

Badanie właściwości mechanicznych i trwałości betonu zawierającego nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ /tlenek grafenu i tlenku grafenu

Investigating the mechanical properties and durability indices of concrete containing $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ and GO nanoparticles

Mehdi Saliyani¹, Amin Honarbakhsh^{1,2*}, Rahele Zhiani^{3,4*}, Seyed Mojtaba Movahedifar¹, Alireza Motavalizadehkakhky³

¹Department of Civil Engineering, Neyshabur Branch, Islamic Azad University, Neyshabur, Iran.

²New Materials Technology and Processing Research Center, Department of Civil Engineering, Neyshabur Branch, Islamic Azad University, Neyshabur, Iran.

³Department of Chemistry, Neyshabur Branch, Islamic Azad University, Neyshabur, Iran.

⁴New Materials Technology and Processing Research Center, Department of Chemistry, Neyshabur Branch, Islamic Azad University, Neyshabur, Iran.

Corresponding Authors: A. Honarbakhsh, e-mail: a.honarbakhsh@iau-neyshabur.ac.ir; R. Zhiani, e-mail: r_zhiani2006@yahoo.com

Streszczenie

Najnowsze badania w przemyśle materiałów budowlanych uzasadniają częściowe zastąpienie cementu nanomateriałami. Nanokompozyt tlenku grafenu jest materiałem, który został ostatnio zaproponowany jako dodatek do betonu. Brak jest jednak badań nad zastosowaniem tych syntetycznych związków w betonie, a także niewiele wiadomo o wpływie tych materiałów na właściwości mechaniczne i trwałość betonu. Dlatego w niniejszej pracy laboratoryjnej, przeprowadzeniu syntezy nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ /tlenek grafenu i nanocząstek tlenku grafenu oraz potwierdzono je wynikami analiz spektroskopii w podczerwieni oraz za pomocą skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Nanocząstki te dodawano do betonu jako zamiennik cementu w ilości 1, 2, 3 i 4% masy cementu i zbadano ich wpływ na właściwości mechaniczne i trwałość próbek po 7, 28 i 90 dniach. Wyniki badań wykazują, że najlepsze wyniki w badaniach właściwości mechanicznych uzyskały mieszanki, w których cement zastąpiono odpowiednio 2% nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ /tlenek grafenu oraz 3% nanocząstek tlenku grafenu. Beton zawierający nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ /tlenek grafenu zwiększył wytrzymałość na ściskanie o 14% i wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu o 12% po 28 dniach utwardzania. Również w próbce zawierającej 2% nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ /tlenek grafenu zaobserwowano największą odporność na środowisko kwasowe najmniejszą przepuszczalność. Natomiast w teście ultradźwiękowym stwierdzono największą prędkość przejścia fali ultradźwiękowej w porównaniu z próbkami zawierającymi nanocząstki tlenku grafenu i z próbką wzorcową.

Słowa kluczowe: właściwości mechaniczne betonu, trwałość betonu, tlenek grafenu, nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$

Summary

Recent research in the construction industry justifies the partial replacement of cement by nanomaterials. Graphene oxide nanocomposite is a material that has been recently proposed as a suitable alternative for part of cement in concrete. However, there is no research on the addition of these synthetic compounds to concrete, and little is known about the effect of these materials on the mechanical and durability properties of concrete. Therefore, in this laboratory study, the synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ and GO nanoparticles was performed and confirmed with FT-IR, SEM, TEM analyses. These nanoparticles partially replaced cement by 1, 2, 3, and 4 % by mass of the cement, and their effect on mechanical and durability properties of concrete at the ages of 7, 28, and 90-day, were investigated. The results suggest that mixtures in which 2% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ and 3% GO substituted cement yielded the best results in the mechanical properties tests. Concrete containing $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ nanoparticles enhanced compressive strength by 14% and splitting tensile strength by 12% after 28-days of curing. Also, concrete containing 2% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$, had the highest resistance to an acidic environment, the lowest permeability, and the highest transient pulse velocity in the ultrasonic test, compared to the specimen containing GO nanoparticles and the control sample.

Keywords: mechanical properties of concrete, durability of concrete, graphene oxide, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ nanoparticles

1. Wprowadzenie

Beton jest szeroko stosowanym materiałem, który ma wiele zalet, a mianowicie dużą efektywność i zdolność adaptacji. Powszechnie wiadomo, że beton ma dużą wytrzymałość na ściskanie. Jednakże, ze względu na małą wytrzymałość na rozciąganie, jest określany jako materiał kruchy. Aby przezwyciężyć tę wadę, beton jest zwykle wzmocniany materiałami, które poprawiają jego elastyczność i wytrzymałość na rozciąganie po pierwszym pęknięciu. Beton jest zazwyczaj wynikiem współdziałania cementu, wody i kruszywa. Beton może być jednak wykonany z różnych rodzajów cementu i pucolan, żużli, dodatków, siarki, polimerów i włókien (1, 2).

Przemysł cementowy, jako jedna z najbardziej energochłonnych gałęzi przemysłu, od dawna boryka się z problemem ochrony środowiska. Badania wykazują, że nadmierne wydobycie surowców potrzebnych do produkcji cementu spowodowało zmniejszenie zasobów wapienia i pogorszenie warunków środowiskowych. Z drugiej strony, dwutlenek węgla powstający w procesie produkcji cementu, który stanowi około 7% globalnej emisji dwutlenku węgla, przyczynia się do globalnego ocieplenia i nasila szkodliwe skutki zjawiska cieplarnianego (3).

Producenci cementu dążą do ograniczenia zarówno energii potrzebnej do produkcji cementu, jak i gazów emitowanych w procesie produkcji cementu. Poszukuje się również materiałów, które mogą zastąpić cement (4-5). W ostatnich latach, wraz z wprowadzeniem nanotechnologii, pojawiło się nowe spojrzenie na technologię produkcji betonu. Oferuje ona poszerzenie wiedzy i fizykochemicznego zrozumienia reakcji i mikrostruktury betonu, a także poprawę jakości istniejących betonów i związanych z tym metod realizacji z wykorzystaniem nowych materiałów w nanoskali, w tym z nanocząstkami (6-9).

Biorąc pod uwagę uwodniony cement i obecność w mikrostrukturze zaczynu cementowego nanowymiarowych pustek, zastosowanie nanocząstek może być skuteczne w wypełnianiu niewielkich pustek w zaczynie cementowym i zwiększaniu wytrzymałości betonu (10-13). Nanomateriały węglowe [NW] skupiają na sobie wiele uwagi, ponieważ nie tylko modyfikują strukturę i właściwości mechaniczne hydratów cementu w nanoskali, ale także przyczyniają się do rozwoju wielofunkcyjnych kompozytów, takich jak przewodzący, termiczny i samozagęszczalny beton (14-20).

Spośród różnych rodzajów NW, grafen i jego pochodne są uważane za obiecujących kandydatów do wzmocnienia kompozytów cementowych ze względu na ich unikalne właściwości, takie jak wytrzymałość na rozciąganie 130 GPa, powierzchnię właściwą 2630 m²/g i dużą przewodność cieplną [5300 W/(m·K)]. Warunkiem koniecznym wzmocnienia grafenem jest jednorodność rozmieszczenia grafenu w matrycy cementowej lub fazie ciekłej zaczynu cementowego. Efektywna dyspersja grafenu w takim środowisku alkalicznym jest osiągnięta dzięki oddziaływaniom van der Waalsa i jonizacji, co prowadzi do dyspersji, a następnie wzmocnienia materiału (21). Tlenek grafenu [TG] ulega łatwo dyspersji w roztworze wodnym ze względu na obecność ujem-

1. Introduction

Concrete is a widely used material that has multiple advantages such as high efficiency and adaptability. It is generally known that concrete has high compressive strength. However, due to its low tensile strength, it is referred to as a brittle material. To overcome this drawback, concrete is usually reinforced with materials that improve its flexibility and tensile strength, after the first fracture. Concrete is generally the result of the interaction of cement, water, and aggregates. However, concrete may be made of various types of cement and pozzolans, slags, additives, sulfur, polymers, fibers, etc. (1, 2).

The cement industry, as one of the most energy-intensive industries, has long faced the issue of environmental protection. Research shows that excessive extraction of raw materials needed to produce cement, has reduced limestone resources and degraded environmental conditions. On the other hand, the CO₂ produced in the cement production process, which accounts for about 7% of the global carbon dioxide emission, contributes to the global warming and intensifies the deleterious effects of the greenhouse phenomenon (3).

Cement manufacturers seek to reduce both the energy required to produce cement and the gas emitted in the cement production process. They are also in search of materials that can replace cement (4-5). In recent years, with the introduction of nanotechnology, a new perspective on concrete technology has been presented. It offers expanded knowledge and physicochemical understanding of reactions and concrete microstructure, as well as the improved quality of existing concretes and related implementation methods using new nanoscale materials with the same nanoparticles (6-9).

Taking into account the hydrated cement and the presence of nano-sized cavities in its structure, the use of nanoparticles can be effective in filling the small cavities in the cement paste and increasing the strength of concrete (10-13). Carbo nanomaterials [CN_s] have attracted a great deal of attention because they not only modify the structures and mechanical properties of cement hydrates at the nanoscale, but also contribute to the development of multipurpose composites such as conductive, thermal, and self-compacting concrete (14-20).

Among different types of CNs, graphene and its derivatives are considered as promising candidates for the reinforcement of cementitious composites due to their unique properties such as tensile strength of 130 GPa, a specific surface area of 2630 m²/g and high thermal conductivity [5300 W/(m·K)]. A prerequisite of graphene reinforcement is graphene monotonousness in a cement matrix or cement paste pore solution [CPS]. However, the effective dispersion of graphene in such an alkaline environment is achieved due to the strong bond of van der Waals and ionization intervention, which leads to dispersion and subsequently reinforcement (21). Graphene oxide [GO] is easily dispersed in an aqueous solution due to the presence of negatively charged oxygen functional groups such as hydroxyl, epoxy, and carboxyl groups, which are linked

nie naładowanych tlenowych grup funkcyjnych, takich jak grupy hydroksylowe, epoksydowe i karboksylowe, które są połączone z krawędziami arkuszy TG (22). Ponadto, reakcje chemiczne i wiązania kowalencyjne mogą być tworzone pomiędzy hydratami cementu a grupami funkcyjnymi w TG, prowadząc do uwodnienia, zagęszczenia matrycy, wzmocnienia wiązań pomiędzy cementem a włóknami oraz poprawy zdolności przenoszenia obciążeń przez kompozyty cementowe (23-24).

