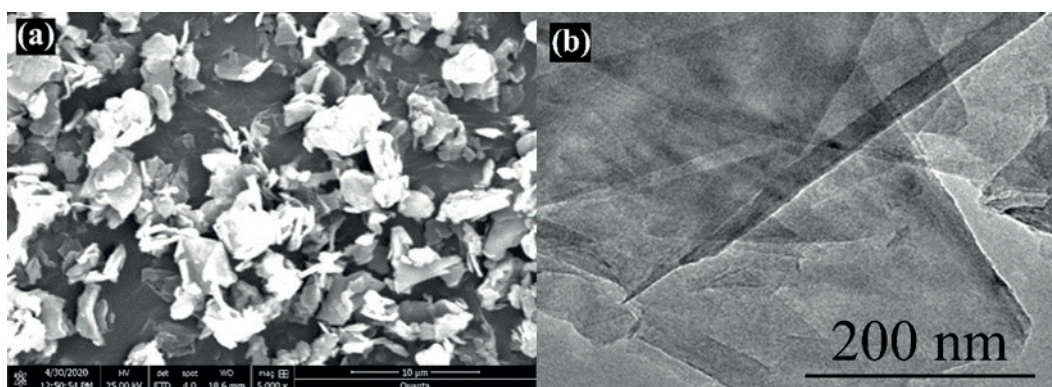
Nano admixtures are usually added to the matrix in an amount less than 1% with respect to the mass of cementitious materials, due to agglomeration possibility. In this work, 0.5 % and 1.0 % dosages by mass of cement were used. The detailed mix proportions were shown in Table 2. Firstly, the GNPs were mixed with 225 ml of water in a 500 ml beaker, followed by ultrasonic treatment, until the uniform dispersion was achieved. The suspension was immediately put into the cement mortar mixer with cement and sand.

Table 1 / Tablica 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU PORTLANDZKIEGO 42,5, %

CHEMICAL COMPOSITION OF OP CEMENT, 42.5%

Compound / Składnik	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Insoluble residue / Pozostałość nierozpuszczalna
Content / Zawartość, %	62.55	21.69	4.38	3.34	2.89	1.59



Rys. 1. Obrazy nanocząstek grafitowych (a) ze skaningowego mikroskopu elektronowego oraz (b) z transmisyjnego mikroskopu elektronowego

Fig. 1. (a) The SEM and (b) the TEM images of GNPs

Table 2 / Tablica 2

SKŁADY ZAPRAW WZMACNIANYCH NCG

MIX PROPORTIONS OF GNPS REINFORCED CEMENT MORTARS

Sample name Nazwa próbki	GNPs mass fraction, % by mass of cement Dodatek NCG, % masy cementu	Water/cement ratio Stosunek wodno/cementowy	Cement, g	Water / Woda, ml	ISO standard sand Piasek normowy, g
S0	0	0.5	450	225	1350
S05	0.5	0.5	450	225	1350
S1	1.0	0.5	450	225	1350

na możliwość aglomeracji. Do badań zastosowano dodatki NCG w ilości 0,5 % i 1,0 % masy cementu. Szczegółowe proporcje mieszanki zostały przedstawione w tablicy 2. Najpierw zmieszano NCG z 225 ml wody w zlewce o pojemności 500 ml, a następnie poddawano obróbce ultradźwiękowej, aż do uzyskania jednolitej dyspersji. Zawiesinę natychmiast umieszczono w mieszalniku zapraw cementowych z cementem i piaskiem. Następnie zaformowano próbki o wymiarach 50 mm × 50 mm × 50 mm, a następnie zawibrowano w celu zagęszczenia. Uzyskaną zaprawę przed rozformowaniem umieszczono w przechowalni próbek na 24 h w temperaturze 20±2°C i wilgotności względnej powietrza 98%. Następnie próbki dojrzewały przez 27 dni w tych samych warunkach. Próbki zaprawy wzorcowej zostały przygotowane w ten sam sposób, ale bez dodatku NCG.

### 2.3. Metody

Wytrzymałość na ścislenie próbek badano na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej MTS YAW4306 po standardowym dojrzewaniu przez 28 dni oraz 3, 7, 14 i 28 dniach karbonatyzacji. Dla każdej zaprawy zbadano trzy próbki. Rozdrobnione próbki umieszczono w bezwodnym alkoholu etylowym w celu zatrzymania hydratacji, a następnie suszono próżniowo, po czym przygotowano do badań dyfrakcji rentgenowskiej i mikroskopii elektronowej.

Przyspieszone badanie odporności na karbonatyzację zostało przeprowadzone zgodnie z następującą procedurą. Po 26 dniach próbki wyjęto z przechowalni, następnie suszono w temperaturze 60°C przez 48 godzin. Dwie przeciwległe strony każdej próbki zostały uszczelnione woskiem. Następnie próbki zostały umiesz-

The uniformly mixed composite was then cast into a triple mould of 50 mm × 50 mm × 150 mm dimension, followed by vibrating for perfect packing. The attained mortar was put into a curing room for 24 h with a temperature of 20±2°C and an RH of 98%, before separating from the mould. After that, specimens were continued to cure for another 27 days in the same conditions. The control mortar specimen was prepared in the same process but without GNPs.

### 2.3. Methods

The compressive strength of samples was tested by universal testing machine MTS YAW4306 after carbonating for 0 [standard curing for 28 days], 3, 7, 14, and 28 days respectively. For each mortar three cube samples were examined. The crushed samples were soaked in anhydrous ethanol to stop hydration, followed by vacuum drying, and then were prepared for X-ray diffraction [XRD] and SEM investigations.

