

## Wpływ dodatku tlenku grafenu na poprawę właściwości betonu Addition of graphene oxide to increase the performance of concrete

Małgorzata Wydra<sup>1\*</sup>, Hubert Szulc<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Warsaw University of Technology, Faculty of Civil Engineering, Mechanics and Petrochemistry, ul. Łukasiewicza 17, 09-400 Płock, Poland

<sup>2</sup> Orlen Project S.A., ul. Witolda Zglenickiego 42, 09-411 Płock, Poland

\*Corresponding author: M. Wydra, e-mail: [Malgorzata.Wydra@pw.edu.pl](mailto:Malgorzata.Wydra@pw.edu.pl)

### Streszczenie

Celem przeprowadzonych badań było wyjaśnienie, w jaki sposób dodanie tlenku grafenu do betonu wpływa na jego wybrane właściwości, a mianowicie: wytrzymałość na ściskanie, rozciąganie oraz zginanie, przepuszczalność powietrza, sorpcyjność, nasiąkliwość, mrozoodporność i przewodnictwo ciepła. W analizowanych seriach próbek stwierdzono, że dodatek tlenku grafenu w większości przypadków zmniejszał wytrzymałość na ściskanie. Jednak równocześnie poprawiał wybrane właściwości, a przede wszystkim wytrzymałość na zginanie – poprawa o 7%, i na rozciąganie – poprawa o 6%, w przypadku betonu z dodatkiem 0,005% tlenku grafenu. Jako planowany zakres badań zaproponowano analizy mieszanek betonowych o większej płynności i metody uśredniania mieszanek.

**Słowa kluczowe:** grafen, tlenek grafenu, beton, wytrzymałość

### Summary

The aim of the research was to explain how the addition of graphene oxide [GO] to concrete influences performance parameters such as compressive, tensile, and flexural strength, air permeability, sorptivity, absorbability, frost resistance, and thermal conductivity. It was found that the addition of GO in most cases decreased the compressive strength. Nevertheless, an improvement of selected parameters has been observed, eg, an increase in flexural strength by 7% and a split tensile strength by 6% for concrete with GO in the content of 0.005%. Concrete mixes with higher fluidity and improvement of homogenization procedures are suggested for future research areas.

**Keywords:** graphene; graphene oxide; concrete, strength; performance

### 1. Wprowadzenie

Nowoczesne kompozyty z dodatkiem grafenu i tlenku grafenu [TG] wzbudzają duże zainteresowanie w wielu dziedzinach technologii (1–5). Również w przypadku materiałów cementowych liczne badania potwierdziły poprawę właściwości mechanicznych dzięki modyfikacji nanocząstkami grafenu i tlenku grafenu. Te kompozyty cementowo-grafenowe wymagają dalszych badań (6–10). Wykazano bezpośredni związek mikrostruktury matrycy cementowej z dodatkiem grafenu lub TG, który ma duży wpływ na właściwości mechaniczne i termiczne modyfikowanego zaczynu cementowego. W dotychczasowych pracach stwierdzono również korzystny wpływ tych materiałów na środowisko, ponieważ dwutlenek węgla z atmosfery, może być wykorzystywany do wytwarzania niektórych nanomateriałów, najczęściej występujących w postaci nanorurek węglowych. Niemniej jednak podkreślono duże koszty

### 1. Introduction

Graphene and graphene oxide [GO] based materials have already gained interest in many technological fields (1–5). Also in the case of cementitious materials, numerous investigations confirmed a satisfactory level of improvement of mechanical parameters owing to modification by graphene and graphene oxide nanomaterials. However, challenges that must be overcome have also been noted (6–10). A direct relation between the structure of the cement matrix and the addition of graphene or GO was investigated, as it strongly influences the mechanical and thermal properties of the cementitious material, modified by nanomaterials. The beneficial environmental impact has also been underlined, as carbon dioxide from the atmosphere can be used for the fabrication process of some nanomaterials, most commonly carbon nanotubes. Nevertheless, the high cost of such composites and difficulties in the

tych kompozytów i trudności w procesie ich uśredniania, głównie za pomocą ultradźwięków.

W badaniach przeprowadzonych przez Wang i in. (11) ustalono, że z uwagi na szorstką mikrostrukturę, matryca stwardniałego zaczynu cementowego wykazała dobre połączenia międzyfazowe, z nano-płatkami TG. W stwardniałym betonie może to spowodować zmniejszenie propagacji pęknięć, większą wytrzymałość na rozciąganie i ściskanie, jak również większy moduł Younga. Shareef i in. (12), przeprowadzili badania, w których wykazali, że dodanie TG poprawiło sztywność betonu. Co więcej, zauważono dobrą przyczepność powierzchni płatków tlenku grafenu do matrycy zaczynu cementowego. Rentgenograficzne zbadanie zaprawy cementowej z TG wykazało, że zawartość fazy C-S-H była większa, w porównaniu z zaprawą bez TG.

W badaniach przeprowadzonych przez Yinchang i Wang (13) wykazano, że zbyt duży dodatek tlenku grafenu, w tym przypadku – 0,05%, może negatywnie wpłynąć na właściwości betonu. Pierwszą przyczyną jest wzrost zapotrzebowania na wodę, związany z dużą powierzchnią płatków tlenku grafenu. Po drugie, tlenek grafenu ma tendencję do aglomeracji, związaną z oddziaływaniami van der Waalsa, zwłaszcza, gdy jego zawartość jest duża. Co więcej, produkty hydratacji mogą być rozmieszczone nierównomiernie.

Zgodnie z wynikami badań Babak i in. (14) grupy funkcyjne COOH plastyfikatora, zmniejszają oddziaływania van der Waalsa, co ułatwia dyspersję płatków TG i ich połączenia z zaczynem. Pomaga to zmniejszyć nadmierną aglomerację płatków TG. Zauważono również, że hydratacja może przebiegać na powierzchni płatków, obok nieuwodnionych cząstek cementu. Wpływa to na wzrost wytrzymałości na rozciąganie i sztywność kompozytu.

Jinchang i Wang (13) wykazali znaczną poprawę wytrzymałości kompozytu cementowego w przypadku stosunku wodno-cementowego 0,5 – wzrost wytrzymałości wynoszący 70%, w porównaniu do próbek bez dodatku TG. Największą wytrzymałość stwierdzono jednak w przypadku betonu o stosunku w/c 0,35, niezależnie od zawartości TG, ponieważ nie zmienia on wzrostu wytrzymałości, wraz ze zmniejszeniem stosunku w/c. Ponieważ znaczna ilość wody ulega odparowaniu podczas twardnienia betonu, co powoduje powstawanie porów, TG może wypełnić tylko niektóre powstałe puste objętości.

Oprócz pomiarów wytrzymałości, przeprowadzono analizę mikrostruktury. Kompozyt bez TG zawierał pręcikowate kryształy ettringitu, i żel C-S-H oraz portlandyt, ponadto stwierdzono wiele porów. Po dodaniu 0,03% TG, kryształy ettringitu uległy zwiększeniu, tworząc z fazą C-S-H mikrostrukturę w kształcie pozwijanych liści (13).

Zespół badawczy Horszczaruk (15) ustalił, że dodanie 3% masowo tlenku grafenu w stosunku do spoiwa w zaprawie cementowej, może spowodować wzrost modułu Younga. Stwierdzono, że dodanie cząstek TG do kompozytu cementowego nie wpływa na szybkość procesu hydratacji. Mikrostruktura zmodyfikowanej próbki pozostała prawie niezmienną, w porównaniu z materiałem

homogenizacji, głównie przeprowadzanej za pomocą metod ultrasonicznych, zostały podkreślone.