Niewiele jest badań dotyczących zastosowania nano-grafenu w betonie. Ze względu na to, że nano-grafen i jego działanie nie zostały w pełni poznane, większość artykułów dotyczyła wstępnych efektów zastosowania tego materiału w uwodnionym zaczynie cementowym (25). W wielu pracach badano wpływ tlenku grafenu na właściwości materiałów z cementu (26, 27). Hu i in. (28, 29), wykorzystując metody dynamiki molekularnej, opracowali powierzchniowy model molekularny TG i hydratów cementu. Stwierdzili, że jony Ca^{2+} i wiązania wodorowe odgrywają główną rolę w przyłączaniu tlenu w łańcuchach krzemianowych i wiązaniu grup funkcyjnych na arkuszach TG. Te połączenia międzyfazowe znacznie wzmacniają arkusze Ca-H i TG. Du i in. (30) wykazali, że odporność betonu na jony chlorkowe i wnikanie wody może być znacznie poprawiona przez dodatek nano-grafenu ze względu na ulepszoną mikrostrukturę i zwiększone pęcznienie betonu. Lu i in. (31, 32) wykazali, że umiarkowana ilość TG może poprawić właściwości mechaniczne materiałów ze zwykłego cementu portlandzkiego i cementu z tlenochlorkiem magnezu, a połączenia międzyfazowe pomiędzy PVA/węglem a hydratami cementu mogą być również wzmocnione poprzez wzajemne powiązanie tlenu grafenu (33-35). Uważa się, że dzięki szybkiej syntezie i małym kosztom wytwarzania tlenku grafenu, ma on duży potencjał do wykorzystania jako opłacalny nanomateriał węglowy do wzmocniania materiałów cementowych, o dobrej trwałości (36).

Jeśli chodzi o wpływ nanokompozytów na właściwości mechaniczne betonu, bardzo ważne jest zbadanie nanokompozytu $Fe_3O_4/SiO_2/TG$, i porównanie jego działania z działaniem nonometrycznego tlenku grafenu, ponieważ nanokompozyt ten, oprócz właściwości magnetycznych, zwiększa powierzchnię kontaktu. Dlatego też w niniejszej pracy zbadano wpływ tych dwóch nanocząstek na beton i porównano je ze sobą.

2. Materiały i metody

Materiały chemiczne o wysokiej czystości zostały zakupione od firm Fluka i Merck.

2.1. Ogólna procedura przygotowania tlenku grafenu

Tlenek grafenu przygotowano według metody Hummersa, opisaną we wcześniejszej literaturze, zmodyfikowanej przez naszą grupę i inne osoby (37). Do kolby trój szyjnej o pojemności 500 ml dodano 180 ml H_2SO_4 , a następnie 1,0 g proszku grafitowego. Następnie dodano 6,0 g nadmanganianu potasu i całość mieszano przez 2 h. Rozcieńczoną zawiesinę mieszano przez 12 h w temp. $90^\circ C$. Na koniec wkraplano 30% H_2O , aż do momentu, gdy nie tworzyły się

to the edges of GO sheets (22). In addition, chemical reactions and covalent bonds can be forged between cement hydrates and functional groups in GO, leading to hydration, compacted matrix, strengthened the bond between cement and fiber, and improved load transfer capacity of cementitious composites (23-24).

There is a paucity of studies on the use of nano-graphene in concrete. Since nano-graphene and its effects are not fully known, most papers have looked into the initial effects of using this material in hydrated cement paste (25). Many studies have investigated the effect of GO on the properties of cement-based materials (26, 27). Hu et al. (28, 29), using the dynamic molecular method, developed the surface molecular model of GO and cement hydrate. They found that Ca^{2+} ion and H bonds played a major role in oxygen connection in silicate chains and bonded functional groups on GO sheets. These interfacial connections significantly reinforce the Ca-H and GO sheets. Du et al. (30) showed that the resistance of concrete to chloride ions and water infiltration can be considerably improved by the addition of nano-graphene, due to the refined microstructure and increased concrete swelling. Lu et al. (31, 32) showed that a moderate amount of GO could improve the mechanical properties of ordinary Portland cement and magnesium oxychloride cement, and that the interfacial connections between PVA/carbon and cement hydrates could also be reinforced through GO reciprocal link (33-35). It is believed that with the rapid synthesis and low cost of GO, it has great potentials to be used as cost-effective CNs for reinforcing cement-based materials with long-lasting durability (36).

As for the effects of GO on the mechanical properties of concrete, it is highly important to study $Fe_3O_4/SiO_2/GO$ nanocomposite, because this nanocomposite, in addition to its magnetic feature, increases the contact surface. Therefore, this paper examines the effects of these two nanoparticles on concrete and compares them with each other.

2. Experimental

Chemical materials were purchased from Fluka and Merck in high purity.

2.1. General procedure for the preparation of GO

GO was prepared by a modified Hummers method described in previous literature from our group and other people, respectively (37). Briefly, 180 ml of H_2SO_4 was added into a 500 ml three mouth flask followed by adding 1.0 g of graphite powders. Then, 6.0 g of potassium permanganate was added and the whole system was stirred for 2 h. And the diluted suspension was stirred for 12 h at $90^\circ C$. Finally, 30% H_2O was dropped until no bubbles were formed. After the reaction, the mixture was filtered and washed by 0.2 mol/l HCl and ultrapure water, respectively, till the pH=7.0. The obtained product was dried for use.

pęcherzyki. Po zakończeniu reakcji mieszaninę filtrowano, a następnie przemywano odpowiednio 0,2 mol/l HCl i wodą ultraczystą do uzyskania pH=7,0. Następnie otrzymany produkt wysuszono.

2.2. Ogólna procedura przygotowania nanocząstek magnetycznych Fe_3O_4

Procedura syntezy była następująca:

1. Rozpuszczono 0,01 mol $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ i 0,03 mol $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ w 200 ml wody destylowanej, a następnie dodano glikol polietylenowy [PEG, 1,0 g, masa molowa 6000].
2. Do roztworu dodawano wodorotlenek sodu [NaOH] i kontrolowano wartość pH w zakresie $12 \leq pH \leq 13$.
3. Do powyższej zawiesiny dodano 5 ml hydratu hydrazyny [$N_2H_4 \cdot H_2O$, stężenie 80%]. Reakcję kontynuowano przez ok. 24 h w temperaturze pokojowej. W tym czasie wartość pH była regulowana za pomocą NaOH i utrzymywana w zakresie $12 \leq pH \leq 13$. Nanocząstki czarnego Fe_3O_4 były następnie kilkakrotnie płukane wodą zjonizowaną (38).

2.3. Ogólna procedura przygotowania nanocząstek magnetycznych Fe_3O_4/SiO_2

Nanocząstki magnetyczne Fe_3O_4 w ilości 0,02 mol zdyspergowano w mieszaninie 80 ml etanolu, 20 ml wody dejonizowanej i 2,0 ml 28% wodnego roztworu amoniaku [$NH_3 \cdot H_2O$], a następnie dodano 0,20 g ortokrzemianu tetraetylu [TEOS]. Po energicznym mieszanii przez 24 h, końcową zawiesinę wielokrotnie przemyto, kilkakrotnie przesączono i wysuszono w temperaturze 60°C w atmosferze powietrza (38).

2.4. Ogólna procedura przygotowania $Fe_3O_4/SiO_2/NH_2$

Do 5 ml (3-aminopropyl)trietoksylosilanu [APTS] i 20 ml bezwodnego roztworu toluenu dodano 0,5 g cząstek Fe_3O_4/SiO_2 i poddano reakcji przez 12 h w atmosferze azotu w temperaturze 50°C. Następnie produkt zbierano metodą separacji magnetycznej i przemywano wodą do pH = 7,0. Na koniec otrzymany kompozyt Fe_3O_4/SiO_2-NH_2 suszono w próżni.

2.5. Ogólna procedura przygotowania nanocząstek $Fe_3O_4/SiO_2/TG$

0,2 g TG poddano dyspersji w 100 ml wody. Następnie do roztworu dodano 3 mg chlorowodoru N-(3-Dimetyloaminopropyl)-N'-etylokarbodiimidu [EDC] i 28 mg N-hydroksysukcynimidu [NHS]. Następnie do roztworu dodano 200 mg nanocząstek Fe_3O_4/SiO_2-NH_2 i mieszano przez 30 min. Następnie mieszanina reagowała przez 2 h w temperaturze 80°C. Produkt końcowy został oddzielony, przemyty i wysuszony.

Grupa NH_2 jest używana jako mostek do chemicznego wiązania SiO_2 z tlenkiem grafenu na nanocząstkach Fe_3O_4/SiO_2 . Para elektronów azotu atakuje węgiel, który w tlenku grafenu ma centrum dodatnie, i powstaje wiązanie.

2.2. General procedure for the preparation of Fe_3O_4 MNPs

The synthesis procedure was as follows:

1. 0.01 mol $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ and 0.03 mol $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ were dissolved in 200 ml distilled water, followed by the addition of polyethylene glycol [PEG, 1.0 g, MW 6000].
2. Sodium hydroxide [NaOH] was added to the solution and the pH value was controlled in the range $12 \leq pH \leq 13$.
3. 5 ml of hydrazine hydrate [$N_2H_4 \cdot H_2O$, 80% concentration] was added to the above suspension. The reaction was continued for about 24 h at room temperature. During this period, the pH value was adjusted by NaOH and kept in the range $12 \leq pH \leq 13$. The black Fe_3O_4 NPs were then rinsed several times with ionized water (38).

2.3. General procedure for the preparation of Fe_3O_4/SiO_2 MNPs

0.02 mol of Fe_3O_4 MNPs were dispersed in a mixture of 80 ml of ethanol, 20 ml of deionized water and 2.0 ml of 28% concentrated ammonia aqueous solution [$NH_3 \cdot H_2O$], followed by the addition of 0.20 g of tetraethyl orthosilicate [TEOS]. After vigorous stirring for 24 h, the final suspension was repeatedly washed, filtered for several times and dried at 60°C in the air (38).

2.4. General procedure for the preparation of $Fe_3O_4/SiO_2/NH_2$ nanoparticles

0.5 g of Fe_3O_4/SiO_2 was added to 5 ml of (3- Aminopropyl) triethoxysilane [APTS] and 20 ml of the anhydrous toluene solution and reacted for 12 h under the atmosphere of N_2 at 50°C. Then the product was collected by magnetic separation and washed with water till pH = 7.0. Finally, the obtained composite - Fe_3O_4/SiO_2-NH_2 was dried under vacuum.

2.5. General procedure for the preparation of $Fe_3O_4/SiO_2/GO$ nanoparticles

0.2 g of GO was dispersed in 100 ml of water. Afterwards, 3 mg of N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride [EDC] and 28 mg of N-Hydroxysuccinimide [NHS] were added into the solution. Then, 200 mg of Fe_3O_4/SiO_2-NH_2 was added to the solution and stirred for 30 min. Subsequently, the mixture reacted for 2 h at 80°C. The final product was separated, washed, and dried.

The NH_2 group is used as a bridge to chemically bond SiO_2 to GO on Fe_3O_4/SiO_2 nanoparticles. The nitrogen electron pair attacks the carbon, which has a positive center in graphene oxide, and the bond is created.