Rapid carbonation was conducted according to the following procedure. Specimens were taken from the curing room after curing for 26 days, dried at 60°C for 48 hours. The two opposite sides of each specimen were sealed with wax. Then the samples were put into a carbonation chamber with a controlled CO<sub>2</sub> concentration of 5% at the temperature of 20±2°C and relative humidity of 70%. The carbonation test durations were 3, 7, 14, and 28 days, respectively. After carbonation, the samples were taken out from the carbonation chamber, split into two halves, followed by phenolphthalein indicator [1% alcohol solution] treatment on the freshly exposed surfaces. The carbonation depth was recorded by using a Vernier calliper.

czony w komorze karbonatyzacji o kontrolowanym stężeniu CO<sub>2</sub> wynoszącym 5%, w temperaturze 20±2°C i wilgotności względnej 70%. Czas karbonatyzacji wynosił odpowiednio 3, 7, 14 i 28 dni. Po karbonatyzacji próbki pobrano z komory karbonatyzacyjnej, podzielono na dwie grupy, a następnie poddano działaniu wskaźnika -fenoloftaleiny [1% roztwór w alkoholu] na świeżo eksponowanych powierzchniach. Głębokość karbonatyzacji została zarejestrowana za pomocą suwmiarki z noniusem.

Skład fazowy surowców i uwodnionych kompozytów cementowych badano za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, przy użyciu dyfraktometru Miniflex 300 [Rigaku Co., Japonia] z krokiem skanowania 0,02° i w zakresie kątów od 5° do 60°. Każda próbka została zmielona na drobny proszek, a następnie przesiana przez sito o oczkach 75 μm. Mikrostrukturę i skład chemiczny w mikroobszarach badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Quanta 250 [FEI Co., USA], wyposażonego w spektrometr rentgenowski z dyspersją energii Quantax200 [Bruker, Niemcy].

### 3. Wyniki i dyskusja

#### 3.1. Wytrzymałość na ściskanie

Rys. 2 pokazuje wpływ dodatku NCG na wytrzymałość zaprawy cementowej na ściskanie. Na początku wytrzymałość zapraw S05 i S1 jest mniejsza niż dla próbki wzorcowej S0, co wskazuje, że NCG mają negatywny wpływ na hydratację cementu. Wraz z postępującą karbonatyzacją, wytrzymałość S0 wzrasta do wartości maksymalnej po 14 dniach karbonatyzacji, a następnie pojawia się zauważalny spadek, wskazując, że nadmiar CO<sub>2</sub> reaguje z produktami hydratacji cementu i powoduje ich rozpad i późniejszą utratę wytrzymałości. Wydaje się, że S05 ma taki sam przebieg zmian, ale o stosunkowo mniejszej wartości, co pokazuje, że mniejszy dodatek NCG ma niewielki wpływ na wytrzymałość. Wytrzymałość S1 gwałtownie się poprawiła po 3 dniach karbonatyzacji i była większa niż wytrzymałość S0 i nadal zwiększała się w kolejnych okresach karbonatyzacji. Po 28 dniach uzyskiwana jest poprawa o 6,3% w porównaniu z zaprawą wzorcową S0. Oczywiście jest, że większa ilość NCG ma wpływ na zwiększenie wytrzymałości stwardniałej zaprawy po karbonatyzacji. Można to przypisać synergii NCG i produktów karbonatyzacji - kryształów CaCO<sub>3</sub>. NCG wykazują efekt wypełnienia, jak również stanowią powierzchnię zarodkowania. Nanocząstki węglowe mają tendencję do wypełniania dużych porów, co prowadzi do zagęszczenia mikrostruktury matrycy zaprawy. Dodatkowo, stanowią podłoże porządkujące wzrost kryształów CaCO<sub>3</sub>. Powstały CaCO<sub>3</sub> osadza się w porach matrycy, co prowadzi do zmniejszenia średnic porów w warstwie skarbonatyzowanej, co jest korzystne dla wytrzymałości materiału (34).

#### 3.2. Badania karbonatyzacji

Wyniki badań karbonatyzacji w różnych przedziałach czasowych przedstawiono na rys. 3. Oczywiście głębokość karbonatyzacji [bezbarwny obszar na powierzchni pokazany na wstawce na rys.

The phase composition of raw materials and hydrated cement composites was analysed by XRD using Miniflex 300 diffractometer [Rigaku Co., Japan] with a scanning step of 0.02° and a deflection angle ranging from 5° to 60°. Each specimen was ground into fine powder and then sieved by 75 μm mesh. The microstructure and element characteristics of specimens were obtained using Quanta 250 scanning electron microscope [FEI Co., USA], equipped with Quantax200 X energy dispersive -ray spectrometer [Bruker, Germany].

### 3. Results and discussions

#### 3.1. Compression strength

The compression strength of cement composites with different carbonation time is evaluated. Fig. 2 shows the effect of GNPs on the compression strength of cement mortar. At the beginning, the strength of S05 and S1 were lower than the control specimen S0, which indicates that GNPs have a negative effect on the hydration of cement. With carbonation proceeding, the strength of S0 increases up to the peak value at the carbonation age of 14 days and then appears a noticeable drop, indicating that excess ingress of CO<sub>2</sub> attacks the hydration products of cement and causes its disintegration and subsequent loss of strength. It seems that S05 has the same course of change, but with a relatively low value, which illustrates that low dosage of GNPs has little effect on the strength. Eminently, the strength of S1 improved rapidly after carbonated for 3 days, which gradually exceed that of S0 and continue to develop during the following carbonation ages. An improvement of 6.3 % is obtained at carbonation for 28 days, compared with S0. It is evident that larger content of GNPs have an effective strength enhancement of hardened mortar after carbonation. This can be attributed to the synergy of GNPs and carbonation products [CaCO<sub>3</sub> crystals]. GNPs show fill effect as well as template effect. Carbon nanoparticles tend to fill in the large pores that make a denser microstructure of mortar matrix. In addition, GNPs offer templates for the ordering growth of CaCO<sub>3</sub> crystals. The formed CaCO<sub>3</sub> is deposited in the pore of matrix resulting in pore refinement of the carbonated layer, which is beneficial to the strength of the porous network (34).