W badaniach przeprowadzonych przez Wang i in. (11) ustalono, że z uwagi na szorstką mikrostrukturę, matryca stwardniałego zaczynu cementowego wykazała dobre połączenia międzyfazowe, z nano-płatkami TG. W stwardniałym betonie może to spowodować zmniejszenie propagacji pęknięć, większą wytrzymałość na rozciąganie i ściskanie, jak również większy moduł Younga. Shareef, Rawoofi and Sowjanya (12) carried out tests in which the addition of GO appeared to improve the stiffness parameters of the concrete. Moreover, a high adhesion has been noticed between the surface of the GO flakes and the cement matrix. X-ray diffraction analysis of cement mortar with GO has shown that the amount of C-S-H gel growth was higher compared to ordinary mortar.

W badaniach przeprowadzonych przez Yinchang i Wang (13) ustalono, że zbyt duży dodatek tlenku grafenu, w tym przypadku – 0,05%, może negatywnie wpłynąć na właściwości betonu. Pierwszą przyczyną jest wzrost zapotrzebowania na wodę, związany z dużą powierzchnią płatków tlenku grafenu. Po drugie, tlenek grafenu ma tendencję do aglomeracji, związaną z oddziaływaniami van der Waalsa, zwłaszcza, gdy jego zawartość jest duża. Co więcej, produkty hydratacji mogą być rozmieszczone nierównomiernie.

Babak et al. proposed (14) the application of plasticizer as a solution to the problem of reduced adhesion between cement particles and graphene flakes insofar as it also deals with increased water demand. The C-O-O-H of plasticizer weakens the van der Waals forces, which increases the energy that allows the cement matrix to incorporate graphene flakes. This helps to avoid an excessive agglomeration of GO flakes. It has also been noticed that hydration can take place on the surface of GO flakes, instead of on unhydrated cement particles. It influences the increase of tensile strength and stiffness of the composite.

Jinchang and Wang (13) achieved an impressive improvement in strength for cement-based composite with the water to cement ratio of 0.5 - growth of strength at the level of 70%, comparing to the specimens without GO addition. However, the highest strength values were noted for concrete with the w/c ratio of 0.35 regardless of GO addition, because GO does not change the general trend of strength growth with the decrease in the w / c ratio. As a significant amount of water evaporates while concrete hardening, which causes the formation of pores, GO can fill only some of the empty spaces left after water evaporation. In addition to strength determination, an analysis of the concrete microstructure was carried out. The composite without GO appeared to have thin crystals of ettringite and components such as: C-S-H phase and portlandite. There were also many pores. After adding GO in the amount of 0.03%, ettringite crystals have grown, creating with the C-S-H phase structures in the shape of rolled leaves (13).

Horszczaruk et al. (15) established that the addition of graphene oxide in an amount of 3% by the mass of the binder to cement mortar caused the growth of Young's modulus. It has been found that the incorporation of GO particles by such cementitious composite does not influence the kinetics of the hydration process.

wzorcowym. Płatki TG były równomiernie rozmieszczone w matrycy zaczynu cementowego, co spowodowało, że proces hydratacji przebiegał podobnie do próbki wzorcowej.

W badaniach przeprowadzonych przez Sedaghat i in. (16) analizowano właściwości cieplne kompozytu grafenowo-cementowego. Dodanie grafenu lub tlenku grafenu do matrycy cementowej znacznie poprawiło dyfuzyjność ciepła w matrycy cementowej. Jednak wszystkie analizowane kompozyty wykazały stałe zmniejszenie dyfuzyjności ciepła, wraz ze wzrostem temperatury hydratacji. Korelacja wynika z egzotermicznego procesu hydratacji. Poprawa dyfuzyjności cieplnej może wpływać na zmniejszenie gradientu temperatury, ze względu na łatwiejszy dostęp wody do cementu, zwłaszcza w masywnych konstrukcjach betonowych. W przypadku dużych elementów konstrukcyjnych może więc zostać ograniczona ilość wydzielanego ciepła, co jest szczególnie korzystne podczas wykonywania płyt fundamentowych lub obiektów hydrotechnicznych. Według Sedaghat i in. (16) dodatek grafenu w ilości 5%, poprawił dyfuzyjność cieplną o 25% w temperaturze 25°C i o około 30% w temperaturze 400°C, w porównaniu z zaczynem cementowym bez grafenu. Dodanie 10% grafenu spowodowało znaczną poprawę dyfuzyjności cieplnej o 75% w 25°C i o 60% w temperaturze 400°C. Badania wykazały, że dodatek grafenu może przyczynić się do zmniejszenia powstawania pęknięć w masywnej konstrukcji betonowej z powodu zmian temperatury, zmniejszenia jej różnicy i zwiększenia trwałości tych konstrukcji.

Podsumowując, do tej pory przeprowadzone badania wykazały korzystny wpływ TG na wybrane właściwości materiałów cementowych, dzięki modyfikacji ich mikrostruktury. Dalsze badania szerokiej gamy właściwości kompozytów cementowych mogą umożliwić prawidłowe określenie zakresu zastosowania TG. Celem niniejszych badań była analiza wybranych właściwości betonu z dodatkiem płatków TG, a mianowicie: wytrzymałości na ściskanie, rozciąganie i zginanie, przepuszczalności powietrza, sorpcyjności, nasiąkliwości, mrozoodporności i właściwości cieplnych, w tym przewodności ciepła. Co więcej, jednym z głównych problemów podczas przygotowywania zmodyfikowanego kompozytu cementowego jest proces uśredniania mieszanki.

Rozmieszczenie płatków TG w matrycy cementowej może znacznie wpływać na zachowanie takiego kompozytu, także w negatywny sposób, gdy występuje aglomeracja płatków TG, z powodu oddziaływań van der Waalsa. W związku z tym, zaproponowano uproszczoną metodę procesu uśredniania, obejmującą dodanie plastyfikatora i poddanie działaniu ultradźwięków dyspersji wodnej TG.

## 2. Badania

### 2.1. Materiały

Badane mieszanki betonowe podzielono na dwie grupy – A i B, które różniły się mianością cementu, rodzajem stosowanego plastyfikatora i wody, składem kruszywa oraz stopniem równomierności zmieszania wody. W ramach grupy różnicowano do-

The morphology of the modified specimen remained almost unchanged compared to the structure of the reference material. The GO flakes were evenly distributed throughout the cement matrix, which caused the hydration process to perform similarly to the reference specimen.

In the research carried out by Sedaghat et al. (16) the thermal parameters of the graphene-cement compound were analysed. Incorporation of graphene or graphene oxide into the cement matrix significantly improved the thermal diffusivity of the cementitious material. All composites demonstrated a constant decrease in thermal diffusivity with the growth of hardening temperature. This correlation is caused by the exothermic nature of the cement hydration process. Improvement in thermal diffusivity can reduce the temperature gradient because it is more effective in cement hydration, especially in massive concrete structures. In that case, in large construction elements the amount of hydration heat can be limited, which is positive when building foundation slabs or hydro-technical facilities are produced. According to Sedaghat et al. (16) the addition of graphene in the amount of 5% improved the thermal diffusivity by 25% at the temperature of 25°C and by approximately 30% at 400°C, compared to the regular pure cement paste. The 10% addition of graphene revealed an improvement in thermal diffusivity at a very high level – 75% at 25°C and 60% at 400°C. The experimental results have shown that the addition of graphene can help reduce the ability of massive concrete constructions to crack due to temperature changes, improving the thermal integrity and durability of these constructions.