2.6. Materials

The cement used to manufacture concrete specimens was type II Portland cement, produced by Semnan Cement Factory. Two types of aggregates were employed; the coarse-grained materials consisted of crushed gravel which passed through a 10 mm sieve

Tablica 1 / Table 1

WŁAŚCIWOŚCI KRUSZYW

PHYSICAL PROPERTIES OF AGGREGATES

Type / Rodzaj kruszywa	Maximum particle size Największy rozmiar ziaren, mm	Specific density Gęstość właściwa, kg/m ³	Water absorption Nasiąkliwość, %	Fineness modulus Moduł uziarnienia, -
River sand [fine aggregate] Piasek rzeczny [kruszywo drobne]	4.75	2500	1.11	2.7
Crushed gravel [coarse aggregate] Żwir kruszony [kruszywo grube]	10	2560	1.02	6.1

2.6. Materiały

Do wykonania próbek betonowych użyto cementu portlandzkiego typu II, produkowanego przez Semnan Cement Factory. Zastosowano dwa rodzaje kruszyw; materiały gruboziarniste składały się ze żwiru kruszonego, który przechodził przez sito 10 mm oraz piasku rzecznoego jako kruszywa drobnego, który przechodził przez sito 4,75 mm, zgodnie z wymaganiami normy ASTM C33. Właściwości kruszyw przedstawiono w tablicy 1. Jako wody zarobowej użyto wody pitnej. Aby uzyskać dla wszystkich mieszanek opad stożka o wartości 20±100 mm zastosowano ciekły superplastyfikator polikarboksyłanowy [GLENIUM 51P].

2.7. Wykonanie próbek betonu

W niniejszych badaniach laboratoryjnych, jak pokazano w tablicy 2, badano różne kombinacje składów, w których zastępowano odpowiednio 1, 2, 3 i 4 % masowych cementu nanocząstkami Fe₃O₄/SiO₂/TG i nanocząstkami TG. Współczynnik wodno-cementowy wynosił 0,4. Całkowita zawartość spoiwa we wszystkich recepturach wynosiła 450 kg/m³ [spoiwo to suma cementu i nanocząstek]. W celu określenia wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie przy rozłupywaniu, próbki sześciennie i cylindryczne poddano badaniom zgodnie z normą BS 1881: Część 116 oraz normą ASTM C496. Do wykonania próbek do badania wytrzymałości na ściskanie zastosowano kostki o wymiarach 10 cm × 10 cm × 10 cm, a do wykonania próbek do badania wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu walce o wymiarach φ15 cm × 30 cm. Należy

and the river sand as fine aggregates which passed through a 4.75 mm sieve in compliance with the specifications of ASTM C33. The properties of aggregates are presented in Table 1. Drinking water was used for specimens preparation. To obtain a slump of 20±100 mm for all concrete mixes, superplasticizer based on polycarboxylic polymers [GLENIUM 51P] was used in the liquid form along with water to produce the specimen.

2.7. Producing concrete specimen

In this laboratory study, as shown in Table 2, various mix proportions were considered by replacing Fe₃O₄/SiO₂/GO and GO nanoparticles with 1, 2, 3, and 4 mass % of cement in a water-cement ratio of 0.4. The total content of cementitious materials in all designs was 450 kg/m³ [cementitious material indicates the sum of cement and nanoparticles]. In order to determine compressive and splitting tensile strengths, the cubic and cylindrical specimens were respectively tested in accordance with BS 1881: Part 116 and ASTM C496 standards by hydraulic test jack. For the compressive strength test's specimen, cubic molds of 10 cm × 10 cm × 10 cm, and for the splitting tensile strength test's specimen, cylindrical molds of 15 cm × 30 cm were used. It should be noted that in mixes containing nanoparticles, nanoparticles and water were made into a slurry and were added to the mixture. After the superplasticizer had been added, if the slump was suitable [80 mm to 120 mm], concrete was poured into the molds. After 24 h, the samples were demolded and the specimens were placed in water for processing until they reached the desired age. For 90-day specimens, these

Tablica 2 / Table 2

SKŁADY BETONÓW

MIX DESIGN

Specimen / Próbką	Cement, kg/m ³	Water Woda, kg/m ³	Fe ₃ O ₄ / SiO ₂ / GO Fe ₃ O ₄ / SiO ₂ / TG, kg/m ³	GO / TG, kg/m ³	Sand Piasek, kg/m ³	Gravel Żwir, kg/m ³	Superplasticizer Upłynniacz, kg/m ³
Control sample / Probka wzorcowa	400	180	-	-	1225	525	0.6
Fe ₃ O ₄ / SiO ₂ / GO 1%	396	180	4	-	1225	525	0.6
Fe ₃ O ₄ / SiO ₂ / GO 2%	392	180	8	-	1225	525	0.6
Fe ₃ O ₄ / SiO ₂ / GO 3%	388	180	12	-	1225	525	0.6
Fe ₃ O ₄ / SiO ₂ / GO 4%	384	180	16	-	1225	525	0.6
GO 1%	396	180	-	4	1225	525	0.6
GO 2%	392	180	-	8	1225	525	0.6
GO 3%	388	180	-	12	1225	525	0.6
GO 4%	384	180	-	16	1225	525	0.6

zauważyć, że w przypadku receptur zawierających nanocząstki, z nanocząstek i wody sporządzano zawiesinę i następnie dodawano do mieszaniny. Po dodaniu superplastyfikatora, przy odpowiednim opadzie stożka [80 mm do 120 mm], beton wlewany był do formy. Po 24 godzinach próbki rozformowano i umieszczono w wodzie, aż do osiągnięcia odpowiedniego wieku. W przypadku próbek po 90 dniach, próbki wyjęto z wody po 28 dniach i następnie przechowywano w temperaturze pokojowej w powietrzu, do momentu osiągnięcia 90 dni.

2.8. Badania wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie przy rozłupywaniu

W celu określenia wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie przy rozłupywaniu, próbki w formie kostek i walców poddano badaniom zgodnie z normą BS 1881: Część 116 oraz normą ASTM C496.

2.9. Badanie podciągania kapilarnego

Badanie podciągania kapilarnego wody przeprowadzono po 28 dniach dojrzewania zgodnie z normą ASTM C1585. W tym badaniu przyjęto, że maksymalny czas pomiaru nasiąkliwości dla próbki wynosi 64 min.

Nasiąkliwość wynikającą z podciągania kapilarnego określono zgodnie z równaniem [1]

$$I = \Delta M / A\rho \quad [1]$$

gdzie:

I = nasiąkliwość, mm

ΔM = zmiana masy próbki w czasie t , g

A = powierzchnia kontaktu z wodą, mm^2

ρ = ciężar właściwy wody, g/mm^3

Jednym z mechanizmów absorpcji wody w betonie jest kapilarne działanie porów w zaczynie. W zależności od stosunku wody do cementu i stopnia uwodnienia zaczynu cementowego, średnica porów kapilarnych jest różna. Właściwości betonu w środowiskach silnie korozyjnych są w dużej mierze uzależnione od przepuszczalności cieczy.

2.10. Badanie szybkości przejścia fali ultradźwiękowej

Badania ultradźwiękowe po 7, 28 i 90 dniach dojrzewania przeprowadzono na próbkach sześciennych o wymiarach $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ po 7, 28 i 90 dniach zgodnie z normą ASTM C597-09. Prędkość przejścia fali otrzymano z równania [2]. W tej zależności l jest długością próbki, a t czasem, w którym impuls ultradźwiękowy przechodzi się przez próbkę.

$$V = l/t \quad [2]$$

2.11. Środowisko kwasów

Opowiednia odporność korozyjna materiałów stosowanych w środowiskach agresywnych jest podstawowym wymogiem. Beton wykonany z cementu portlandzkiego, ze względu na swój skład chemiczny i mikrostrukturę, słabo sprawdza się w środowisku kwa-

specimens were removed from the water after 28-days and kept at room temperature in air until they reach 90-days of age.

2.8. Compressive and splitting tensile strength tests

In order to determine compressive and splitting tensile strengths, the cubic and cylindrical specimens were respectively tested in accordance with BS 1881: Part 116 and ASTM C496 standards by hydraulic test jack.

2.9. Capillary uptake test

Capillary uptake test was performed after 28-days of curing according to ASTM C1585. In this experiment, the maximum measurement time of water absorption for the specimen was considered to be 64 min.

The amount of cumulative water absorption by the capillary action was determined according to Equation [1]

$$I = \Delta M / A\rho \quad [1]$$

where:

I = cumulative water absorption (mm)

ΔM = change of specimen mass at time t (gr)

A = surface in contact with water (mm^2)

ρ = density of water (gr/mm^3)

One way of water absorption in concrete is the capillary action of pores within the paste. Depends on the water-to-cement ratio and the degree of hydration of the cement paste, the diameter of capillary spaces may vary. The performance of concrete in highly corrosive environments is largely a function of the permeability for liquids.

2.10. Ultrasonic test

Ultrasonic test at 7, 28, and 90-days of curing was performed on cubic specimens of size $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ after 7, 28, and 90 days of curing according to ASTM C597-09 standard. The velocity of pulse transmission was obtained from Equation [2]. In this relation, l is the length of the specimen and t is the time during which the sound travels through the specimen.

$$V = l/t \quad [2]$$

2.11. Acidic environment

The proper performance of materials used in corrosive and aggressive environments is a basic requirement. Concrete made of Portland cement, due to its chemical composition and microstructure, has a poor performance in acidic environments. Hence, it is essential to use alternative cement materials to improve performance. In this study, a sulfuric acid solution with $\text{pH} = 3$ was prepared and specimens were immersed in it [all specimens were weighed before immersion in sulfuric acid solution] and then at 4, 8, 12, and 16 weeks, the mass of specimens were measured after acid exposure. Also, the compressive strength of specimens was determined according to BS 1881: Part 116 standard.

śnym. W związku z tym konieczne jest zastosowanie alternatywnych materiałów cementowych w celu poprawy właściwości użytkowych. Podczas badań przygotowano roztwór kwasu siarkowego o pH = 3 i zanurzono w nim próbki [wszystkie próbki uprzednio zważono], a następnie po 4, 8, 12 i 16 tygodniach zmierzono masę próbek po działaniu kwasu. Oznaczono również wytrzymałość na ściskanie próbek zgodnie z normą BS 1881: Część 116.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Potwierdzenie skuteczności syntezy nanocząstek

Zsyntetyzowane nanocząstki zostały zbadane za pomocą fourierskiej spektroskopii w podczerwieni oraz skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Rysunek 1 przedstawia widma w podczerwieni dla nanocząstek odpowiednio: TG, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ oraz $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$.

Pasma przy 3410 i 1620 cm^{-1} są przypisane do wiązania rozciągającego -OH ze względu na obecność powierzchniowych grup hydroksylowych i wody. Dla wszystkich nanomateriałów zaobserwowano pasma adsorpcyjne przy 580 cm^{-1} , co można przypisać drganiom Fe-O w fazie magnetycznej. Dwa typowe pasma dla krzemionki występują w widmach $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ oraz $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$. Silne pasmo przy 1094 cm^{-1} odpowiada asymetrycznym drganiom rozciągającym Si-O-Si, a słabe pasmo przy 477 cm^{-1} przypisane jest drganiom C-Si-O. Wraz z powstaniem powłoki krzemionkowej na powierzchni magnetytu po reakcji aminowania pojawia się kilka pomniejszych pasm w rejonie 2800-3000 cm^{-1} , które są przypisane do drgań rozciągających C-H łańcuchów węglowodorowych. W przypadku nanocząstek tlenku grafenu, pasma przy 1619, 1386 i 1069 cm^{-1} są przypisane odpowiednio do zginania H-O-H, drgań C-H i rozciągania C-O. Pasma pochodzące od tlenku grafenu na widmie $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ są nieco słabsze.