#### 3.2. Carbonation analysis

Carbonation results at different ages are plotted as histogram and presented in Fig. 3. Obviously, the carbonation depth [colourless area on surface shown in the inset of Fig. 3] increases with the carbonation prolonged time. Yet, it is evident that the addition of GNPs makes a significant improvement in carbonation resistance. The carbonation depth in mortar doped with GNPs is lower than 1 mm and 7 mm at 3 days and 28 days, respectively. Compared with control mortar, the carbonation depths of S05 and S1 are reduced by 79.5% and 66.2% respectively at 3 days, while the figures fall to 16.6% and 13.2% respectively at 28 days. This can be attributed to the synergy of cement hydration and carbonation products. Among the hydration products, the CH and C-S-H are

3] zwiększa się wraz z wydłużaniem się czasu karbonatyzacji. Dodatek NCG przyczynia się do znacznej poprawy odporności na karbonatyzację. Głębokość karbonatyzacji w zaprawie z dodatkiem NCG wynosi mniej niż 1 mm i 7 mm odpowiednio po 3 i 28 dniach. W porównaniu z zaprawą wzorcową, głębokości karbonatyzacji S05 i S1 zmniejszają się odpowiednio o 79,5% i 66,2% po 3 dniach, natomiast po 28 dniach spadają odpowiednio do 16,6% i 13,2%. Można to przypisać synergii produktów hydratacji i karbonatyzacji cementu. Spośród produktów hydratacji, CH i C-S-H są najbardziej podatnymi na karbonatyzację fazami (34). Reakcje hydratacji cementu w zaprawach S05 i S1 są hamowane przez NCG, co powoduje powstawanie mniejszych ilości wodorotlenku wapnia i fazy C-S-H. Jest zgodne z wynikiem niższej wytrzymałości na ściskanie w najwcześniejszym okresie. Mimo to karbonatyzacja S05 i S1 jest mniej intensywna niż S0, szczególnie po 3 dniach obróbki karbonatyzacyjnej. Jest to prawdopodobnie spowodowane wspomnianą powyżej gęstszą mikrostrukturą, wypełnioną NCG i kryształami  $\text{CaCO}_3$ . Można zauważyć, że zwiększenie odporności na karbonatyzację powodowane przez dodatek NCG nie jest proporcjonalne do ilości, co wskazuje, że mniejszy dodatek jest nieco bardziej korzystny dla odporności na karbonatyzację.

### 3.3. Skład fazowy

Wyniki badań składu fazowego przedstawiono na rys. 4. Z rys. 4a wynika, że główne fazy krystaliczne występujące we wszystkich zaprawach po 28 dniach dojrzewania to kwarc, portlandyt i kalcyt. Niewielki refleks pochodzący od NCG w S05 i S1 jest ledwo wykrywalny, ponieważ główny refleks grafitu [ $2\theta=26,60^\circ$ ] znajduje się bardzo blisko głównego refleksu kwarcu [ $2\theta=26,64^\circ$ ]. Jednak wraz ze wzrostem zawartości NCG można stwierdzić nieznaczny spadek intensywności głównego refleksu pochodzącego od portlandytu, co świadczy o negatywnym wpływie NCG na szybkość hydratacji cementu. Po przyspieszonym badaniu karbonatyzacji proporcje faz w badanych zaprawach uległy pewnym zmianom. Z rys. 4b wynika, że refleks portlandytu [ $2\theta=18,06^\circ$ ] znika po 3 dniach karbonatyzacji, co wskazuje na pełne przereagowanie wodorotlenku wapnia w zaprawie S0. Dodatkowo, przedłużona karbonatyzacja powoduje względny przyrost węglanu wapnia. Natomiast na rysunkach 4c i 4d intensywności refleksu CH zmniejszają się wraz z upływem czasu karbonatyzacji, a ostatecznie zanikają po 28 dniach odpowiednio w S05 i po 14 dniach w S1. Zjawisko to wskazuje na większą odporność zapraw z dodatkiem NCG na karbonatyzację.

### 3.4. Mikrostruktura

Zdjęcia mikroskopowe trzech próbek dojrzewających przez 28 dni przedstawiono na rys. 5. W próbce wzorcowej S0 widać CH i C-S-H. W próbkach z NCG – S05 i S1 zauważyć można mniejsze ilości CH i C-S-H oraz większą ilość igłowego ettringitu, zaś mikrostruktura jest bardziej porowata niż w przypadku zaprawy wzorcowej. Jest to zgodne z tym, że S0 ma większą wytrzymałość na ściskanie niż S05 i S1 w tym czasie. Ponadto przyjmuje się, że