To sum up, so far carried out research has proved the ability of GO to improve selected parameters of cementitious materials, owing to the microstructure modification. Further study of a wide variety of cementitious composite parameters can enable proper determination of the application area. The aim of this research is to analyse multiple parameters of concrete with the addition of GO flakes, such as: compressive, splitting tensile and flexural strength, air permeability, sorptivity, absorbability, frost resistance and thermal properties e.g. thermal conductivity. Moreover, one of the main problems when preparing the cementitious composite modified with GO is the homogenization of the mixture. The distribution of GO flakes in the cement matrix can strongly influence the behaviour of this composite, even negatively, when the agglomeration of GO flakes occurs due to van der Waals influence. Therefore, a simplified method of homogenization process was proposed, including plasticizer addition and ultrasonic treatment of GO water dispersion.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

The concrete mixtures analyzed can be divided into two groups - A and B, which differ in the types of plasticizer, cement and the water and composition of aggregate [Table 1]. Within each group the amount of GO and type of dispersion were different. The water

Tablica 1 / Table 1

SKŁADY MIESZANEK BETONOWYCH, kg/m<sup>3</sup>CONCRETE MIX PROPORTIONS, kg/m<sup>3</sup>

Ingredients / Składniki	Group A / Grupa A				Group B / Grupa B		
	0A	005A	010A	015A	0B	024B	077B
Tap water / Woda z sieci wodociągowej, l	110.00	106.25	102.50	98.75	-	-	-
Distilled water / Woda destylowana, l	-	-	-	-	167.2	149.9	100.8
Cement CEM II/B-V 32.5N-LH/HSR/NA, kg	300	300	300	300	-	-	-
Cement CEM I 42.5 R, kg	-	-	-	-	295.0	295.0	295.0
Sand / Piasek 0-2 mm, kg	680.5	680.5	680.5	680.5	587.8	587.8	587.8
Gravel / Żwir 2-16 mm, kg	1411.1	1411.1	1411.1	1411.1	-	-	-
Granite grit / Grys granitowy 2-8 mm, kg	-	-	-	-	685.7	685.7	685.7
Granite grit / Grys granitowy 8-16 mm, kg	-	-	-	-	685.7	685.7	685.7
Schomburg REMICRETE SP55, l	2.088	2.088	2.088	2.088	-	-	-
Schomburg SAVEMIX 4000 (BV), l					1.667	1.667	1.667
GO dispersion / Dyspersja TG – 4 mg/ml, l	0.00	3.75	7.50	11.25	0.00	17.0	-
GO dispersion / Dyspersja TG - 0.34%, l	-	-	-	-	-	-	66.8
%GO <sup>1</sup> , %	0	0.005	0.010	0.015	0	0.024	0.077
$(w+d+p)/c^2$ , -	0.367	0.367	0.367	0.367	0.568	0.568	0.568
$w/c^3$ , -	0.367	0.354	0.342	0.329	0.568	0.508	0.342

<sup>1</sup> the mass of dispersed graphene oxide in relation to the mass of cement, in % / masa rozproszanego tlenku grafenu w stosunku do masy cementu, wyrażona w %;

<sup>2</sup>  $(w+d+p)/c$  stands for the relation between the amount of water summed up with the amount of water dispersion of graphene oxide and plasticizer to the mass of cement /  $(w+d+p)/c$  oznacza związek między sumaryczną masą wody, dyspersji wodnej tlenku grafenu i plastyfikatora, w stosunku do masy cementu

<sup>3</sup>  $w/c$  stands for the amount of water related to the mass of cement /  $w/c$  oznacza stosunek wodno-cementowy

datek i dyspersję tlenku grafenu [tablica 1]. Dyspersja wodna TG została poddana działaniu fal ultradźwiękowych przez 16 minut, przed dodaniem do pozostałych składników, w celu zwiększenia jednorodności mieszanki.

Badanie konsystencji mieszank betonowych przeprowadzono metodą stolika rozpliwowego i zgodnie z normą EN 12350: 2011 (17) zostały wyznaczone: klasa F3 – dla grupy A mieszank i F4 – dla grupy mieszank B. Dodatkowe informacje na temat materiałów, np. krzywe ziarnowe mieszank kruszywa są dostępne w pracy (18).

## 2.2. Metody

Próbki betonowe zostały rozformowane 2 dni po umieszczeniu w formach, a następnie przechowywane w zbiornikach z wodą, w temperaturze 18°C, do czasu wykonania badań. Wytrzymałość na ścislenie po 2, 28 i 90 dniach od zaformowania określono zgodnie z (19) na próbkach sześciennych o boku 150 mm dla grupy A oraz na próbkach sześciennych o boku 100 mm dla grupy B. Zastosowano prasę o nośności 3000 kN. Zbadano dwie próbki z każdej serii grupy A po 2 dniach, sześć próbek z każdej serii grupy A i B po 28 dniach oraz cztery próbki każdej serii grupy A po 90 dniach. Wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu określono zgodnie z normą EN12390-6: 2011 (20) na próbkach 150 mm [grupa A] i na próbkach 100 mm [grupa B], po 28 dniach od zaformowania. Wytrzymałość betonu na zginanie badano na

dispersion of GO was treated with ultrasonic waves for 16 minutes before concreting, to improve the homogenization of the mixture.

The consistency of concrete mixes was examined using the flow table method and according to (17) the class F3 was established for group A of mixes and F4 – for the B group of mixes. Additional information on the materials e.g. granulometric curves of aggregate mixes has been presented in (18).

## 2.2. Methods

The concrete specimens were demoulded 2 days after casting and then stored in the tanks with water at the temperature of 18°C till the tests were carry out. The compressive strength after 2, 28, and 90 days after casting was determined according to (19) on the 150 mm cube specimens, concerning group A of concrete mixes, and on the 100 mm cube specimens for group B. Press with 3000 kN loading capacity was used. Two specimens of each series of group A were examined after 2 days, six specimens of each series of groups A and B after 28 days and four specimens of each series of group A after 90 days. The splitting tensile strength was determined according to (20) on 150 mm cube specimens for mixes of group A and on 100 mm cube specimens for mixes of group B, after 28 days of water curing. 3 samples of each series were used. The flexural strength of concrete was examined on specimens with the dimensions of 100 mm x 100 mm x 500 mm after 28 days of water curing. A three-point loading scheme of the

próbkach prostokątnych o wymiarach 100 mm x 100 mm x 500 mm, po 28 dniach od zaformowania. Wytrzymałość określono w próbie trójpunktowego zginania, z rozpiętością pomiędzy podporami równą 300 mm, zgodnie ze schematem A według normy PN-EN 12390-5: 2019 (21). Stosowano po trzy próbki dla każdej serii. Przeprowadzono również oględziny wszystkich próbek po zniszczeniu, w celu ustalenia, czy było ono typowe dla analizowanej metody badania [rys. 1].



Rys. 1. Próbką po zniszczeniu – badanie wytrzymałości na zginanie

Fig. 1. Visual inspection of the samples after failure – flexural strength test

Pomiary sorpcyjności i nasiąkliwości wykonywano na przełamanych częściach próbek sześciennych, po badaniu wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu. „Połówki” sześciennie, po odrzuceniu odłupanych części, suszono w temperaturze 105°C przez około 7 dni, do ustabilizowania się ich masy. Następnie zostały zważone i umieszczone w pojemniku z wodą w taki sposób, że były zanurzone w wodzie na poziomie nie wyższym niż 2 cm. Po 15, 30, 60, 120, 180, 240 i 360 minutach od początku badania próbki ważono z dokładnością 0,1 g. Na podstawie tych pomiarów została obliczona sorpcja w sposób zaproponowany przez Kubissa i in. (22). Nasiąkliwość obliczono jako różnicę masy nasyconych wodą próbek i masę suchych próbek, po przechowywaniu w temperaturze 105°C – podzieloną przez masę suchych próbek.

Mrozoodporność wyznaczano na podstawie pomiarów wytrzymałości na ściskanie, po przeprowadzeniu określonej liczby cykli zamrażania – rozmrażania, zgodnie z PN – 88/ B – 06250 (23), w odniesieniu do wytrzymałości na ściskanie, zbadanej w 90. dniu, po zaformowaniu. Wytrzymałość na ściskanie zbadano po 50, 100 i 150 cyklach zamrażania trwającego 4 godziny i rozmrażania, również 4. godzinne, dla 4. próbek sześciennych o boku 150 mm, z każdej serii, w grupie A. Przepuszczalność powietrza zbadano zgodnie z metodą szwajcarską podaną przez Torrenta i in. (24) na próbkach sześciennych o boku 150 mm w serii grupy A, przechowywanych w wodzie przez 28. dni, od zaformowania.