Obrazy mikroskopowe zsyntetyzowanych nanocząstek przedstawiono na rys. 2. Jak pokazano na rys. 2a i 2e, nanocząstki magnetyczne Fe_3O_4 były prawie monodispersyjne i miały jednorodny rozmiar. Na rysunkach 2b i 2f wyraźnie widać, że nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ miały prawie równomierny rozkład wielkości ziaren i nie wykazywały silnej agregacji. Zewnętrzna powierzchnia kulistego Fe_3O_4 została z powodzeniem pokryta warstwą krzemionki, która może skutecznie chronić rdzeń z Fe_3O_4 przed utlenianiem i aglomeracją oraz zapobiegać korozji Fe_3O_4 w środowisku kwaśnym. Rys. 2c i 2g pokazują morfologię arkuszkową

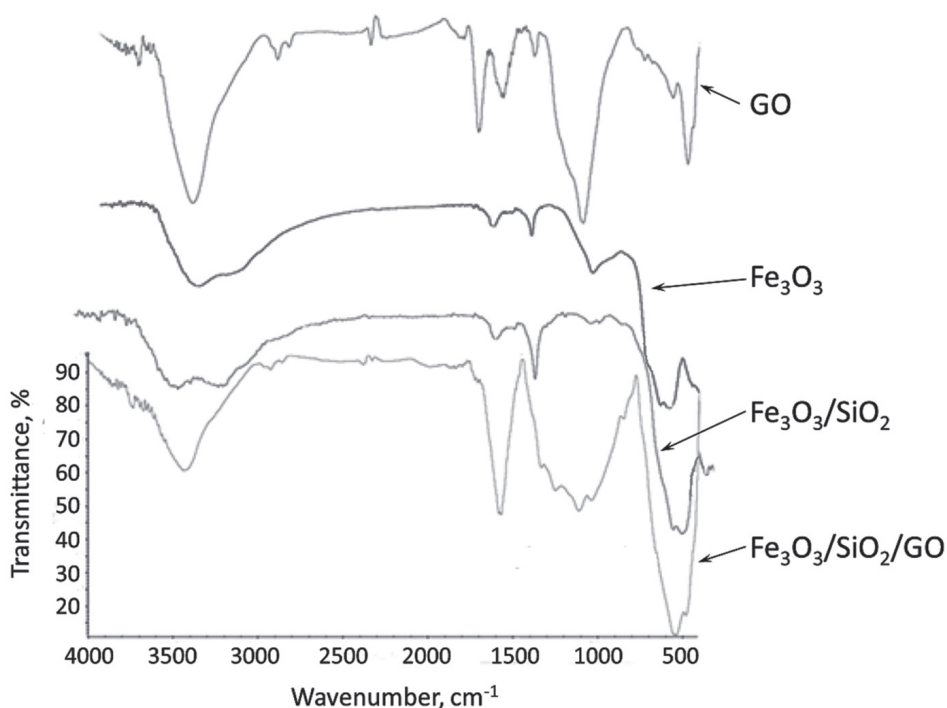
3. Results and discussion

3.1. Confirmation of synthesized nanoparticles

The synthesized nanoparticles were confirmed by FT-IR, SEM and TEM analyzes as follows. Figure 1 shows the FTIR spectra of GO, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$.

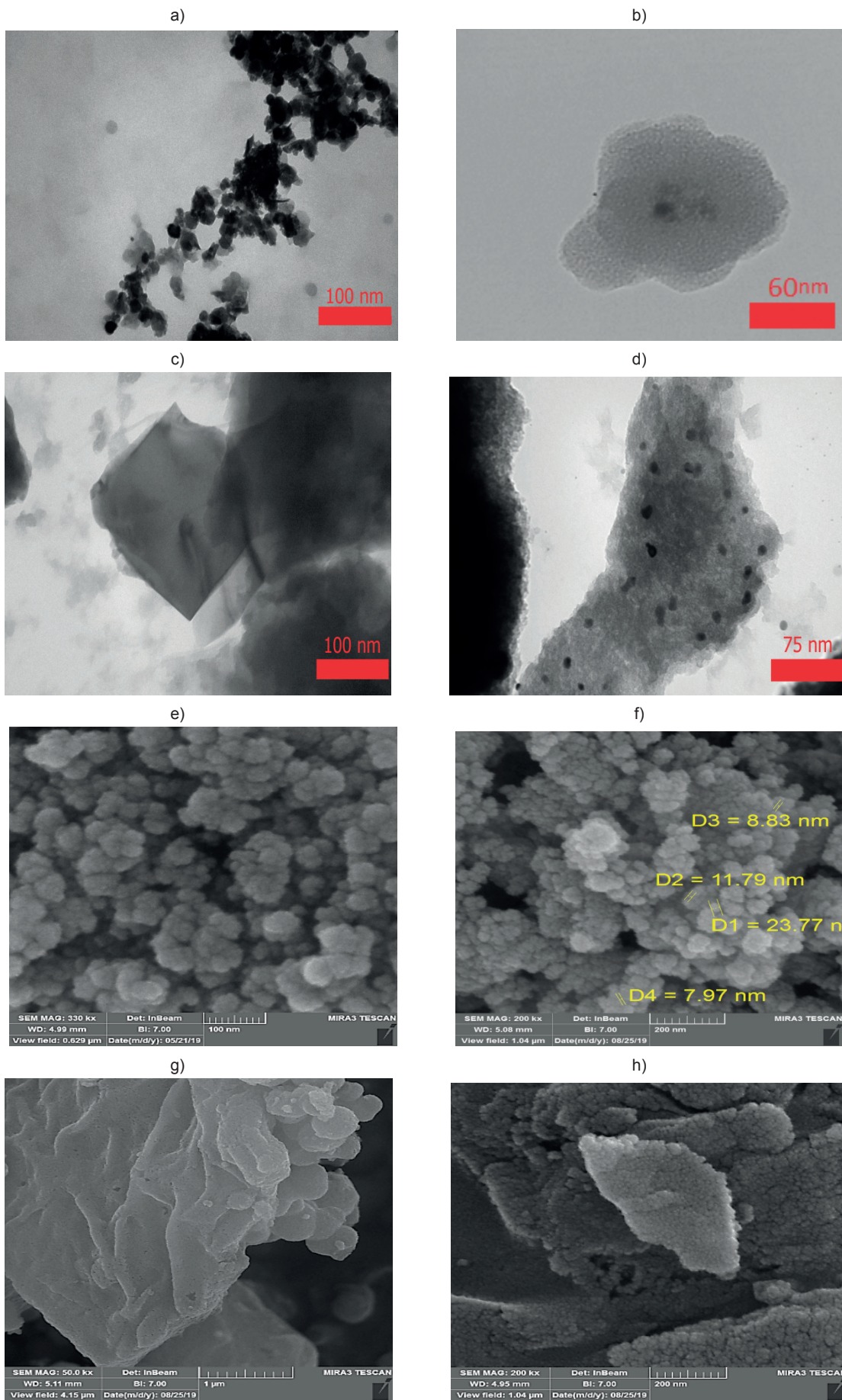
The bands at 3410 and 1620 cm^{-1} are assigned to the -OH tensile bond due to the presence of surface hydroxyl and H_2O . For all nanomaterials, adsorption bands were observed at 580 cm^{-1} , which can be attributed to the Fe-O vibration in the magnetic phase. Two typical bands for silica are exhibited in $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-GO}$. The strong bandwidth at 1094 cm^{-1} corresponds to the asymmetric Si-O-Si tensile vibration, and a weak band at 477 cm^{-1} is assigned to the C-Si-O vibration. With the reflection of silica coating on the magnetite surface after the amination reaction, several minor bands appear in the region of 2800-3000 cm^{-1} , which are attributable to the C-H tensile vibration of hydrocarbon chains. For GO, 1619, 1386, and 1069 cm^{-1} peaks are assigned to H-O-H bending, C-H vibration, and C-O tension, respectively. GO peaks in the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ spectral curve are slightly weak.

The TEM and SEM images of the synthesized nanoparticles were shown in Fig. 2. As shown in Fig. 2a and 2e, the Fe_3O_4 magnetic nanoparticles were near-monodispersed with uniform size. From Fig. 2b and 2f, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanoparticles can be clearly seen in which they had a nearly uniform distribution of particle size and did not show strong aggregation. The outside surface of the spherical



Rys. 1. Widma w podczerwieni dla TG, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ oraz $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$

Fig. 1. FTIR spectra of GO, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$



Rys. 2. Obrazy z transmisyjnego mikroskopu elektronowego dla (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, (c) TG, (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$, obrazy ze skaningowego mikroskopu elektronowego dla (e) Fe_3O_4 , (f) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, (g) TG oraz (h) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$

Fig. 2. TEM images of (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, (c) GO, (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$, SEM images of (e) Fe_3O_4 , (f) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, (g) GO and (h) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$

o gładkiej powierzchni i pomarszczonej krawędzi, które są głównymi cechami TG. Na rysunkach 2d i 2h pokazano nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$, które posiadały gładką, falistą morfologię arkuszy węglowych tlenku grafenu z uwięzionymi nanocząstkami $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$. Te obserwacje mikroskopowe potwierdzają, że z sukcesem udało się wytworzyć nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$.

3.2. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie przy rozłupywaniu

Badania wytrzymałości na ściskanie oraz wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu przeprowadzono po 7, 28 i 90 dniach dojrzewania, badając po trzy próbki z każdej receptury. Średnie wyniki badań trzech próbek z każdej receptury przedstawiono na rys. 3 i 4.