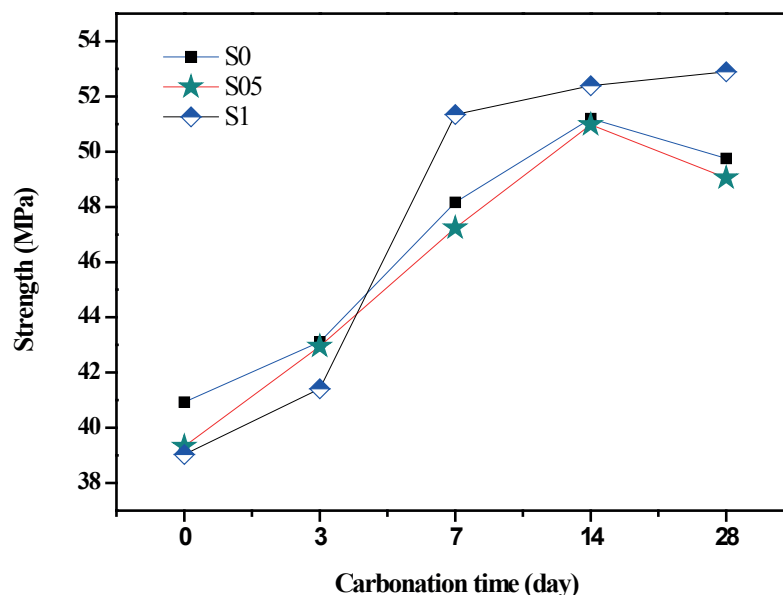
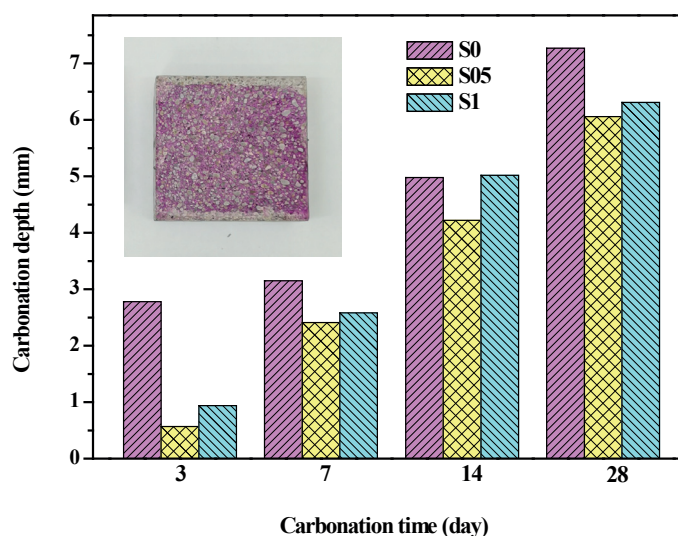


Fig. 2. Compressive strength of cement based composites

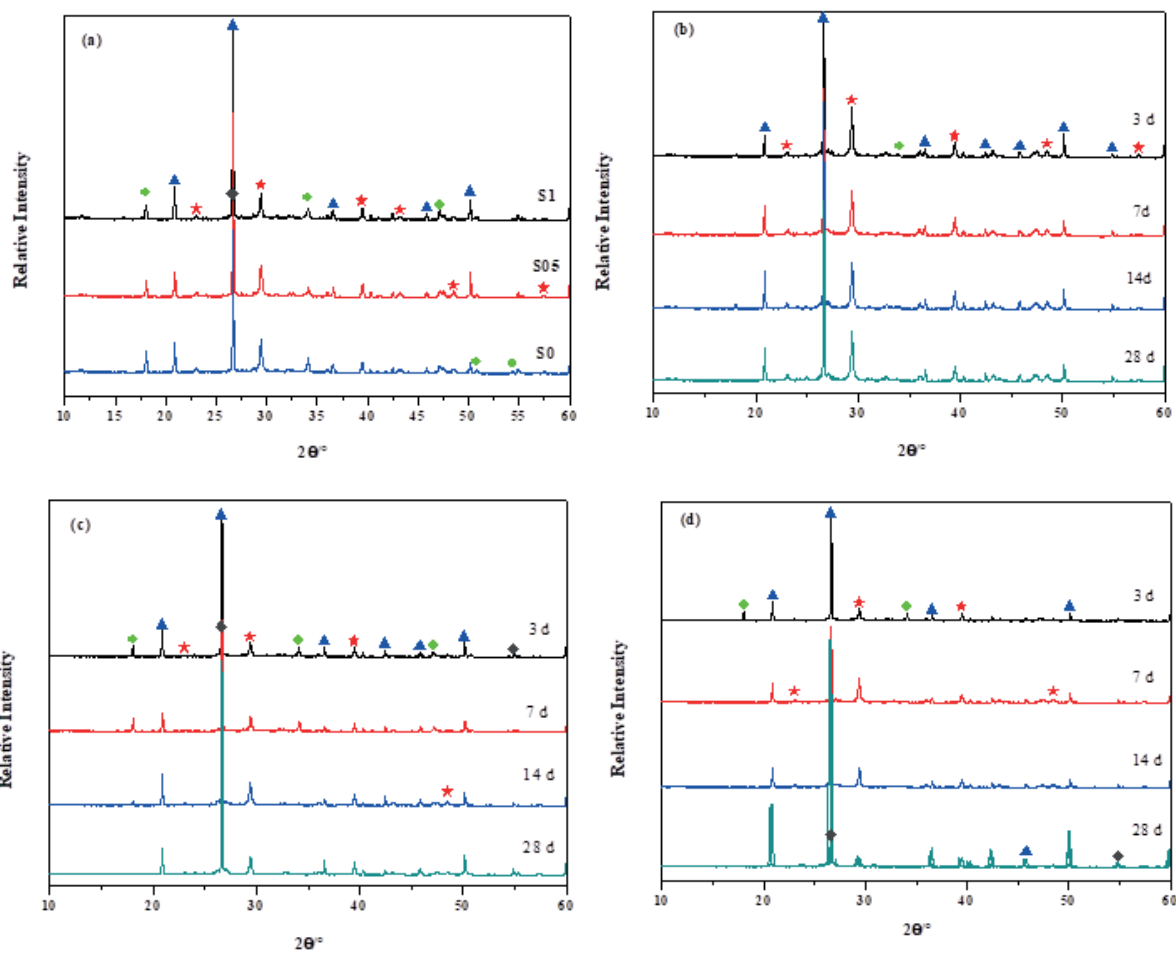
Rys. 2. Wytrzymałość na ściskanie kompozytów z cementu

the most susceptible phases to carbonation (34). The hydration reactions of S05 and S1 are decelerated by GNPs resulting in a smaller content of the CH and C-S-H, and this is consistent with the result of lower compression strength at an early age. Despite this, the carbonation of S05 and S1 is less intense than that of S0, especially after 3 days of carbonation treatment. This is probably due to mentioned above denser microstructure filled with GNPs and  $\text{CaCO}_3$  crystals. However, it can be observed that the enhancement of carbonation resistance by GNPs is not proportional to the dosage, indicating a lower dosage is slightly more beneficial for the carbonation resistance performance.