Badanie przepuszczalności powietrza próbek betonowych wykonano zgodnie ze szwajcarską normą SIA 262/1. Ich celem była kontrola jakości, trwałości i nieprzepuszczalności, pokrycia betonowego. Do wyznaczenia wskaźnika kT zostało wykorzystane urządzenie Torrenta i.in. (24), pokazane na rys. 2. Jednocześnie mierzono wilgotność każdej próbki, ponieważ przepuszczalność powietrza może różnić się w zależności od wilgotności, co wykazali Kubissa i in. (25).

W tabelicy 2 przedstawiono maksymalne wartości współczynnika kT, w nawiązaniu do klas ekspozycji.

Przeprowadzono również badania właściwości cieplnych na sześciennych 150 mm próbkach

test was applied with a span length of 300 mm. It matches scheme A according to (21). Three samples of each series were examined. Visual inspection of the samples after test was carried out each time to determine, if the failure was typical for the analysed method [Fig. 1].

Sorptivity and absorbability tests were carried out on the remaining parts of cube specimens, after splitting tensile tests. Halves of the cubic sample, after removing their split off parts, were dried at a temperature of 105 ° C for about 7 days, until the mass was stable. Then they were weighed and placed in a container with water in the way that they were submerged in water at a level no higher than 2 cm. After 15, 30, 60, 120, 180, 240 and 360 minutes from the beginning of the test, samples were weighted with the accuracy of 0.1 g. The sorptivity was then calculated on the basis of these measurements as proposed Kubissa et al. (22). Absorbability was calculated as water uptake – the difference between saturated specimens' mass and dry mass after storing at 105°C - divided by dry mass.

Frost resistance was investigated on the basis of compressive strength results after certain number of freezing an thawing cycles carried out according to (23) in relation to compressive strength measured on the 90th day after concrete casting of the concrete specimens. The compressive strength was examined after the



Rys. 2. Badanie przepuszczalności powietrza

Fig. 2. Air permeability test

Tablica 2 / Table 2

MAKSYMALNE WARTOŚCI WSPÓŁCZYNNIKA  $kT$  W RÓŻNYCH KLASACH EKSPOZYCJI (24)

MAXIMUM VALUES OF  $kT$  COEFFICIENT RELATED TO THE EXPOSURE CLASS (24)

Impact of the environment / Wpływ środowiska	Exposure class as per (26) Klasa ekspozycji zgodnie z normą (26)	Max. $kT$ , $10^{-16} \text{ m}^2$
Medium carbonation / Średnia karbonatyzacja	XC1, XC2, XC3	-
Strong carbonation / Duża karbonatyzacja	XC4	2.0
Medium chlorides impact / Średni wpływ chlorków	XD1, XD2	
Medium frost impact / Średni wpływ mrozu	XF1, XF2	0.5
Strong chlorides impact / Duży wpływ chlorków	XD2, XD3	
Strong frost impact / Duży wpływ mrozu	XF3, XF4	

z grupy A, przechowywanych w wodzie do 28 dnia, po zaformowaniu [rys. 3]. Szczegółowe informacje na temat tej metody dostępne są również w pracach Jaskulskiego i in. (27), oraz Prałata i in. (28). Badano współczynnik przewodności i dyfuzyjności cieplnej oraz pojemność cieplną betonu. Badania te są oparte na niestacjonarnej metodzie pomiaru przepływu ciepła. Po ustaleniu stabilnych warunków na powierzchni preparatu i przyrządu, co zazwyczaj zajmuje kilka minut, sonda jest podgrzewana ze stałą mocą, następnie grzejnik zostaje wyłączony, a próbka stygnie. W obu fazach – ogrzewania i chłodzenia, mierzy się zmiany temperatury, analizowanego materiału.

### 3. Wyniki

Wyniki badań przedstawiono w tablicach 3-6 i na rysunkach 4-6. W celu oszacowania wytrzymałości próbek sześciennych o boku 150 mm, na podstawie wyników uzyskanych na próbkach o boku 100 mm, zastosowano efekt skali równy 0,9, zgodnie z normą PN – 88 B – 06250 (23).

W tablicy 3 i na rysunku 4 przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na ściskanie, gdzie:

$f_{cm}$  – średnia wytrzymałość na ściskanie betonu dla każdej serii, odpowiadająca próbkom o boku 150 mm,

$\Delta f_{cm}/f_{cm,0A}$ ,  $\Delta f_{cm}/f_{cm,0B}$  – zmiana średniej wytrzymałości na ściskanie po dodaniu TG, podzielona przez średnią wytrzymałość na ściskanie betonu, dla serii bez dodatku TG [0A lub 0B],

$f_{c,i,min}$  – minimalna zmierzona wytrzymałość na ściskanie wszystkich próbek z każdej serii, odpowiadająca próbkom o boku 150 mm,

$f_{ck,cube10}$  – typowa wytrzymałość na ściskanie obliczona dla próbek o boku 100 mm,

$f_{ck,cube15}$  – typowa wytrzymałość na ściskanie próbek o boku 150 mm.

Wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu betonu została obliczona według wzoru:

$$f_{ct,sp,i} = \frac{2F}{\pi d L} \quad (1)$$



Rys. 3. Pomiar właściwości cieplnych  
Fig. 3. Thermal parameters test setup

50, 100, and 150 of freezing [4 hours] and thawing [also 4 hours] on 4 cubic 150 mm specimens for each series of group A.

Air permeability of concrete was tested as per (24) on 150 mm cubic specimens of group A, stored in water until 28 days after concrete casting. The air permeability tests of concrete samples was carried out in accordance

with the Swiss standard SIA 262/1. Their aim was to control the quality, durability and impermeability of concrete covering. The Torrent device (Fig. 2) was used to obtain  $kT$  parameters. As the parameters defining air permeability might differ for various humidity conditions (25), at the same time, humidity coefficients were measured for each sample.

In Table 2 there are shown maximum values of the  $kT$  coefficient related to the exposure class.

Thermal parameters tests were also carried out on cubic 150 mm specimens of group A, stored in water until the 28th, day after concrete casting [Fig. 3]. For detailed information on this method, see also (27,28). The thermal parameters analysed were the following: thermal conductivity coefficient, thermal diffusivity coefficient and heat capacity of concrete. Measurements were based on the non-stationary heat transfer method. After establishing stable conditions on the surface of the specimen and the instrument (which takes a few minutes), the probe was heated with the stable power. Then the heater was turned off, and the specimen was cooling down. In both phases - heating and cooling - the changes of the analysed material temperature were measured.

### 3. Results

Experimental results are presented in Tables 3-6 and Figures 4-6. Scale effect coefficient equal to 0.9 (as per (23)) was used

gdzie:  $F$  – siła niszcząca;  $L$  – wymiar próbki w kierunku betonowania,  $d$  – wymiar próbki prostopadły do kierunku betonowania.

Wytrzymałość betonu na zginanie obliczono stosując następujące równanie:

$$f_{ct,i} = \frac{FL}{bh^2} \quad (2)$$

gdzie:  $F$  – siła niszcząca;  $L$  – rozpiętość między podporami [300 mm],  $b$  – szerokość próbki [~100 mm],  $h$  – wysokość próbki [~100 mm].

Wyniki badania wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu i zginaniu przedstawiono na rys. 5.

W tabelicy 4 przedstawiono względne spadki wytrzymałości na ściskanie po 50, 100 i 150 cyklach zamrażania i rozmrażania.

Korelację masy wchłoniętej wody z powierzchnią próbki w kontakcie z wodą i czasem trwania próby, można wyrazić równaniem (4), w którym sorpcyjność jest szukanym współczynnikiem kierunkowym tej funkcji:

$$\Delta m/F = S \cdot t^{0.5} \quad (3)$$

gdzie:  $\Delta m$  – masa zaabsorbowanej wody,  $S$  – sorpcyjność betonu,  $F$  – powierzchnia próbki w kontakcie z wodą,  $t$  – czas penetracji.

Nasiąkliwość określano zgodnie z równaniem (4):

$$n_w = \frac{(G_2 - G_1)}{G_1} \cdot 100\% \quad (4)$$

gdzie:  $n_w$  – nasiąkliwość betonu, %,  $G_1$  – masa wysuszonych próbek, kg,  $G_2$  – masa nasyconych próbek, kg.

