

Zawiesina nanorurek z surfaktantem, a właściwości reologiczne zapraw cementowych

Nanotubes suspension and rheological properties of cement mortars

Eryk Goldmann^{1*}, Aleksandra Kostrzanowska-Siedlarz², Marcin Górski¹, Barbara Klemczak¹

¹Politechnika Śląska, Wydział Budownictwa, Katedra Inżynierii Budowlanej

²Politechnika Śląska, Wydział Budownictwa, Katedra Procesów Budowlanych i Fizyki Budowli

*Corresponding author: Eryk Goldmann, e-mail: eryk.goldmann@polsl.pl

Streszczenie

Dodatek nanomateriałów węglowych wpływa na szereg właściwości kompozytów cementowych. Pomimo wielu badań na temat właściwości stwardniałych materiałów cementowych, wpływ nanorurek węglowych [MWCNT, ang. Multiwall Carbon Nanotube] na właściwości reologiczne zapraw cementowych, wciąż nie jest wystarczająco opisany. Badania wykazały, że właściwości reologiczne zapraw z MWCNT, oznaczone Viskomatem NT, okazały się bardzo zależne od czasu sonikacji i ilości MWCNT. Wraz ze wzrostem czasu sonikacji zawiesiny z MWCNT i surfaktantem oraz wraz ze zmniejszeniem zawartości MWCNT płynność zaprawy jest większa, tym samym zmniejsza się zarówno granica płynięcia jak i lepkość plastyczna.

Słowa kluczowe: reologia, właściwości reologiczne, zaprawa cementowa, nanorurki węglowe, CNT, sonikacja

Summary

The addition of carbon nanomaterials influences the variety of properties, of cementitious composites. Despite the multiple researches in the topic of properties of the hardened cement materials the influence of the Mutiwall Carbon Nanotubes [MWCNT] on rheological parameters of the cement mortars is not sufficiently described. Research shows that rheological properties of cement mortars with the MWCNTs, determined with the use of Viscometer NT, proved to be strongly dependent on the sonication time and amount of MWCNT, added. Increase of sonication time of MWCNT suspension with surfactant and decrease of amount of MWCNT caused increment in fluidity while yield stress parameter and plastic viscosity parameter decreased.

Keywords: rheology, rheological properties, cement mortar, carbon nanotubes, CNT, sonication

1. Wprowadzenie

Dodatek nanomateriałów węglowych pozwala na poprawę szeregu właściwości mechanicznych i fizycznych materiałów cementowych. Materiały takie jak MWCNT [z ang. Multiwall Carbon Nanotube] wpływają na zwiększenie wytrzymałości mechanicznej, przewodności cieplnej i elektrycznej oraz szczelność materiału cementowego. Zwiększenie wytrzymałości mechanicznej nanokompozytu cementowego, związany jest w głównej mierze ze zwiększeniem przez nanomateriał sztywności i szybkości wzrostu fazy C-S-H w procesie hydratacji (1,2). Cząstki nanomateriału działają jako zarodki nukleacji inicjując wzrost fazy C-S-H, w swoim otoczeniu. Znane są również wyniki wskazujące na wzrost modułu Younga zaczynów cementowych o 45%, po dodaniu nanorurek węglowych (3). Mechanizmy związane z przewodnictwem elektrycznym w na-

1. Introduction

The addition of carbon nanomaterials improves the variety of mechanical and physical properties of cementitious materials. Materials such as MWCNT increase mechanical strength, electrical and thermal conductivity, and permeability of the cementitious composite. The increase of the mechanical strength of the nanocomposite, is mainly linked with increased stiffness and rate of growth of the C-S-H phase, during hydration (1,2). Nanomaterial particles act as nucleation sites, initiating the growth of the C-S-H, in their surroundings. There are examples of an increase in Young modulus by up to 45% in cement pastes, with carbon nanotubes (3). Mechanisms connected with electrical conductivity in cementitious nanocomposites, depend on the location of the conductive phase. While physically contacting each other or in close proximity, due

nokompozytach cementowych, zależą od wzajemnego położenia fazy przewodzącej. Fizycznie stykające się ze sobą lub położone w bliskiej odległości od siebie [z uwagi na efekt tunelowy] MWCNT, tworzą ciągłą sieć połączeń, umożliwiającą przepływ prądu elektrycznego.

Prawidłowe rozmieszczenie nanomateriałów w mikrostrukturze matrycy cementowej, ma kluczowy wpływ na właściwości kompozytu. Równomierne rozmieszczenie cząstek materiałów w matrycy cementowej pozwala uniknąć miejscowych aglomeracji, które powodowałyby niedobory fazy wzmacniającej w innych punktach materiału, co w rezultacie prowadzi do niejednorodności cech fizycznych i mechanicznych kompozytu. W związku z tym, dla osiągnięcia maksymalnego wzrostu wytrzymałości, jak również w zapewnienia ciągłości ścieżek przewodzących, konieczne jest równomierne rozmieszczenie nanomateriałów w objętości matrycy, tym bardziej, iż matryca cementowa, jako naturalnie dielektryczny materiał w niewielkim stopniu bierze udział w przewodnictwie nanokompozytu. W badaniach nad przewodnością nanokompozytów cementowych niejednokrotnie wskazuje się na kluczowe znaczenie poprawnej dyspersji materiału węglowego (2,4-5). Wskazuje się również na towarzyszący wpływ zastosowanych metod wspierania dyspersji, do których należy dodatek surfaktantów (2,4) lub nanokrzemionki (5).