Rys. 3. Głębokość karbonatyzacji zapraw cementowych; wstawka: zdjęcie próbki po karbonatyzacji, poddanej działaniu wskaźnika fenoloftaleiny

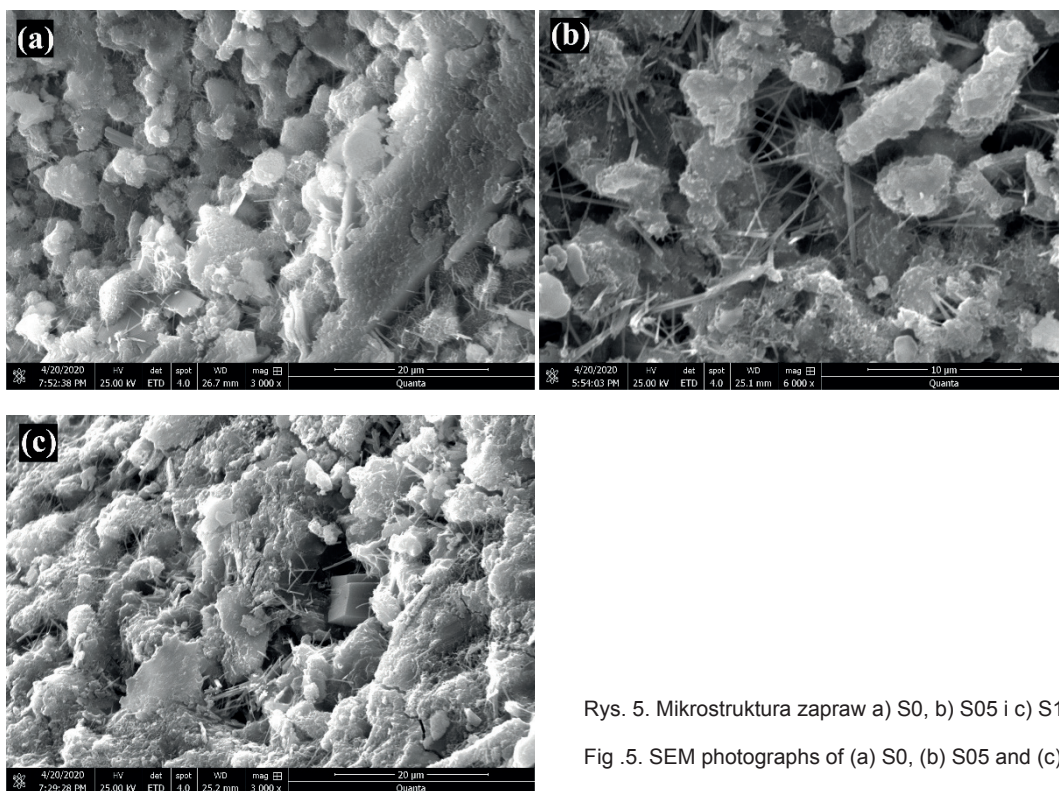
Fig. 3. Carbonation depth of cement based composites; Inset: the photograph of carbonated sample treated with phenolphthalein indicator



▲ quartz, ★ calcite, ● portlandite, ◆ graphite

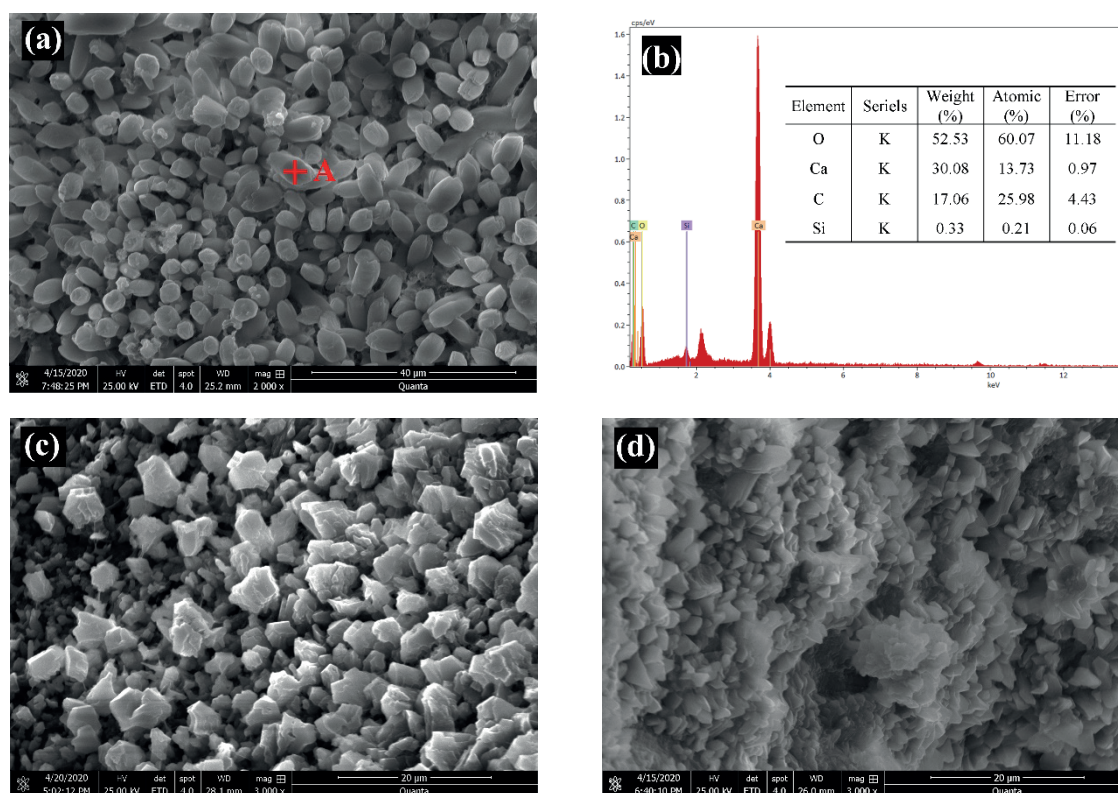
Rys. 4. Dyfraktogramy (a) próbek dojrzewających przez 28 dni w wodzie, oraz próbek po karbonatyzacji: (b) S0, (c) S05 i (d) S1