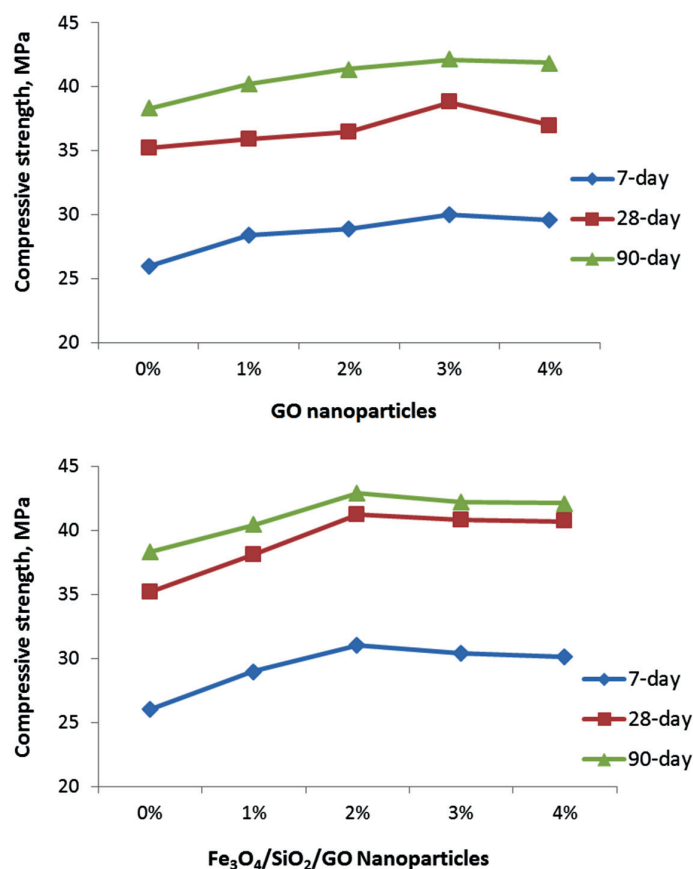
Jak wykazały wyniki badań, dodatek $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ do betonu prowadził do 10% i 14% wzrostu wytrzymałości na ściskanie oraz 10% i 12% wzrostu wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu, w porównaniu z próbką kontrolną. Porównanie próbek $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ i TG wykazuje przewagę nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ z punktu widzenia poprawy wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie przy rozłupywaniu, zwłaszcza we wczesnym okresie dojrzewania. Jednak w miarę upływu czasu i po 28 dniach utwardzania różnica pomiędzy magnetycznymi nanocząstkami $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ a nanocząstkami tlenku grafenu w zwiększaniu wytrzymałości maleje.

Fe_3O_4 was successfully coated by a silica layer that could effectively protect Fe_3O_4 spheres from oxidation and agglomeration and avoid corrosion of Fe_3O_4 in an acidic medium. Fig. 2c and 2g show sheet-like structures with a smooth surface and wrinkled edges which are the main features of GO. The $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ nanoparticles can be seen in Figs. 2d and 2h which had silk wave-like carbon sheets. Graphene sheets entrapped $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$. These TEM and SEM images confirm that $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ has been successfully obtained.

3.2. Compressive and splitting tensile strength tests results

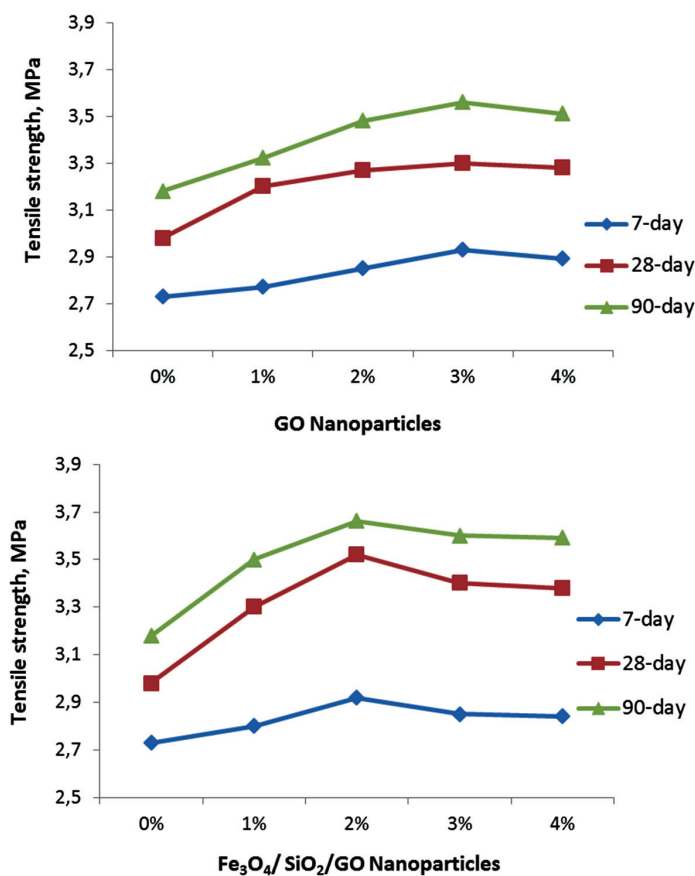
Compressive strength and splitting tensile strength experiments were performed at the age of 7, 28, and 90-days by examining three specimens from each design. The average testing results of three specimens of each design are listed in Figs. 3 and 4.

As shown by the results, at all ages, adding $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ to concrete led to a 10% and 14% increase in compressive strength, as well as a 10% and 12% increase in splitting tensile strength, compared to the control specimen. The comparison of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ and GO specimens reveals the superiority of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ nanoparticles in gaining compressive and splitting tensile strengths, especially at early ages. However, over time and after 28-days of curing, the difference between $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ magnetic



Rys. 3. Wytrzymałość na ściskanie betonów z nanocząstkami po różnym czasie dojrzewania

Fig. 3. Compressive strength of concretes containing nanoparticles at different ages



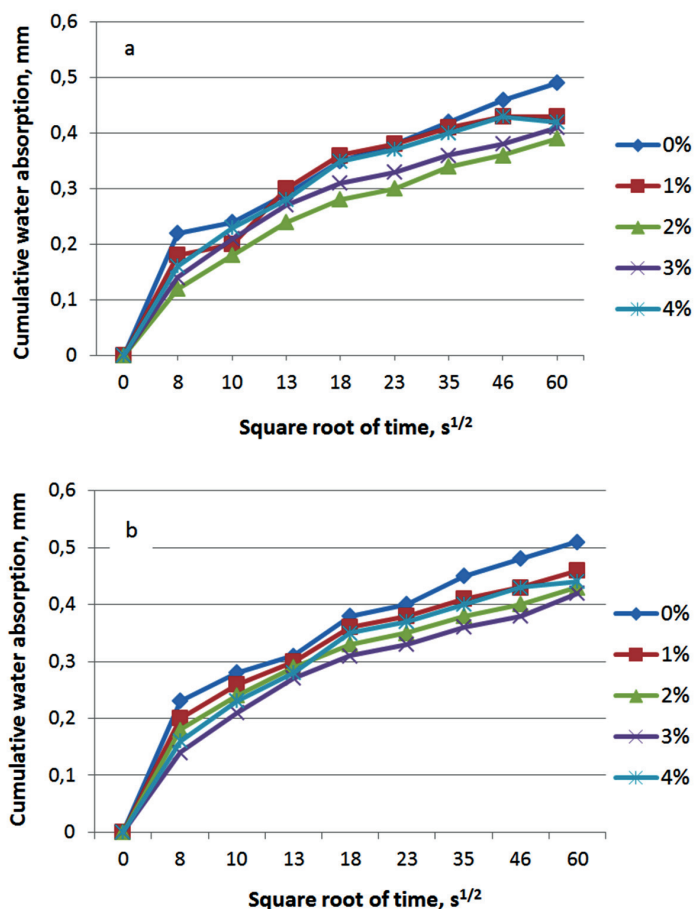
Rys. 4. Wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu betonów z nanocząstkami po różnym czasie dojrzewania

Fig. 4. Splitting tensile strength of concrete containing nanoparticles at different ages

Zgodnie z wynikami, najlepsze wyniki uzyskano dla dodatków nanocząstek TG i $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ wynoszących odpowiednio 3% i 2%. Po 28 dniach, dodatek 3% nanocząstek TG i 2% nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ wykazało 10% i 14% wzrost wytrzymałości na ściskanie oraz 10% i 12% wzrost wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu, w porównaniu z próbkami wzorcowymi.

3.3. Wyniki badania podciągania kapilarnego

Wyniki badania podciągania kapilarnego przedstawiono na rysunku 5. Na tych wykresach, oś pozioma pierwiastek kwadratowy z czasu, a oś pionowa pokazuje ilość wchłoniętej wody w milimetrach. Aby porównać intensywność podciągania kapilarnego w różnych recepturach, można porównać nachylenie wykresów [nasiąkliwość] dla każdego składu. Oczywiście, mniejsze nachylenie dla danej receptury wskazuje mniejszą objętość wody wchłoniętej przez działanie kapilarne w takiej próbce. Porównanie nachylenia linii absorpcji kapilarnej [nasiąkliwości] w recepturach zawierających nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ oraz nanocząstki TG wykazuje, że nanocząsteczki $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ mają pożądane właściwości użytkowe, a wielkość absorpcji kapilarnej w tych recepturach zmniejszyła się tak, że beton z dodatkiem 2% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ wykazywał najmniejszą absorpcję kapilarną.



Rys. 5. Porównanie ilości wody zaabsorbowanej w wyniku działania kapilarnego [a] betonu zawierającego $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ i [b] betonu zawierającego TG

Fig. 5. Comparison of the amount of water absorbed by the capillary action [a] Concrete containing $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ and [b] Concrete containing GO

nanoparticles and nano-graphene oxide in increasing resistance dwindles. According to the results, the optimum values of GO and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ nanoparticles are 3% and 2%, respectively. At 28-days, 3% GO nanoparticles and 2% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ nanoparticles manifested 10% and 14% increase in compressive strength, 10% and 12% increase in splitting tensile strength compared to the control specimens.

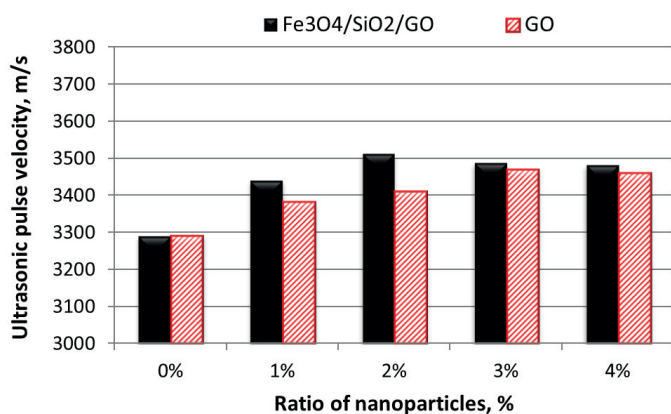
3.3. Capillary uptake test results

The results of capillary uptake test are shown in Figure 5. In these charts, the horizontal axis shows the square root of time and the vertical axis reveals the amount of water absorption in millimeters. To compare the amount of water absorbed by the capillary action in different designs, the slope of graphs [sorptivity] in different designs can be compared with each other. Obviously, a slighter slope indicates the lower volume of water absorbed by the capillary action. Comparing the slope of capillary absorption lines [sorptivity] in concretes containing $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ and GO composites shows that $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ nanoparticles exhibit better performance and the amount of capillary adsorption in these concretes has dwindled so that 2% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ displayed the lowest water absorption by the capillary action.

In all mixes containing $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ nanoparticles, the amount of water absorbed was reduced compared to the control specimen and the specimen containing GO nanoparticles. This is because the presence of hydrophilic oxygenated functional groups in graphene oxide layers increases the reaction of cement with water. As the GO sheets with oxygenated functionalities make them more accessible to pore solution, the nanosheets act as nuclei for hydrated phases, enhancing the reaction of water and cement. Therefore, the microstructure of the GO doped cement matrix is more compact (39-41). As for the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ nanoparticles, although the amount of available silica is low, due to its very small size, it would have a large contact surface and consequently have a significant effect. The filling property of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ leads to the uniform and homogeneous distribution of the products, obtained from hydration in the mixture. Finally, due to the larger contact surface and the filling properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ compared to GO, it creates a dense mass with low porosity. The partial replacement of cement with 2% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ and 3% GO elicited the largest decrease in the slope of the capillary adsorption diagram. This diminished slope of the line indicates a reduction in the water absorption in this design. In other words, it signifies a reduction in the diameter and amount of concrete capillary cavities.