Wyniki badań sorpcyjności i nasiąkliwości przedstawiono w tabelicy 5, natomiast w tabelicy 6 podano wyniki badań przepuszczalności powietrza i odpowiadające im pomiary wilgotności.

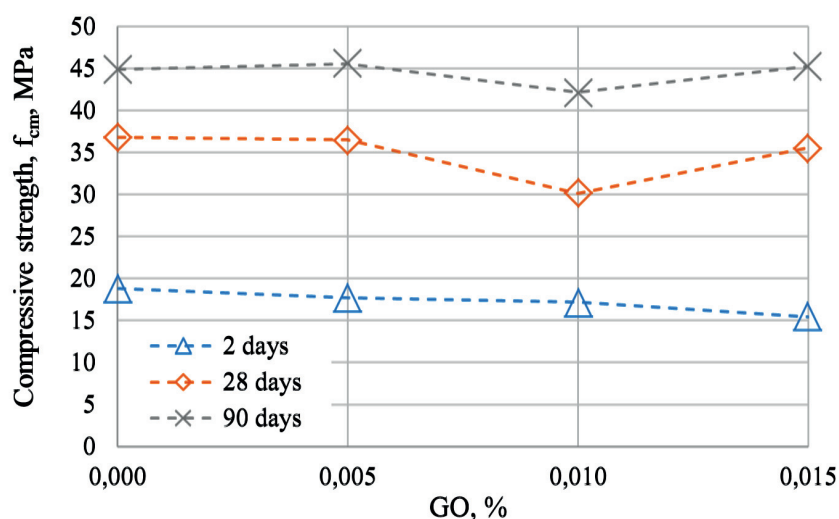
Na rys. 6 przedstawiono średnie wartości zmierzonych parametrów cieplnych:  $K$  – współczynnik przewodności cieplnej,  $\alpha$  – współczynnik dyfuzyjności cieplnej,  $Cm$  – pojemność cieplna betonu.

Tablica 3 / Table 3

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE BETONU PO 28 DNIACH

COMPRESSIVE STRENGTH OF CONCRETE AFTER 28 DAYS

Series	%GO (%)	$f_{c,i,min}$ (MPa)	$f_{cm}$ (MPa)	$f_{ck,cube10}$ (MPa)	$f_{ck,cube15}$ (MPa)	Concrete class	$\Delta f_{cm}/f_{cm,OB}$ (%)
0A	0.000	32.0	36.8	-	32.8	C25/30	0.00
005A	0.005	34.0	36.5	-	32.5	C25/30	-0.82
010A	0.010	19.5	30.1	-	23.5	C16/20	-18.21
015A	0.015	34.0	35.6	-	31.6	C25/30	-3.26
0B	0.000	47.8	50.4	51.6	46.4	C35/45	0.00
024B	0.024	49.2	52.5	53.9	48.5	C35/45	4.17
077B	0.077	48.4	49.3	50.3	45.3	C35/45	-2.18



Rys. 4. Wytrzymałość na ściskanie betonu po 2, 28 i 90 dniach, grupa A

Fig. 4. Compressive strength of concrete after 2, 28 and 90 days, group A

to estimate the strength values corresponding to 150 mm cube strength based on 100 mm cube results.

In Table 3 and in Fig. 4 there are shown the results of compressive strength tests, where:

$f_{cm}$  – the medium value of compressive strength of concrete for each series, corresponding to the 150 mm cube specimens,

$\Delta f_{cm}/f_{cm,0A}$ ,  $\Delta f_{cm}/f_{cm,0B}$  – change of medium compressive strength value divided by the medium value of concrete compressive strength, for the series without GO addition [0A or 0B],

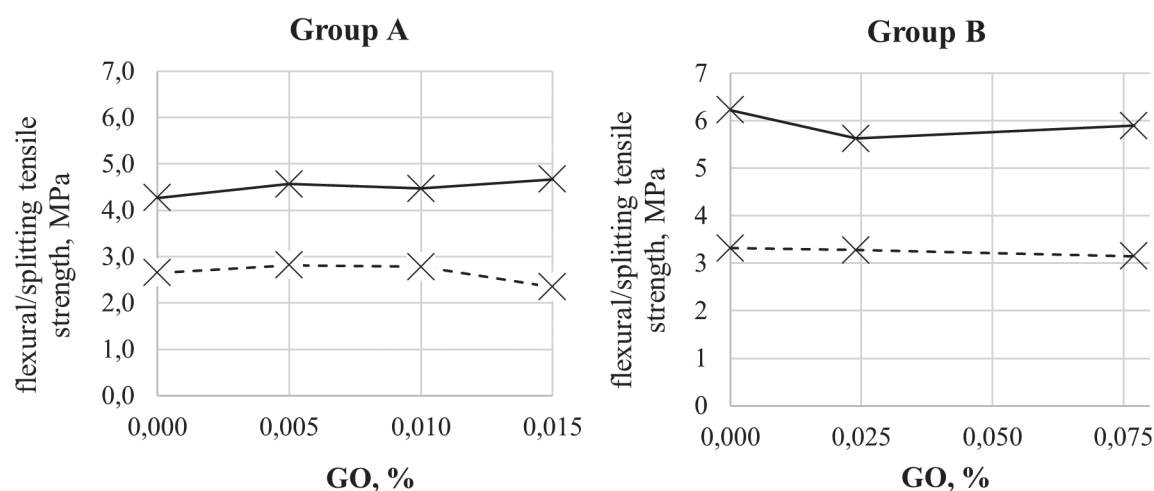
$f_{c,i,min}$  – minimum value of measured compressive strength for all of the specimens in each series, corresponding to the 150 mm cube specimens,

$f_{ck,cube10}$  – the characteristic value of compressive strength calculated for 100 mm cube specimens,

$f_{ck,cube15}$  – the characteristic value of compressive strength corresponding to the 150 mm cube specimens.

The splitting tensile strength of concrete was calculated with the following equation:

$$f_{ct,sp,i} = \frac{2F}{\pi d L} \quad (1)$$



Rys. 5. Wyniki badania wytrzymałości na zginanie – linia ciągła, linia przerywana – wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu.

Fig. 5. Flexural and splitting tensile strength tests' results: continuous line – flexural strength, dashed line – splitting tensile strength.

Tablica 4 / Table 4

WYNIKI BADAŃ MROZODPORNOŚCI

RESULTS OF FROST RESISTANCE TESTS

Series Seria	%GO TG, %	Compressive strength Wytrzymałość na ściskanie, MPa				Decrease of compressive strength in relation to the 90th day after concrete casting Spadek wytrzymałości w stosunku do 90-dniowej wytrzymałości na ściskanie, %		
		after 90 days	after 50 cycles	after 100 cycles	after 150 cycles	after 50 cycles	after 100 cycles	after 150 cycles
0A	0.000	44.9	35.2	30.1	26.5	21.60	32.96	40.98
005A	0.005	45.6	32.3	28.4	27.9	29.17	37.72	38.82
010A	0.010	42.2	33.2	31.3	25.4	21.33	25.83	39.81
015A	0.015	45.3	30.6	23.2	22.0	32.45	48.79	51.43

## 5. Dyskusja

Dotychczasowe badania potwierdziły wpływ TG na mikrostrukturę matrycy cementowej, co powoduje zmiany wybranych właściwości betonu (6–10). Celem niniejszej pracy było określenie wpływu TG na rozszerzony zakres właściwości betonu, w celu określenia obszarów jego zastosowania. Analizowane właściwości to: wytrzymałość na ściskanie, rozciąganie przy rozłupywaniu i zginanie, przepuszczalność powietrza, sorpcyjność, nasiąkliwość, mrozoodporność, właściwości termiczne. Przeprowadzono analizę dwóch grup mieszanek betonowych, różniących się składem, w tym rodzajem cementu, kruszywa lub plastyfikatorów, stosunkiem w/c, podczas gdy w obrębie każdej grupy, wyróżniono dodatek TG dla poszczególnych serii.