Fig. 4. XRD patterns of (a) samples cured for 28 days in water and samples after carbonation: (b) S0, (c) S05 and (d) S1



Rys. 5. Mikrostruktura zapraw a) S0, b) S05 i c) S1 dojrzewających przez 28 dni.

Fig. 5. SEM photographs of (a) S0, (b) S05 and (c) S1 after curing for 28 days.



Rys. 6. Zdjęcia mikrostruktury próbek a) S0, c) S05 i d) S1 po karbonatyzacji przez 28 dni, b) analiza EDX w pkt A w (a)

Fig. 6. SEM photographs of a) S0, c) S05 and d) S1 after carbonating for 28 days, b) EDX analysis in point A in (a)

ilość CH ma znaczący wpływ na odporność na karbonatyzację, ponieważ wodorotlenek wapnia ma największą zdolność wiązania  $\text{CO}_2$  (35).

Zdjęcia mikrostruktury zapraw poddanych karbonatyzacji przez 28 dni przedstawiono na rys. 6. Duża ilość regularnych cząstek jest obserwowana w S0. Za pomocą mikroanalizy rentgenowskiej można udowodnić, że głównymi składnikami tych cząstek są O, Ca i C, których względny udział masowy przedstawiony jest na wstawce – rys. 6b., dlatego najprawdopodobniej są to kryształy  $\text{CaCO}_3$ . Stwierdzono, że rozmiar kryształów  $\text{CaCO}_3$  w S0 jest mniejszy niż  $10\ \mu\text{m}$ , i pokrywają one powierzchnię stosunkowo luźną warstwą. Przeciwnie, niepełna karbonatyzacja występuje na rys. 6c z mniejszym rozmiarem cząstek  $\text{CaCO}_3$ . Na rys. 6d widać, że kryształy  $\text{CaCO}_3$  w S1 mają najmniejszą wielkość, mniejszą niż  $5\ \mu\text{m}$ . Kryształy te rosną i łączą się ze sobą, wypełniając pory i pęknięcia oraz tworząc ciągłą, gęstą mikrostrukturę. Może to być główną przyczyną wyższej wytrzymałości na ściskanie S1 w przeciwieństwie do S0 i S05, a także mniejszej podatności na karbonatyzację.

#### 4. Wnioski

W artykule zbadano wytrzymałość na ściskanie i odporność na karbonatyzację zapraw cementowych z domieszką NCG. Wyniki wykazują, że wpływ NCG jest różny dla poszczególnych dawek. Niewielka ilość NCG [0,5%] znacznie zwiększyła odporność na karbonatyzację. Maksymalną poprawę uzyskuje się po karbonatyzacji przez 3 dni, co oznacza zmniejszenie głębokości karbonatyzacji

#### 3.3. Phase composition

The results of XRD tests are presented in Fig. 4. It can be seen from Fig. 4a that the main crystalline phases present in all the mortars after 28 days of curing are quartz, Portlandite and calcite. The slight peak originating from GNPs in S05 and S1 can be hardly detected since the most prominent peak [ $2\theta=26.60^\circ$ ] of graphite is near to the peak of quartz [ $2\theta=26.64^\circ$ ]. But a slight decrease in the peak intensity of Portlandite can be observed with the increase of GNPs content, illustrating that GNPs have a negative effect on the rate of hydration of cement. After rapid carbonation treatment, the phase's proportions in examined mortars have experienced some changes. It is evident from the Fig. 4b that the peak of Portlandite [ $2\theta=18.06^\circ$ ] disappears immediately after carbonating for 3 days, indicating depletion of CH content by carbonation in S0. Additionally, prolonged carbonation results in a relative increment of calcium carbonate. While in Fig. 4c and 4d, the diffraction peaks of CH decrease with carbonation time, and ultimately disappear at 28 days in S05 and 14 days in S1, respectively. This phenomenon is related to the carbonation resistance of GNPs.

#### 3.4. SEM-EDX analysis

SEM photographs of three samples after curing for 28 days are depicted in Fig. 5. It can be seen in the control sample S0 that CH and C-S-H can be easily observed. Nevertheless, fewer CH and C-S-H and larger amount of needle-like ettringite are found in S05 and S1 as well as more porous microstructure. This is consistent with result that S0 has a higher compression strength than S05 and S1 at that time. Moreover, it is accepted that the amount of CH has



o 79,5%, w porównaniu do próbek wzorcowych. Podczas gdy w S05 stwierdzono niewielki negatywny wpływ na wytrzymałość na ściskanie, większy dodatek NCG wynoszący 1,0% masy cementu, może poprawić zarówno wytrzymałość jak i odporność na karbonatyzację. Maksymalna poprawa wytrzymałości i odporności na karbonatyzację zaprawy z 1% NCG w porównaniu z zaprawą wzorcową wyniosła odpowiednio 6,3% po 28 dniach i 66,2% po 3 dniach. Można to przypisać synergii NCG i produktu karbonatyzacji - kryształów  $\text{CaCO}_3$ . NCG wypełniają pory, jak również stanowią podłoże do wzrostu kryształów  $\text{CaCO}_3$ . Utworzony  $\text{CaCO}_3$  osadza się w porach matrycy, tworząc ciągłą, gęstą mikrostrukturę. Podsumowując, dodatek NCG w zakresie 0,5 - 1,0 % masy cementu poprawia odporność zaprawy cementowej na karbonatyzację.