3.4. Ultrasonic test results

As shown in Figures 6 to 8, the ultrasonic wave velocity after 7 days of curing was higher in concretes containing $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ and GO nanoparticles, than in control concrete. This indicates the filling effect of these two substances on the specimen and also the formation of more C-S-H gel at an early age, which diminishes porosity in the specimen and enhances their density. As a result, the waves pass through the specimen in a shorter time.



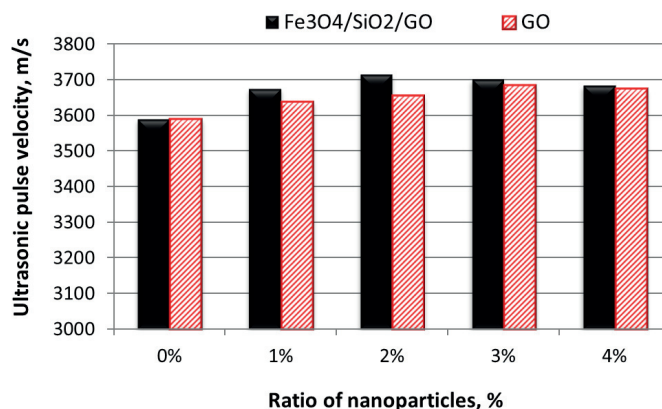
Rys. 6. 7-dniowe wyniki badania ultradźwiękowego dla różnych dodatków nanocząstek

Fig. 6. 7-day ultrasonic test results for different ratios of nanoparticles

We wszystkich składach zawierających nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ ilość zaabsorbowanej wody była mniejsza w porównaniu z próbką wzorcową i próbką zawierającą nanocząstki TG. Dzieje się tak dlatego, że obecność hydrofilowych tlenowych grup funkcyjnych w warstwach tlenku grafenu zwiększa reakcję cementu z wodą. Ze względu na to, że arkusze TG z tlenowymi grupami funkcyjnymi są hydrofilowe, działają one jak zarodki krystalizacji dla faz uwodnionych, intensyfikując reakcję wody i cementu. Dlatego mikrostruktura matrycy cementowej wzmocnionej TG ma bardziej zwartą mikrostrukturę (39-41). W przypadku nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$, choć ilość dostępnej krzemionki jest niewielka, to jednak ze względu na bardzo mały rozmiar w skali nano, ma ona dużą powierzchnię kontaktu i w konsekwencji może wywierać znaczny wpływ. Właściwości wypełniające $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ prowadzą do równomiernego i jednorodnego rozmieszczenia produktów hydratacji. Ostatecznie, ze względu na większą powierzchnię kontaktu i właściwości wypełniające $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ w porównaniu do TG, tworzy on zaczyn o lepszych właściwościach. Częściowe zastąpienie cementu 2% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ i 3% TG spowodowało największy spadek nachylenia wykresu adsorpcji kapilarnej. To zmniejszone nachylenie linii wskazuje na zmniejszenie ilości wchłanianej wody w tych próbkach. Innymi słowy, oznacza to zmniejszenie średnicy i ilości pustek kapilarnych w betonie.

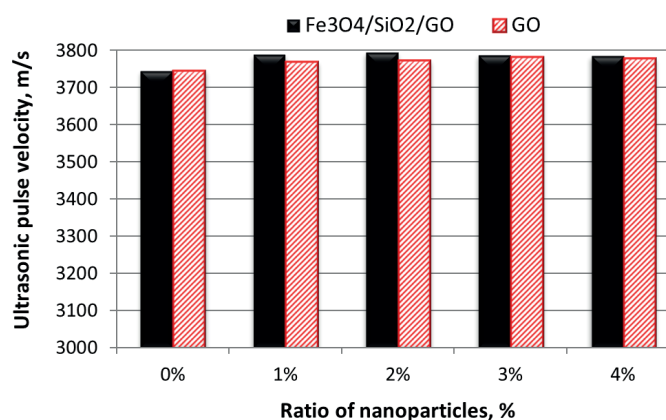
3.4. Wyniki badania ultradźwiękowego

Jak wynika z rysunków 6-8, prędkość fali ultradźwiękowej po 7 dniach była większa w betonach zawierających nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ i TG niż w betonach wzorcowych. Wskazuje to na działanie wypełniające tych dwóch dodatków na próbkę, a także na tworzenie się większej ilości żelu C-S-H, w początkowym stadium dojrzewania, co zmniejsza porowatość próbki i zwiększa jej gęstość. Dzięki temu fale przechodzą przez próbkę w krótszym czasie. Wyniki uzyskane w tej części są zgodne z wynikami badań wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie przy rozłupywaniu, tak więc prędkość przejścia impulsu ultradźwiękowego w próbkach zawierających 2% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ i 3% TG jest większa niż w pozostałych próbkach. Wynika to z wypełniającej roli tych materiałów, gdzie nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ i TG znajdują się pomiędzy



Rys. 7. 28-dniowe wyniki badania ultradźwiękowego dla różnych dodatków nanocząstek

Fig. 7. 28-day ultrasound for different ratios of nanoparticles



Rys. 8. 90-dniowe wyniki badania ultradźwiękowego dla różnych dodatków nanocząstek

Fig. 8. 90-day ultrasonic for different proportions of nanoparticles

The results obtained from this section are consistent with those related to compressive and splitting tensile strength tests, so that the transient pulse velocity in the specimens containing 2% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ and 3% GO, is higher than in other specimens. This is due to the filling role of these materials, where $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ and GO nanoparticles are located between coarse particles of cement and fill small cavities in the concrete microstructure.

3.5. Mass changes of concrete specimens in the sulfuric acid solution

The results of testing the mass change of concrete specimens in the sulfuric acid were recorded and the mean percentage of changes, during immersion in sulfuric acid solution was estimated. The diagram of mass changes of specimens versus time of immersion in solutions is shown in Figures 9 and 10.

As can be seen, in the first weeks of immersion in the sulfuric acid solution, the specimens had a mass gain. This could be due to acid reaction with calcium hydroxide and the formation of gypsum.

stosunkowo dużymi cząstkami cementu i wypełniają drobne ubytki w mikrostrukturze betonu.

3.5. Zmiany masy próbek betonowych w roztworze kwasu siarkowego

Zanotowano wyniki badań zmiany masy próbek betonowych w kwasie siarkowym i określono średni procent zmian podczas zanurzenia w roztworze kwasu siarkowego. Wykres zmian masy próbek w zależności od czasu zanurzenia w roztworach przedstawiono na rysunkach 9 i 10.

Jak widać, w pierwszych tygodniach zanurzenia w roztworze kwasu siarkowego, próbki wykazywały przyrost masy. Może to być spowodowane reakcją kwasu z wodorotlenkiem wapnia i powstawaniem gipsu.

Z czasem jednak roztwór kwasu siarkowego rozpuszcza warstwę powierzchniową, a wraz ze zniszczeniem tej warstwy, zmniejsza się masa próbki. W międzyczasie, im mocniejsza jest warstwa powierzchniowa betonu i im mniejsza jest jego penetracja, tym więcej czasu zajmie skorodowanie warstwy powierzchniowej betonu i zmiana masy próbki. Przykładowo, w próbce zawierającej 2% nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ utrata masy rozpoczęła się po 12 tygodniach zanurzenia w roztworze.

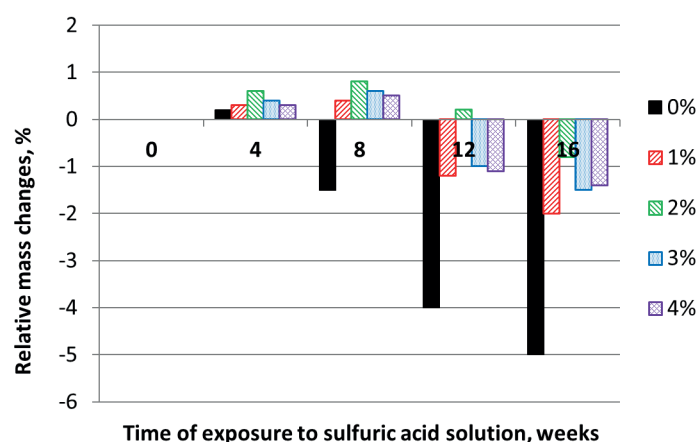
Jak pokazano na rysunku 9, próbki bez nanocząstek oraz próbki zawierające 1% i 3% nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ wykazały odpowiednio większy ubytek masy. Próbki zawierające 2% nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ wykazały największą odporność na działanie kwasu siarkowego. W 16 tygodniu zanurzenia betonu w roztworze zanotowano ubytek masy próbki na poziomie 0,8%, co jest najmniejszym ubytkiem masy wśród wszystkich próbek. To niewielkie zmniejszenie masy w roztworze kwasu może być przypisane mniejszej nasiąkliwości próbek.

Na rysunku 10 przedstawiono również wyniki badania betonów z nanocząstkami TG w kwasie siarkowym. Próbki bez nanocząstek zawierające 1%, 2% i 4% TG wykazywały większy ubytek masy. Próbka zawierająca 3% TG miała największą odporność na działanie roztworu kwasu siarkowego. W porównaniu z próbkami zawierającymi nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$, ubytek masy próbek z nanocząstkami TG był większy.

3.6. Zmiany wytrzymałości na ściskanie betonu zanurzonego w roztworze kwasu siarkowego

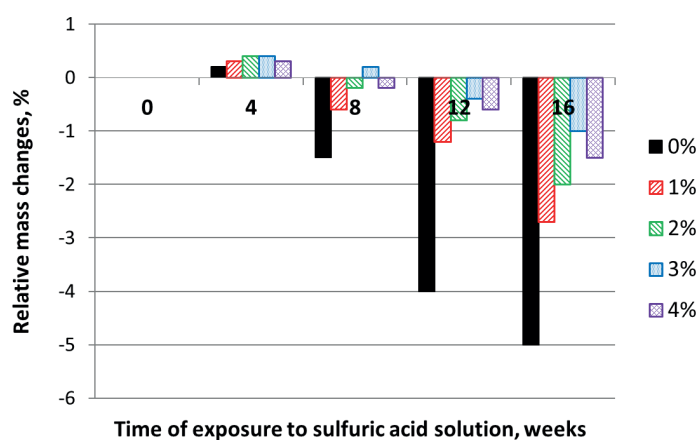
Badania wytrzymałości na ściskanie próbek betonowych zanurzonych w roztworze kwasu siarkowego przeprowadzono po 4, 8 i 16 tygodniach. Wytrzymałość względna próbek w porównaniu z wytrzymałością po 28 dniach badanej receptury mieszanej, została przedstawiona na rysunkach 11 i 12.