Odnotowano poprawę zarówno wytrzymałości na zginanie, jak i wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu dla betonów grupy A, oprócz wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu próbek serii 015A. Zwiększenie wytrzymałości po dodaniu TG wynosiło w zakresie od 4,7 do 9,4%. W grupie B stwierdzono jednak spadek tych wytrzymałości o 9,6%, co pokazano na rys. 5. Optymalny dodatek, z punktu widzenia wytrzymałości na roz-

where:

$F$  – force at failure,  $L$  – dimension of the specimen in the direction of concreting,  $d$  – dimension of the specimen perpendicular to the direction of concreting.

The flexural strength of concrete was calculated with the following equation:

$$f_{ct,i} = \frac{FL}{bh^2} \quad (2)$$

where:

$F$  – force at failure,

$L$  – span length of tested specimen (300 mm),

$b$  – the width of the specimen (~100 mm),

$h$  – the height of the specimen (~100 mm).

The splitting tensile strength and flexural strength tests' results are shown in Fig. 5.

In Table 4 relative decreases of compressive strength after 50, 100 and 150 cycles of freezing and thawing are shown.



ciąganie analizowanych mieszanek betonowych, wyniósł 0,005% i spowodował zwiększenie zarówno wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu, jak i na zginanie, odpowiednio o 6,4% i 7,0%. Dla takiego dodatku tlenku grafenu wytrzymałość na ściskanie zmniejszyła się o 5,9% po 2 dniach i o 0,8% po 28 dniach, podczas gdy nieznacznie wzrosła, o 1,6%, po 90 dniach. Podsumowując, dodatek TG w ilości 0,005% – seria 005A, spowodował największy przyrost wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu, równoległe z przyrostem wytrzymałości na zginanie oraz niewielkim wpływem na wytrzymałość na ściskanie, po 28 i 90 dniach.

W przypadku mrozoodporności, próbki serii 010A uległy mniejszej degradacji po 50, 100 i 150 cyklach zamrażania/rozmarzania niż próbki wzorcowe 0A – tablica 4. Lepsza mrozoodporność, jak również mniejsza przepuszczalność powietrza tych próbek – tablica 6, może wynikać z mniejszej porowatości i bardziej zwartej mikrostruktury, z powodu dodatku tlenku grafenu. Próbkę serii 015A również wykazały mniejszy spadek wytrzymałości, spowodowany cyklami zamrażania/rozmarzania, w porównaniu z wytrzymałością na ściskanie po 90 dniach, niż wzorcowe próbki 0A, lecz jedynie po 150 cyklach. Uzyskano lepsze wyniki sorpcyjności i właściwości cieplnych, po dodaniu tlenku grafenu w zakresie serii 010A i 015A; jednakże ich nasiąkliwość wzrosła – tablica 5 i rys. 6.

W niektórych przypadkach stwierdzono, że dodatek tlenku grafenu spowodował pogorszenie badanych właściwości, co mogło być spowodowane nierównomiernym rozmieszczeniem płatków TG, w mieszance betonowej i ich aglomeracji. Pogorszenie wytrzymałości było najbardziej widoczne w przypadku wytrzymałości na ściskanie, która w większości przypadków zmniejszyła się, po dodaniu TG. Niemniej jednak, stwierdzono również wzrost wytrzy-

Tablica 5 / Table 5

#### WYNIKI BADAŃ SORPCYJNOŚCI I NASIĄKLIWOŚCI

#### RESULTS OF SORPTIVITY AND ABSORBABILITY TESTS

Series / Seria	0A	005A	010A	015A	0B	024B	077B
GO / TG, %	0.000	0.005	0.010	0.015	0.000	0.024	0.077
Absorbability/ Nasiąkliwość, %	4.8	4.9	4.9	5.0	4.1	4.1	5.2
Sorptivity / Sorpcyjność, g/(cm <sup>2</sup> h <sup>0.5</sup> )	0.0687	0.0825	0.0685	0.0520	0.0640	0.0637	0.0815

Tablica 6 / Table 6

#### WYNIKI BADAŃ PRZEPUSZCZALNOŚCI POWIETRZA I WILGOCI

#### RESULTS OF AIR PERMEABILITY AND HUMIDITY TESTS

Series / Seria	GO / TG, %	medium <i>kT</i> value / średnia wartość <i>kT</i> , m <sup>2</sup>	Humidity coefficient - Tanel device / Współczynnik wilgotności urządzenie Tanel, -	Humidity coefficient - Tramex device / Współczynnik wilgotności – urządzenie Tramex, -
0A	0.000	1.0885	1.2	0.8
010A	0.010	0.9705	1.0	0.6
015A	0.015	2.407	1.0	0.4

małości na ściskanie o 4,2% w przypadku próbek 024B, badanych po 28 dniach – tablica 3.

W przypadku serii 005A i 015A, pomimo spadku wytrzymałości na ściskanie nawet o 18%, w porównaniu z próbkami wzorcowymi bez

The correlation between the mass of the absorbed water, the surface of the sample in contact with water, and time of tests, can be expressed by equation (3), where the sorptivity can be found as a direction coefficient of this function:

$$\Delta m/F = S \cdot t^{0.5} \quad (3)$$

where:

$\Delta m$  – the mass of absorbed water,

$S$  – the sorptivity of concrete,

$F$  – specimen's surface in contact with water,

$t$  – the time of penetration.

The absorbability was determined as per equation (4):

$$n_w = \frac{(G_2 - G_1)}{G_1} \cdot 100\% \quad (4)$$

where:

$n_w$  – the absorbability of concrete, (%),

$G_1$  – the mass of dried out samples, (kg),

$G_2$  – the mass of saturated specimens, (kg).

The results of the sorptivity and absorbability tests are presented in Table 5, while in Table 6 the results of the air permeability tests and their corresponding humidity coefficient measurements are shown.

In Fig. 6 the medium values of thermal parameters are presented:  $k$  - thermal conductivity coefficient,  $\alpha$  - thermal diffusivity coefficient,  $Cm$  - heat capacity of concrete.

## 5. Discussion

Up-to-date research has confirmed the ability of GO to change the microstructure of the cement matrix, influencing the parameters of such cementitious composite (6–10). This investigation aimed

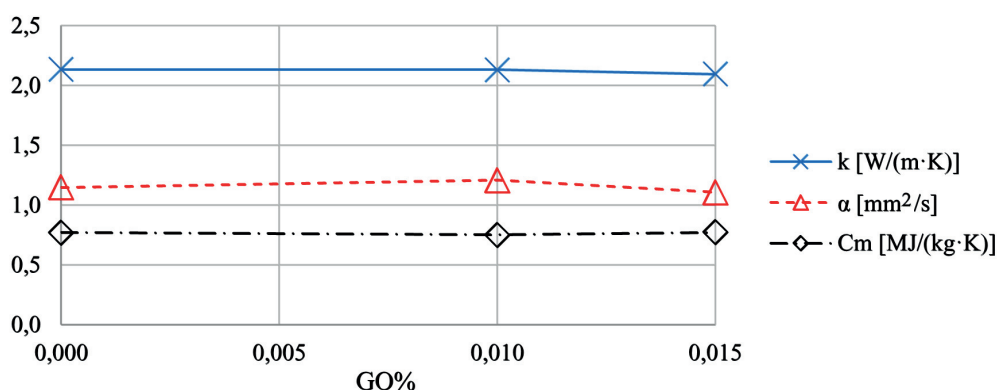


Fig. 6. Thermal parameters.