## Podziękowania

Ten artykuł został wsparty przez Program Badań Edukacyjnych dla Nauczycieli Młodych i w Średnim Wieku Prowincji Fujian (JT180578).

## Literatura / References

1. J.A. Bogas, S. Real, A review on the carbonation and chloride penetration resistance of structural lightweight aggregate concrete, *Mater.* **12** (345620) (2019).
2. X. Pan, C. Shi, J. Zhang, L. Jia, L. Chong, Effect of inorganic surface treatment on surface hardness and carbonation of cement-based materials, *Cement Concrete Comp.* **90**, 218-224 (2018).
3. G. Li, W.J. Hu, H.Y. Cui, J.C. Zhou, Long-term effectiveness of carbonation resistance of concrete treated with nano- $\text{SiO}_2$  modified polymer coatings, *Constr. Build. Mater.* **201**, 623-630 (2019).
4. G. Li, H.Y. Cui, J.C. Zhou, W.J. Hu, Improvements of nano- $\text{TiO}_2$  on the long-term chloride resistance of concrete with polymer coatings, *Coatings* **9** (3235) (2019).
5. J. Li, Y.S. Ji, L.L. Zhang, B.L. Liu, Resistance to sulfate attack of magnesium phosphate cement-coated concrete, *Constr. Build. Mater.* **195**, 156-164 (2019).
6. M. Norhasri, M.S. Hamidah, A.M. Fadzil, Applications of using nano material in concrete: a review, *Constr. Build. Mater.* **133**, 91-97 (2017).
7. K. Snehal, B.B. Das, M. Akanksha, Early age, hydration, mechanical and microstructure properties of nano-silica blended cementitious composites, *Constr. Build. Mater.* **233** (UNSP 117212) (2020).
8. S. Haruehansapong, T. Pulngern, S. Chucheepsakul, Effect of nanosilica particle size on the water permeability, abrasion resistance, drying shrinkage, and repair work properties of cement mortar containing nano- $\text{SiO}_2$ , *Adv. Mater. Sci. Eng.* (4213690) (2017).
9. O.A. Naniz, M. Mazloom, Effects of colloidal nano-silica on fresh and hardened properties of self-compacting lightweight concrete, *J. Build. Eng.* **20**, 400-410 (2018).
10. Y. Zhang, H.Q. Liu, R.M. Tong, J. Ren, Effect of nano silica on freeze-thaw resistance of cement-fly ash mortars, cured in corrosive condition at different temperature, *CEMENT WAPNO BETON*, **24**, 137-143 (2019).
11. R. Madandoust, E. Mohseni, S.Y. Mousavi, M. Namnevis, An experimental investigation on the durability of self-compacting mortar containing nano- $\text{SiO}_2$ , nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and nano- $\text{CuO}$ , *Constr. Build. Mater.* **86**, 44-50 (2015).

a significant impact on the durability of cement based composites against  $\text{CO}_2$ , since CH has a  $\text{CO}_2$  binding capacity (35).

SEM-EDX images of mortars carbonated for 28 days are presented in Fig. 6. A large amount of regular particles are observed in S0. It can be proved by EDX that the main elements of these particles are O, Ca, and C the relative mass of which is presented in the inset of Fig. 6b. Therefore the particle can be  $\text{CaCO}_3$  crystals. It can be found that the size of  $\text{CaCO}_3$  crystals in S0 is lower than 10  $\mu\text{m}$ , which are packed and covered all over the matrix surface with a loose microstructure. On the contrary, incomplete carbonation is found in Fig. 6c with a smaller size of  $\text{CaCO}_3$  particle. It can be seen from Fig. 6d that  $\text{CaCO}_3$  crystals in S1 have the smallest size of less than 5  $\mu\text{m}$ . These crystals grow and assembled together, filling the pores and cracks and forming a consecutive and dense microstructure. This may be the main reason for a higher compression strength of S1 in contrast with S0 and S05 as well as lower susceptibility for carbonation.

## 4. Conclusion

In this paper, the compression strength and carbonation performance of cement mortars doped with GNPs were investigated. The results indicate that the effects of GNPs differ in dosage. A low amount of GNPs [0.5%] significantly enhanced the performance against carbonation. The maximum improvement is obtained after carbonation for 3 days, which is 79.5% lower than that of control specimen, in carbonation depth. While a slight negative effect is found in S05 for the compressive strength, the larger dosage of 1.0% of GNPs by the mass of cement can enhance both strength and the performance against  $\text{CO}_2$  penetration of cement mortar after carbonation. Compared with S0, the maximum improvements of S1 in strength and carbonation depth are 6.3% at 28 days and 66.2% at 3 days, respectively. This can be attributed to the synergy of GNPs and carbonation products -  $\text{CaCO}_3$  crystals. GNPs fill in the pores as well as templates for the growth of  $\text{CaCO}_3$  crystals. The formed  $\text{CaCO}_3$  is deposited in the pore of matrix resulting in consecutive and dense microstructure. In conclusion, GNPs addition in the range of 0.5 - 1.0 % by the mass of cement improves the durability of cement mortar towards carbonation.