Jak pokazano na rysunku 11, po 4 tygodniach od zanurzenia próbek w roztworze, tylko próbki zawierające 2% nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ miały lepszą odporność.



Rys. 9. Względne zmiany masy próbek betonów zawierających nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ w roztworze kwasu siarkowego

Fig. 9. Relative mass changes of specimens containing $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ nanoparticles in the sulfuric acid solution

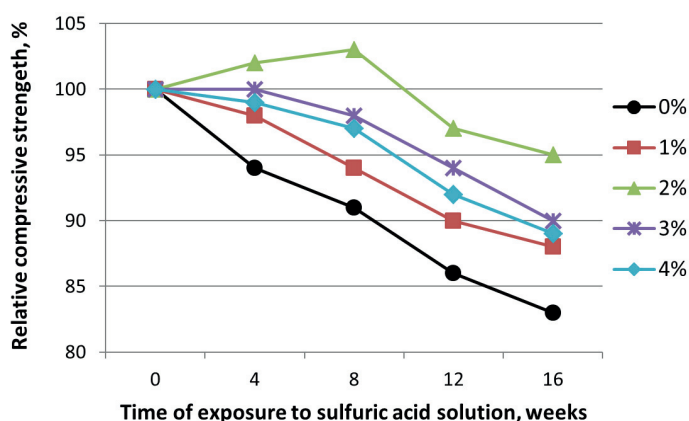


Rys. 10. Względne zmiany masy próbek betonów zawierających nanocząstki TG w roztworze kwasu siarkowego

Fig. 10. Relative mass changes of specimens containing GO nanoparticles in the sulfuric acid

Over time, however, sulfuric acid solution dissolves the surface layer and with the elimination of this layer destruction, the specimen mass drops. In the meantime, the stronger the concrete surface layer and the lower acid penetration, it will take a longer time for the concrete surface layer to be corroded and for the specimen mass, to drop. For example, in the specimen containing 2% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ nanoparticles, the mass loss began after 12 weeks of immersion in the solution.

As depicted in Figure 9, the specimens without nanoparticles and specimens containing 1% and 3% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ nanoparticles demonstrated a greater mass loss, respectively. Specimens containing 2% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ nanoparticles had higher durability of sulfate attack. At week 16 of concrete immersion in the solution, a 0.8% mass loss was observed in the specimen, which is the lowest mass loss among all specimens. This slight reduction of mass in the acid solution can be attributed to the lower water absorption by the specimens.



Rys. 11. Zmiany względnej wytrzymałości na ściskanie próbek betonów zawierających nanocząsteczki Fe₃O₄/SiO₂/GO w roztworze kwasu siarkowego

Fig. 11. Relative compressive strength changes of specimens containing Fe₃O₄/SiO₂/GO nanoparticles in the sulfuric acid solution

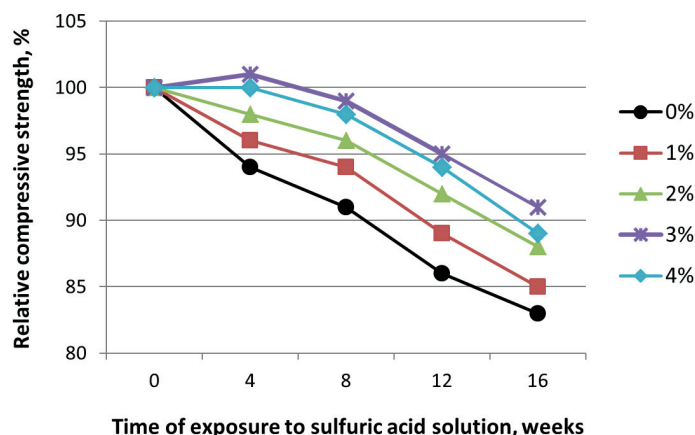
Jak wspomniano wcześniej, może to być związane z wypełnianiem ubytków przez produkty reakcji kwasowo-zasadowych. Po 6 tygodniach zanurzenia w roztworze kwasu, próbki zawierające 2% Fe₃O₄/SiO₂/TG nadal wykazywały zwiększoną wytrzymałość, podczas gdy pozostała część próbek wykazywała zmniejszoną wytrzymałość. Pod koniec 16 tygodnia zanurzenia w roztworze kwasu siarkowego, spadek wytrzymałości na ściskanie we wszystkich próbkach był większy niż w próbce zawierającej 2% nanocząstek Fe₃O₄/SiO₂/TG. Sugeruje to, że 2% nanocząstek Fe₃O₄/SiO₂/TG jest optymalnym dodatkiem.

Analizując wyniki uzyskane po zanurzeniu betonów zawierających nanocząstki TG w roztworze kwasu siarkowego, jak pokazano na rysunku 12, stwierdzono, że odporność próbek zawierających 3% nanocząstek TG poprawiła się po 4 tygodniach. Natomiast próbka Fe₃O₄/SiO₂/TG wykazała większą odporność na działanie środowiska kwaśnego.

5. Wnioski

W niniejszej pracy badano wpływ zastosowania nanocząstek Fe₃O₄/SiO₂/TG i TG jako częściowego zamiennika cementu na właściwości mechaniczne i trwałość betonu. Nanocząstki te otrzymano w laboratorium, a ich jakość została potwierdzona przez obserwacje mikroskopowe i widma w podczerwieni. Przygotowane nanocząstki, ze względu na kształt i wielkość cząstek, które są w skali nanometrowej, mogą lokować się w najmniejszych porach betonu. Wypełniając puste przestrzenie w betonie, zwiększają wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie przy rozłupywaniu oraz poprawiają trwałość betonu. Poniżej przedstawiono podsumowanie wyników:

1. Wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie przy rozłupywaniu próbek zawierających nanocząstki Fe₃O₄/SiO₂/TG i nanotlenek grafenu była większa we wszystkich okresach dojrzewania od próbek kontrolnych, a poprzez zastąpienie 2% Fe₃O₄/SiO₂/TG i 3% nanotlenku grafenu uzyskano poprawę wytrzymałości na



Rys. 12. Zmiany względnej wytrzymałości na ściskanie próbek betonów zawierających nanocząstki TG w roztworze kwasu siarkowego

Fig. 12. Relative compressive strength changes of specimens containing GO nanoparticles in the sulfuric acid solution

Figure 10 also shows the results of immersing concretes with GO nanoparticles in the sulfuric acid. The specimens without nanoparticles containing 1%, 2%, and 4% GO revealed a greater mass loss. The specimen containing 3% GO had the highest durability in the acid sulfuric solution. Compared to specimens containing Fe₃O₄/SiO₂/GO nanoparticles, the mass loss of specimens with GO nanoparticles was higher.

3.6. Changes in compressive strength of concrete immersed in the sulfuric acid solution

Compressive strength tests of concrete specimens, immersed in the sulfuric acid solution, were conducted after 4, 8, and 16 weeks. The relative resistance of specimens compared to the 28-day resistance of the investigated mixed design is shown in Figures 11 and 12.

As shown in Figure 11, four weeks after the immersion of specimens in the solution, only concrete containing 2% of Fe₃O₄/SiO₂/GO nanoparticles, had improved resistance.

As mentioned earlier, this could be attributable to the filling of cavities by the products of acid-base reactions. After 6 weeks of immersion in the acid solution, specimens containing 2% Fe₃O₄/SiO₂/GO continued to demonstrate enhanced resistance, while the rest of the specimens had decreased resistance. At the end of week 16 of immersion in the sulfuric acid solution, the compressive strength reduction in all specimens was greater than the specimen containing 2% Fe₃O₄/SiO₂/GO nanoparticle. It suggests that 2% Fe₃O₄/SiO₂/GO nanoparticle is the optimum percentage.

By examining the results obtained from the immersion of concretes containing GO nanoparticles in the sulfuric acid solution, as shown in Figure 12, was found that the resistance of concrete containing 3% GO nanoparticles improved after 4 weeks. However, Fe₃O₄/SiO₂/GO specimen demonstrated greater durability against an acidic environment.

ściskanie po 28 dniach o 14% i 10% oraz wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu o 12% i 10%. Betony zawierające nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ mają większą wytrzymałość niż betony zawierające nanocząstki tlenku grafenu.

2. Zastosowanie 2% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ zmniejsza nasiąkliwość betonu, co najprawdopodobniej spowodowane jest zmniejszeniem się średnicy i ilości porów kapilarnych betonu. W betonach zawierających nanocząstki TG nasiąkliwość jest mniejsza niż w betonie wzorcowym.
3. W badaniu ultradźwiękami stwierdzono, że prędkość dźwięku przechodzącego przez próbki wzrasta wraz z ich wiekiem. Jest to zgodne z wynikami uzyskanymi w badaniach wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie przy rozłupywaniu, tak więc prędkość impulsu przejściowego w próbkach zawierających 2% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ była większa niż w pozostałych próbkach.
4. Przeprowadzono próbę wytrzymałości na ściskanie próbek betonu przechowywanych w roztworze kwasu siarkowego przez 4, 8 i 16 tygodni oraz zbadano względną wytrzymałość próbek w porównaniu z wytrzymałością po 28 dniach próbki kontrolnej. Po 4 tygodniach zanurzenia w roztworze, jedynie próbki zawierające 2% i 3% nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ miały lepszą wytrzymałość. Po 16 tygodniach zanurzenia w roztworze kwasu siarkowego odporność wszystkich próbek zmniejszyła się w porównaniu z próbkami zawierającymi 2% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ i 3% nanocząstek TG. Wyniki badań wykazują, że 2% dodatek nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ jest wartością optymalną.
5. Zgodnie z wynikami badań zmian masy próbek betonowych w roztworze kwasu siarkowego, w pierwszych tygodniach zanurzenia próbek, ich masa uległa zwiększeniu. Z upływem czasu jednak roztwór kwasu siarkowego rozpuszcza warstwę powierzchniową i w konsekwencji następuje zmniejszenie masy próbki. Ubytek masy próbki zawierającej 2% nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$ rozpoczął się po 12 tygodniach zanurzenia w roztworze i do końca 16 tygodnia masa próbek betonowych spadła o 0,8%, co jest najmniejszym zmniejszeniem masy wśród wszystkich betonów. Betony zawierające 3% nanocząstek TG wykazywały większą odporność na działanie kwasu siarkowego w porównaniu do pozostałych betonów zawierających nanocząstki TG. Ubytek masy w próbkach zawierających nanocząstki TG był większy niż w próbkach z nanocząstkami $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TG}$.

Literatura / References

1. H. Yazici, M.Y. Yardimci, S. Aydin, A.S. Karabulut, Mechanical properties of reactive powder concrete containing mineral admixtures under different curing regimes. *Constr. Build. Mater.* **23**, 1223-1231 (2009).
2. E. Sadrossadat, H. Basarir, An Evolutionary-Based Prediction Model of the 28-Day Compressive Strength of High-Performance Concrete Containing Cementitious Materials. *Adv. Civ. Eng. Mater.* **8**, 484-497 (2019).
3. M.I. AbdulAleem, P.D. Arumairaj, Geopolymer concrete: A review. *Int. J. Eng. Sci. Emer. Technol.* **1**, 118-122 (2012).
4. R. Cheraghalizadeh, T. Akcaoglu, Properties of self-compacting concrete containing olive waste ash. *Cem. Wapno Beton*, **25**, 178-187 (2020).