Rys. 6. Właściwości cieplne betonów

TG, stwierdzono po 2 i 28 dniach od zaformowania, odwrócenie się tendencji w czasie i po 90 dniach dojrzewania w wodzie, wytrzymałość na ściskanie była prawie taka sama dla serii 0A, 005A i 015A. Dowodzi to konieczności badania wpływu dodatku TG, w dłuższym zakresie czasowym. Również analiza zmian wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu i na zginanie w czasie, może dać cenne dane. W przypadku próbek serii 015A, badanych po 2 dniach i serii 010A, badanych po 28 dniach stwierdzono zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie o około 18%, co w przypadku betonu serii 010A doprowadziło do zmniejszenia klasy betonu z C25/30 do C16/20 – tablica 3. Jak wspomniano wcześniej, spadek ten może być związany z procesem nadmiernej aglomeracji płatków TG, stwierdzonym również w badaniach Yinchang i Wang (13). Ze względu na aglomerację płatków TG zwiększa się zapotrzebowanie na wodę, co może prowadzić do spowolnienia procesu hydratacji. Zjawisko to jest spowodowane dużą powierzchnią płatków TG. Stosowanie małego współczynnika w/c może spotęgować ten proces, ze względu na zwiększoną porowatość strefy kontaktowej. Proponuje się fale ultradźwiękowe (7,29,30) jako metodę dyspergowania, w okresie przygotowania mieszanki w celu zmniejszenia aglomeracji płatków TG, co również przeprowadzono w niniejszym programie badawczym. Moc, amplituda lub czas trwania, również powinna być w przyszłości zbadana.

Yinchang i Wang (13) wykazali, że zbyt duży dodatek tlenku grafenu – w tym przypadku 0,05%, może powodować nadmierną aglomerację płatków TG, podczas gdy Babak i in. (14) uzyskali znaczną poprawę właściwości mechanicznych betonu dla znacznie większych dodatków TG. Również w niniejszym programie badawczym wykazano znacznie różniący się wpływ ilości TG na różne właściwości dla grupy A i B próbek, o różnych składach mieszanki betonowej, pomimo tej samej metody ich przygotowania. Dlatego, zdaniem autorów, optymalny dodatek TG jest bardzo uzależniony, nie tylko od wspomnianych wcześniej metod uśredniania, lecz również od składu mieszanki, a szczególnie rodzaju plastyfikatora.

## 6. Wnioski

Z niniejszych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. W ramach analizowanych mieszanek betonowych seria 005A z dodatkiem 0,005% TG wykazała najlepsze właściwości mecha-

to determine the influence of GO on the broadened scope of concrete parameters, in order to contribute to the proper determination of the application area. The parameters analysed were: compressive, splitting tensile and flexural strength, air permeability, sorptivity, absorbability, frost resistance, and thermal properties e.g., thermal conductivity.

Two groups of specimens series were analysed, differing in the composition of the concrete mixture, eg, cement type, aggregates or plasticizers, w/c

ratios, while within each group the series were determined by the content of GO.

An improvement in flexural and splitting tensile strength was noted for the mixes of group A, apart from the splitting tensile strength determined for the 015A specimens, and the increase was in the range of 4.7 to 9.4%. However, for group B series, the decrease of strength by up to 9.6% was observed [Fig. 5]. Optimal dosage in terms of tensile performance of analysed concrete mixtures is 0.005%, which caused growth of both – splitting tensile and flexural strength by respectively 6.4 and 7.0%. Regarding compressive strength, for such dose - it was reduced by 5.9% after 2 days and by 0.8% after 28 days, while it slightly increased (by 1.6%) after 90 days. Accordingly, dosage in amount of 0.005% GO [005A series] caused the highest improvement in flexural strength along with the increase in splitting tensile strength and did not significantly influence compressive strength after 28 and 90 days.

Regarding frost resistance, 010A samples were less degraded after 50, 100, and 150 freezing and thawing cycles than reference 0A samples [Table 4]. This higher frost resistance as far as the lower air permeability of these samples [Table 6] might result from a lower porosity and a more dense microstructure, due to the addition of graphene oxide. Specimens 015A also demonstrated the lower decrease of strength due to freezing cycles, compared to compressive strength after 90 days, than reference 0A specimens, but only after 150 cycles. The sorptivity and thermal conductivity appeared to improve with the addition of graphene oxide for series 010A and 015A; however, their absorbability increased [Table 5 and Fig. 6].

In some cases, it has been noticed that the addition of GO caused a decrease in the parameters analysed, which could be induced by the heterogeneous distribution of GO flakes in the concrete mixture and their agglomeration. GO flakes have the ability to agglomerate in an excessive manner due to van der Waals's influence. The degradation of mechanical parameters was most apparent for compressive strength results, which in most cases decreased after the addition of GO. Nevertheless, an increase of compressive strength by 4.17% was noted for 024B specimens tested after 28 days [Table 3]. For the 005A and 015A series, even though a decrease in compressive strength was observed by up to the 18% compared to reference specimens without GO after 2 and 28 days after moulding, the trend reversed in time and after

niczne – zwiększenie wytrzymałości na zginanie i na rozciąganie przy rozłupywaniu, odpowiednio o 7,0% i 6,4%, wraz z brakiem znacznego spadku wytrzymałości na ściskanie po 28 i 90 dniach.

2. Najmniejszy spadek wytrzymałości na ściskanie po 50, 100 i 150 cyklach zamrażania – rozmrażania stwierdzono dla serii 010A. Może to być związane z mniejszą przepuszczalnością powietrza tych próbek, w wyniku mniejszej porowatości, spowodowanej dodatkiem tlenku grafenu.

3. Zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie o około 18%, stwierdzone w przypadku próbek serii 015A, badanych po 2 dniach i próbek serii 010A badanych po 28 dniach może być związane z nadmierną aglomeracją płatków TG.

4. Do określenia przyszłych praktycznych zastosowań właściwy dodatek TG powinien być dostosowany do składu mieszanki betonowej, zwłaszcza do rodzaju plastyfikatora i metody przygotowania mieszanki betonowej, np. procesu uśredniania, z wykorzystaniem metod ultradźwiękowych.

Dalsze badania mogą dotyczyć mieszanek o większej płynności i poprawy procesu uśredniania, np. wydłużenie tego procesu, zmiany amplitudy czy długości fali, lub zastosowanie plastyfikatorów opartych na eterze polikarboksylianowym (14). Ponadto istotne byłoby określenie wpływu dodatku TG na płynność świeżej mieszanki betonowej, a także interakcję TG z innymi dodatkami, które mogą wpływać na tę płynność. Dalszej analizie wymagają również wyniki badań wytrzymałości betonu w szerszym przedziale czasowym, np. z uwzględnieniem wpływu TG na szybkość procesu hydratacji.

## Literatura / References

1. L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapka, Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.* **195** (2014) 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>.
2. M. Mazurkiewicz-Pawlicka, M. Nowak, A. Malolepszy, A. Witowski, D. Wasik, Y. Hu, L. Stobinski, Graphene oxide with controlled content of oxygen groups as a filler for polymer composites used for infrared radiation shielding. *Nanomaterials* **10** (2020) 8–11. <https://doi.org/10.3390/nano10010032>.
3. T. Pisarkiewicz, W. Maziarz, A. Malolepszy, L. Stobiński, D. Michoń, A. Rydosz, Multilayer structure of reduced graphene oxide and copper oxide as a gas sensor. *Coatings* **10** (2020) 1–13. <https://doi.org/10.3390/coatings10111015>.
4. A.M. Dimiev, S. Eigler, red., Graphene oxide. Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Incorporated, Ontario, 2017. <https://ebookcentral-1proquest-1com-10000711y0001.eczyt.bg.pw.edu.pl/lib/wtu/reader.action?docID=4698010>.
5. G. Wypych, red., Graphene : Important Results and Applications, ChemTec Publishing, Toronto, 2019. <https://ebookcentral-1proquest-1com-10000711y0002.eczyt.bg.pw.edu.pl/lib/wtu/reader.action?docID=5721809>.
6. P. Sikora, M.A. Elrahman, D. Stephan, The influence of nanomaterials on the thermal resistance of cement-based composites—A review. *Nanomaterials*. **8** (2018) 1–33. <https://doi.org/10.3390/nano8070465>.
7. Z. Zhao, T. Qi, W. Zhou, D. Hui, C. Xiao, J. Qi, Z. Zheng, Z. Zhao, A review on the properties, reinforcing effects, and commercialization of

90 days of water curing the compressive strength was almost the same for the series 0A, 005A and 015A. It proves the necessity of analysing the influence of the GO addition in a longer time range. Additionally, analysis of the flexural and splitting tensile strength over time might provide valuable data.