## Acknowledgment

This work was supported by Educational Research Program for Young and Middle-aged Teachers of Fujian Province (JT180578).

12. K. Thangapandi, R. Anuradha, N. Archana, P. Muthuraman, O.A. Paul, R. Gobinath, Experimental study on performance of hardened concrete using nano materials, *Ksce. J. Civ. Eng.* **24** (2), 596-602 (2020).
13. T. Shi, Z.X. Li, J. Guo, H. Gong, C.P. Gu, Research progress on CNTs/CNFs-modified cement-based composites, *Constr. Build. Mater.* **202**, 290-307 (2019).
14. A. Jamrozik, R. Wisniowski, S. Stryczek, Effect of graphene oxide on properties of cement slurries, *CEMENT WAPNO BETON*, **23**, 59-65 (2018).
15. Y. Xu, J. Zeng, W. Chen, R. Jin, B. Li, Z. Pan, A holistic review of cement composites reinforced with graphene oxide, *Constr. Build. Mater.* **171**, 291-302 (2018).
16. W.J. Long, J.J. Wei, F. Xing, K.H. Khayat, Enhanced dynamic mechanical properties of cement paste modified with graphene oxide nanosheets and its reinforcing mechanism, *Cement Concrete Comp.* **93**, 127-139 (2018).
17. P. Alafogianni, K. Dassios, C.D. Tsakiroglou, T.E. Matikas, N.M. Barkoula, Effect of cnt addition and dispersive agents on the transport properties and microstructure of cement mortars, *Constr. Build. Mater.* **197**, 251-261 (2019).
18. 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-Basel.* **9** (463021) (2019).
19. X. Cui, D.C. Zhou, Y.L. Wang, B.G. Han, Properties of cement-based composites with nano-SiO<sub>2</sub> and carbon fibers, *CEMENT WAPNO BETON*, **23**, 317-323 (2018).
20. J. An, B.H. Nam, Y. Alharbi, B.H. Cho, M. Khawaji, Edge-oxidized graphene oxide (EOGO) in cement composites: cement hydration and microstructure, *Compos. Part B-Eng.* **173** (UNSP 106795) (2019).
21. H.J. Du, S.D. Pang, Dispersion and stability of graphene nanoplatelet in water and its influence on cement composites, *Constr. Build. Mater.* **167**, 403-413 (2018).
22. B. Wang, S. Deng, Effect and mechanism of graphene nanoplatelets on hydration reaction, mechanical properties and microstructure of cement composites, *Constr. Build. Mater.* **228** (UNSP 116720) (2019).
23. B.M. Wang, B.L. Guo, Y. Han, Y. Zhang, Y. Li, Microstructure synthesis and characterization of carbon nanofibers reinforced cement-based composites, *J. Test. Eval.* **47** (6), 4379-4388 (2019).
24. M.M. Hu, J.T. Guo, J.J. Fan, P.P. Li, D. Chen, Dispersion of triethanolamine-functionalized graphene oxide (TEA-GO) in pore solution and its influence on hydration, mechanical behavior of cement composite, *Constr. Build. Mater.* **216**, 128-136 (2019).
25. X.T. Qin, S.Y. Zhu, R.T. Zhang, X. He, Y. Jiang, Evaluation of stabilized graphite nanoplatelets: dispersion quality and mechanical properties of cement composites, *J. Test. Eval.* **47** (5), 3470-3479 (2019).
26. H. Peng, Y.P. Ge, C.S. Cai, Y.X. Zhang, Z. Liu, Mechanical properties and microstructure of graphene oxide cement-based composites, *Constr. Build. Mater.* **194**, 102-109 (2019).
27. L. Zhao, X.L. Guo, Y.Y. Liu, Y.H. Zhao, Z.T. Chen, Y.S. Zhang, L.P. Guo, X. Shu, J.P. Liu, Hydration kinetics, pore structure, 3D network calcium silicate hydrate, and mechanical behavior of graphene oxide reinforced cement composites, *Constr. Build. Mater.* **190**, 150-163 (2018).
28. B.M. Wang, S. Deng, Effect and mechanism of graphene nanoplatelets on hydration reaction, mechanical properties and microstructure of cement composites, *Constr. Build. Mater.* **228** (UNSP 116720) (2019).
29. B.M. Wang, R.Y. Zhao, Effect of graphene nano-sheets on the chloride penetration and microstructure of the cement based composite, *Constr. Build. Mater.* **161**, 715-722 (2018).
30. S.C. Devi, R.A. Khan, Effect of graphene oxide on mechanical and durability performance of concrete, *J. Build. Eng.* **27** (101007) (2020).
31. S. Prabavathy, K. Jeyasubramanian, S. Prasanth, G.S. Hikku, R. Robert, Enhancement in behavioral properties of cement mortar cubes admixed with reduced graphene oxide, *J. Build. Eng.* **28** (101082) (2020).
32. Y. Gao, H. Jing, Z. Zhou, W. Chen, M. Du, Y. Du, Reinforced impermeability of cementitious composites using graphene oxide-carbon nanotube hybrid under different water-to-cement ratios, *Constr. Build. Mater.* **222**, 610-621 (2019).
33. M. Tafesse, H.K. Kim, The role of carbon nanotube on hydration kinetics and shrinkage of cement composite, *Compos. Part B-Eng.* **169**, 55-64 (2019).
34. T. Chen, X. Gao, Effect of carbonation curing regime on strength and microstructure of portland cement paste, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization.* **34**, 74-86 (2019).
35. J.M. Marangu, J.K. Thiong'O, J.M. Wachira, Review of carbonation resistance in hydrated cement based materials, *J. Chem-NY.* (8489671) (2019).