5. Conclusions

In this study, the effect of adding $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ and GO nanoparticles as a partial replacement of cement on the mechanical properties and durability of concrete, was investigated. These nanoparticles were synthesized in the laboratory and their quality was confirmed by SEM and FTIR. The prepared nanoparticles, due to the shape and size of particles, which are at the nanometer scale, can locate into the smallest pores and cavities of concrete. By filling the empty spaces of concrete, they significantly enhance compressive and splitting tensile strength and improve the durability of concrete. The followings are a summary of the results:

1. Compressive and splitting tensile strengths of concretes, containing $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ nanoparticles and nano-graphene oxide, at all ages were higher than the control concrete and by replacing 2% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ and 3% nano-graphene oxide, 28-day compressive strength was improved by 14% and 10% and splitting tensile strength was enhanced by 12% and 10%, respectively. Concretes containing $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ nanoparticles possess higher strength than concretes containing nano-graphene oxide.
2. Addition of 2% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ reduces the slope of the capillary absorption graph, compared to the control sample. The diminished slope of the graph indicates a reduction in the water absorption, most probably due to a decrease in the diameter and amount of concrete capillary pores. In concretes containing GO nanoparticles, the water absorption dropped compared to the control concrete.
3. In the ultrasonic experiment, it was observed that the velocity of sound passing through specimens was accelerated as the age increases. It is consistent with the results obtained from compressive and splitting tensile strength tests; so the transient pulse velocity in the specimens containing 2% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ was higher than in the other specimens.
4. The compressive strength test was conducted for the concrete specimen in the sulfuric acid solution after 4, 8, and 16 weeks. The relative strength of specimens stored in acidic solution in respect to the control concrete 28-day strength was investigated. After 4 weeks of immersion in the solution, only specimens containing 2% and 3% of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ nanoparticles had improved resistance. At 16 weeks of immersion in the sulfuric acid solution, the resistance of all specimens decreased compared to the specimens with 2% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ and 3% GO nanoparticles. The results show that the 2% addition of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ nanoparticles is optimum.
5. According to the results of mass changes of concrete specimens in sulfuric acid solution, in the first weeks of immersing specimens, their mass increased. Later, however, the sulfuric acid solution dissolves the surface layer and consequently, there is a mass loss of the specimen. The mass loss of the specimen containing 2% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ nanoparticles began after 12 weeks of immersion in the solution and by the end of week 16, the mass of concrete specimens dropped by 0.8 per-

5. A. Bazrafkan, A. Habibi, A. Sayari, Experimental study on mechanical properties of concrete with marble dust. *Cem. Wapno Beton*, **25** 316-329 (2020).
6. S.A. Emamian, H. Eskandari-Naddaf, Genetic programming based formulation for compressive and flexural strength of cement mortar containing nano and micro silica after freeze and thaw cycles. *Constr. Build. Mater.* **241**, 118027 (2020).
7. A. Kooshkaki, H. Eskandari-Naddaf, Effect of porosity on predicting compressive and flexural strength of cement mortar containing micro and nano-silica by multi-objective ANN modeling. *Constr. Build. Mater.* **212**, 176-191 (2019).
8. S.A. Emamian, H. Eskandari-Naddaf, Effect of porosity on predicting compressive and flexural strength of cement mortar containing micro and nano-silica by ANN and GEP. *Constr. Build. Mater.* **218**, 8-27 (2019).
9. F. Zahiri, H. Eskandari-Naddaf, Optimizing the compressive strength of concrete containing micro-silica, nano-silica, and polypropylene fibers using extreme vertices mixture design. *FSCE*. **13**, 821–830 (2019).
10. M. Collepardi, J. Ogoumah Olagot, R. Troli, F. Simonelli, S. Collepardi, Combination of Silica Fume, Fly Ash and Amorphous Nano-Silica in Superplasticized High-Performance Concretes, Enco, Engineering Concrete, Ponzano Veneto, Italy, (2007).
11. A. Abayou, A. Yasien, M. Bassuoni, Properties of Nanosilica-Modified Concrete Cast and Cured under Cyclic Freezing/Low Temperatures. *Adv. Civ. Eng. Mater.* **8**, 287-306 (2019).
12. U. Sharma, L. Singh, D. Ali, C. Poon, Effect of Particle Size of Silica Nanoparticles on Hydration Reactivity and Microstructure of C-S-H Gel. *Adv. Civ. Eng. Mater.* **8**, 346-360 (2019).
13. H. Feng, Z. Wang, M. Sheikh, X. Zhao, D. Gao, M. Hadi, The Effect of Nano-SiO₂, Nano-Al₂O₃, and Nano-Fe₂O₃ on the Compressive Strength and Workability of Magnesium Phosphate Cement-Based Mortar. *Adv. Civ. Eng. Mater.* **8**, 192-208 (2019).
14. 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. Comp.* **82**, 137–151 (2017).
15. S. Lv, L. Deng, W. Yang, Q. Zhou, Y. Cui, Fabrication of polycarboxylate/graphene oxide nanosheet composites by copolymerization for reinforcing and toughening cement composites. *Cem. Concr. Comp.* **66**, 1–9 (2015).
16. E.E. Gdoutos, M.S. Konsta-Gdoutos, P.A. Danoglidis, Portland cement mortar nanocomposites at low carbon nanotube and carbon nanofiber content: a fracture mechanics experimental study. *Cem. Concr. Comp.* **70**, 110–118 (2016).
17. N. Choudhary, S. Hwang, W. Choi, Carbon Nanomaterials: a Review. *Handbook of Nanomaterials Properties*, Springer, 709–769 (2014).
18. R. Yin, J. Sun, Y. Xiang, C. Shang, Recycling and reuse of rusted iron particles containing core-shell Fe-FeOOH for ibuprofen removal: adsorption and persulfate based advanced oxidation. *J. Clean. Prod.* **178**, 441–448 (2018).
19. M.S. Konsta-Gdoutos, G. Batis, P.A. Danoglidis, A.K. Zacharopoulou, E.K. Zacharopoulou, M.G. Falara, S.P. Shah, Effect of CNT and CNF loading and count on the corrosion resistance, conductivity and mechanical properties of nanomodified OPC mortars. *Constr. Build. Mater.* **147**, 48–57 (2017).
20. 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**, 186–194 (2016).

cent, which is the lowest mass reduction among specimens. Concrete containing 3% GO nanoparticles demonstrated greater resistance to the sulfuric acid, compared to the other concretes containing GO nanoparticles. The mass loss in specimens containing GO nanoparticles was greater than that of Fe₃O₄/SiO₂/GO nanoparticles.

21. 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.* **16**, 519–527 (2017).
22. D. Hou, T. Yang, J. Tang, S. Li, Reactive force field Molecular dynamics study on graphene oxide reinforced cement composite: functional groups de-protonation, interfacial bonding and strengthening mechanism. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 8773–8789 (2018).
23. S. Lv, Y. Ma, C. Qiu, T. Sun, J. Liu, Q. Zhou, Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites. *Constr. Build. Mater.* **49**, 121–127(2013).
24. B. Han, L. Zhang, S. Zeng, S. Dong, X. Yu, R. Yang, J. Ou, Nano-core Effect in Nanoengineered Cementitious Composites, *Composites A*, **95**, 100-109(2017).
25. E. Horszczaruk, E. Mijowska, R.J. Kalenczuk, M. Aleksandrak, S. Mijowska, Nanocomposite of cement/graphene oxide—Impact on hydration kinetics and Young's modulus. *Constr. Build. Mater.* **78**, 234–242 (2015).
26. H. Yang, H. Cui, W. Tang, Z. Li, N. Han, F. Xing, A critical review on research progress of graphene/cement based composites. *Comp. Appl. Sci. Manuf.* **102**, 273–296 (2017).
27. H. Du, S. Dai Pang, Enhancement of barrier properties of cement mortar with graphene nanoplatelet. *Cem. Concr. Res.* **76**, 10–19 (2015).
28. D. Hou, Z. Lu, X. Li, H. Ma, Z. Li, Reactive Molecular Dynamics and Experimental Study of Graphene-cement Composites: Structure, Dynamics and Reinforcement Mechanisms. *Carbon*, **115**, 188-208 (2017).
29. D. Hou, T. Yang, J. Tang, S. Li, Reactive force-field molecular dynamics study on graphene oxide reinforced cement composite: functional group de-protonation, interfacial bonding and strengthening mechanism. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 8773–8789 (2018).
30. H. Du, H.J. Gao, S.Dai Pang, Improvement in concrete resistance against water and chloride ingress by adding graphene nanoplatelet. *Cem. Concr. Res.* **83**, 114–123 (2016).
31. Z. Lu, D. Hou, H. Ma, T. Fan, Z. Li, Effects of graphene oxide on the properties and microstructures of the magnesium potassium phosphate cement paste. *Constr. Build. Mater.* **119**, 107–112 (2016).
32. Z. Lu, D. Hou, L. Meng, G. Sun, C. Lu, Z. Li, Mechanism of cement paste reinforced by graphene oxide/carbon nanotubes composites with enhanced mechanical properties. *RSC Adv.* **5**, 100598–100605 (2015).
33. C. Lu, Z. Lu, Z. Li, C.K. Leung, Effect of graphene oxide on the mechanical behavior of strain hardening cementitious composites. *Constr. Build. Mater.* **120**, 457–464 (2016).
34. Z. Lu, A. Ahanif, 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**, 220-228 (2018).
35. C. Lu, C.K. Leung, Theoretical evaluation of fiber orientation and its effects on mechanical properties in Engineered Cementitious Composites (ECC) with various thicknesses. *Cem. Concr. Res.* **95**, 240–246 (2017).
36. Q. Zheng, B. Han, X. Cui, X. Yu, J. Ou, Graphene-engineered cementitious composites: small makes a big impact. *Nanomater. Nanotechnol.* **7**, 1-18 (2017).
37. W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *Journal of the American Chemical Society.* **80**, 1339 (1958).
38. A. Hassankhani, S.M. Sadeghzadeh, R. Zhiani, C–C and C–H coupling reactions by Fe₃O₄/KCC-1/APTPOSS supported palladium-salen-bridged ionic networks as a reusable catalyst. *RSC Adv.* **8**, 8761-8769 (2018).
39. S.C. Devi, R.A. Khan, Effect of grapheme oxide on mechanical and durability performance of concrete. *J. Build. Eng.* **27**, 1-12 (2020).
40. A. Mohammad, J.G. Sanjayan, W.H. Duan, A. Nazari, Incorporating graphene oxide in cement composites: a study of transport properties. *Constr. Build. Mater.* **84**, 341–347 (2015)
41. Q. Wang, J. Wang, C.-X. Lu, B.-W. Liu, K. Zhang, C.-Z. Li, Influence of graphene oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement. *N. Carbon Mater.* **30**, 349–356 (2015).