Finally, a reduction in compressive strength of approximately 18% was observed for 015A samples tested after 2 days and for 010A samples tested after 28 days, which is quite disturbing, especially when this decrease resulted in the lowering of concrete strength class from C25/30 to C16/20 for 010A concrete [Table 3]. As stated above, this decrease may be related to the process of excessive agglomeration of GO flakes, also noted in previous studies (13). Because of GO flakes agglomerate, water demand increases, which can lead to the limitation of hydration process. The phenomenon is caused by high specific surface of GO flakes. Applying a low w/c ratio can strengthen that process because of the increased porosity of the interstitial transition zone. Ultrasonic waves (7,29,30) are suggested (7,29,30) to be used to reduce the agglomeration of GO flakes, which was also performed in this study. Nevertheless, the efficiency analysis of ultrasonic method, e.g. the influence of frequency, power, amplitude or duration, should also be performed in the future.

Yinchang and Wang (13) have demonstrated that too high a amount of graphene oxide, in that case – 0.05%, can cause excessive agglomeration of GO flakes, while Babak et al. (14) achieved impressive improvement of concrete mechanical parameters for much higher dosage of GO. In this study, significantly different influence of GO on various parameters was demonstrated for groups A and B of specimens with different compositions of concrete mixtures, despite the same concrete mixing procedure. Therefore, in the authors' opinion, optimal dosage of GO is strongly dependent on mixture composition, especially plasticizer type, and methods of homogenization.

## 6. Conclusions

The following conclusions can be drawn from this study:

1. Within the concrete mixtures analysed, series 005A, with 0.005% GO addition, revealed the best mechanical performance – increase of flexural and splitting tensile strength by 7.0% and 6.4%, respectively, along with not significantly degraded compressive strength tested after 28 and 90 days.
2. The lowest reduction of compressive strength was demonstrated after 50, 100, and 150 freeze-thaw cycles for 010A series. It might correspond to the lower air permeability of these samples as a result of the lower porosity as a result of the addition of graphene oxide.
3. The decrease in compressive strength by about 18% observed for 015A specimens tested after 2 days and for 010A specimens tested after 28 days is quite disturbing and might be related to excessive agglomeration of GO flakes.
4. For future applications, the proper dosage of GO should be carefully adjusted on the basis of mixture composition, especially

nanomaterials for cement-based materials. *Nanotechnol. Rev.* **9** (2020) 349–368. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0023>.

8. M. Du, H. Jing, Y. Gao, H. Su, H. Fang, Carbon nanomaterials enhanced cement-based composites: Advances and challenges. *Nanotechnol. Rev.* **9** (2020) 115–135. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0011>.

9. C. Liu, X. Huang, Y.Y. Wu, X. Deng, J. Liu, Z. Zheng, D. Hui, Review on the research progress of cement-based and geopolymer materials modified by graphene and graphene oxide. *Nanotechnol. Rev.* **9** (2020) 155–169. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0014>.

10. J. Wang, Y. Xu, X. Wu, P. Zhang, S. Hu, Advances of graphene - and graphene oxide - modified cementitious materials. *Nanotechnol. Rev.* **9** (2020) 465–477.

11. B. Wang, R. Jiang, Z. Wu, Investigation of the Mechanical Properties and Microstructure of Graphene Nanoplatelet-Cement Composite. *Nanomaterials.* **6** (2016) 200. <https://doi.org/10.3390/nano6110200>.

12. K.R.M. Shareef, S.A. Rawoof, K. Sowjanya, A Feasibility Study on Mechanical Properties of Concrete With Graphene Oxide. *Int. Res. J. Eng. Technol.* **4** (2017) 218–224. [www.irjet.net](http://www.irjet.net).

13. P. Jinchang, Y. Wang, Graphene oxide on the microstructure and mechanical properties of cement based composite material. *Frat. ed Integrità Strutt.* **12** (2018) 156–163.

14. F. Babak, H. Abolfazl, R. Alimorad, G. Parviz, Preparation and mechanical properties of graphene oxide: Cement nanocomposites, *Sci. World J.* **2014** (2014). <https://doi.org/10.1155/2014/276323>.

15. 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** (2015) 234–242. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.009>.

16. A. Sedaghat, M.K. Ram, A. Zayed, R. Kamal, N. Shanahan, Investigation of Physical Properties of Graphene-Cement Composite for Structural Applications, *Open J. Compos. Mater.* **4** (2014) 12–21. <https://doi.org/10.4236/ojcm.2014.41002>.

17. EN 12350-5 : 2011 Testing fresh concrete – Part 5 : Flow table test, 2011.

18. H. Szulc, MSc Thesis: Właściwości betonów konstrukcyjnych modyfikowanych domieszką tlenku grafenu. The properties of structural concrete modified with admixture of graphene oxide (No: 719B-MSP-BU/262458/1165514) - in Polish, Warsaw University of Technology, 2019.

19. EN 12390-3:2019-07 Testing hardened concrete - Part 3: Compressive strength of test specimens, 2019.

20. EN 12390-6:2011 Testing hardened concrete - Part 6: Tensile splitting strength of test specimens, 2011.

21. PN-EN 12390-5:2019-08 Badania betonu - Część 5: wytrzymałość na zginanie próbek do badań; Testing hardened concrete - Part 5: Flexural strength of test specimens, 2019.

22. W. Kubissa, R. Jaskulski, Sorpcyjność betonu w obciążonym elemencie konstrukcji. Sorptivity testing of existing concrete structures - in Polish, w: III Forum Bud. Płock, Płock, 2014. <https://doi.org/10.13140/2.1.1576.4167>.

23. Polish standard PN - 88/B - 06250 Beton zwykły. Ordinary concrete - in Polish, b.d.

24. T. Torrent, R. Denarie', E., Jacobs, F., Leemann, A., Teruzzi, Specification and site control of the permeability of the cover concrete: The Swiss approach, *Mater. Corros.* **63** (2012) 1127–1133.

25. W. Kubissa, M.A. Glinicki, M. Dąbrowski, Permeability testing of radiation shielding concrete manufactured at industrial scale, *Mater. Struct. Constr.* **51** (2018). <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1213-0>.

plasticizer type, and methods of concrete mixture preparation, e.g. homogenization process with the use of sonic measurement.

Further investigations should concern mixes with higher fluidity and homogenization process improvement, e.g., lengthening the sonication process or using plasticizers based on polycarboxylate ether (14). The influence of the addition of GO on the fluidity of the fresh concrete mixture should be investigated with more care, as the interaction of well as GO interaction with other additives, which can affect this fluidity. Long term performance of GO – concrete, e.g. in terms of GO influence on the hydration process, should also be further analysed.

26. EN 206+A1:2016-12 Concrete – Part 1: Specification, performance, production and conformity, 2016.
27. R. Jaskulski, P. Reiterman, W. Kubissa, Investigation of thermal properties of concrete with recycled aggregate and concrete with copper slag and supplementary cementing materials. in: *Energy Effic. Sustain. Build. Mater. Prod.* 2017: 283–302 (2017).
28. K. Prałat, J. Ciemnicka, A. Koper, K.E. Buczkowska, P. Łoś, Comparison of the Thermal Properties of Geopolymer and Modified Gypsum, *Polymers (Basel)*. **13** (2021) 1220. <https://doi.org/10.3390/polym13081220>.
29. C. Lin, W. Wei, Y.H. Hu, Catalytic behavior of graphene oxide for cement hydration process, *J. Phys. Chem. Solids*. **89** (2016) 128–133. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.11.002>.
30. W. Long, Uniformly Dispersed and Re-Agglomerated Graphene Oxide-Based Cement Pastes: A Comparison of Rheological Properties, Mechanical Properties and Microstructure. *Nanomaterials* **8** (2018) 31. <https://doi.org/10.3390/nano8010031>.