Nanomateriały węglowe najczęściej dodaje się do zaczynu cementowego w formie wodnej zawiesiny. Ze względu na dużą powierzchnię właściwą oraz hydrofobowej właściwości MWCNT, mają one tendencję do aglomeracji, już na etapie tworzenia zawiesiny. Aby temu zapobiec, najczęściej stosowaną metodą polepszenia jednorodności zawiesiny, jest dodatek surfaktantów. Środki te, zwykle stosowane w chemii przemysłowej oraz środkach czystości (4, 6, 7), pomagają rozdzielić poszczególne nanorurki, przez mechanizmy związane z odpychaniem elektrostatycznym lub sterycznym. Przykładem popularnego surfaktantu stosowanego do dyspersji, jest laurylosiarczan sodu [SDS] (4). Również domieszki stosowane do betonu mogą zostać użyte do poprawy jednorodności zawiesiny nanorurek. Badania opisane w literaturze wskazują na skuteczność superplastyfikatorów opartych m.in. na naftalenie (2) oraz polikarboksylianowych (5). Zaletą wykorzystania tego typu substancji do dyspersji nanorurek, jest ich naturalna zawartość w materiałach cementowych i znany wpływ na właściwości mieszanek. Wskazuje się jednak (2), że po połączeniu z nanomateriałem węglowym, nie wszystkie rodzaje domieszek wykazują kompatybilność i oczekiwane działanie, po połączeniu z cementem. W większości przypadków oprócz dodatku surfaktantów, stosuje się również sonikację. Proces sonikacji jest regularnie stosowany do rozpraszania nanorurek węglowych w środowisku wodnym. Niezależnie od tego, czy nanorurki są zawieszane z surfaktantem, polimerem, czy cieczą jonową, proces dyspersji wymaga wkładu energii, aby wstępnie rozerwać nanorurki mocno połączone siłami van der Waalsa. Można to również osiągnąć albo przez kowalencyjną funkcjonalizację nanorurek mocnym kwasem albo przez niekowalencyjną funkcjonalizację przy użyciu dyspergatorów, które adsorbują się na powierzchni, podczas dyspersji. Chociaż przebieg funkcjonalizacji w postaci

to the tunnelling effect, MWCNTs create a continuous network of connections, allowing the flow of electrical current.

Correct distribution of the nanomaterial in a cementitious matrix has a key influence on the properties of the composite. Even distribution of the materials particles in the cement matrix allows to avoid local agglomerations, which could cause shortages of reinforcing material in other parts of the matrix and as a result lead to non-uniform properties of the composite. Therefore, to achieve the highest increase in mechanical strength, as well as to provide continuity of the conductive paths, the homogenous distribution of the nanomaterials is crucial. Moreover, the cementitious matrix, as a naturally dielectric material contributes in a small part in the process of electrical conductivity of the nanocomposite. The key role of proper dispersion of carbon material is often pointed out in research considering the conductivity of cementitious nanocomposites (2, 4, 5). Additional materials that support dispersion like surfactants (2, 4) or nanosilica (5) are also considered to have the influence on the electrical conductivity of the composites.

Carbon nanomaterials are often added to cement paste, in the form of the water suspension. Because of the large surface area and hydrophobic nature, MWCNTs have a tendency to agglomerate already during the preparation of the suspension. The most popular way to counter those effects is by adding various surfactants. These chemicals, used in cleaning products assist in separating MWCNTs, due to mechanisms of electrostatic or steric repulsion (4,6,7). An example of one of the most popular surfactant used for the dispersion of MWCNT, is sodium dodecyl sulphate [SDS] (4). Concrete admixtures can also be used for the nanomaterial dispersion and of the improving the homogeneity of the suspension. The literature shows the efficiency of superplasticizers based on naphthalene (2) and polycarboxylate (5). The main advantage of using these kinds of substances for MWCNT dispersion is their natural presence in cementitious materials and their known influence on the properties of the mix. However, it is possible that not all admixtures are compatible with cement after mixing with carbon nanomaterials (2). In most cases beside using surfactants, sonication is used in order to aid the dispersion. The process of sonication is often used for dispersing carbon nanotubes, in the aqueous environment. This process requires large amounts of energy to separate carbon nanotubes tied with van der Waals forces. Separation can also be achieved through covalent functionalization with strong acids or noncovalent functionalization using dispersants, that are absorbed on the surface of the nanotubes. The dispersion with sonication is less invasive and easier, compared to functionalization. The process of sonication uses waves of high frequency to deliver energy into the suspension. Vibrations aid in the dispersion of MWCNTs but too high levels of vibration, might damage the nanomaterial and worsen its mechanical properties (1). The results of Konsta-Gdoutos et al. (3) show the necessity to apply sonication to achieve proper dispersion of the carbon nanotubes. The time of the procedure was calculated based on the total energy delivered to the suspension, while the quality of the dispersion was assessed through changes in rheological parameters of the cement paste, assuming that MWCNT

dyspersji ultradźwiękami jest łagodny, w porównaniu z modyfikacją kowalencyjną. Proces sonikacji polega na dostarczeniu dużych ilości energii do zawiesiny przez fale o wysokiej częstotliwości. Drgania wspomagają rozbitcie aglomeracji nanorurek, jednak ich zbyt duża intensywność może doprowadzić do uszkodzenia nanomateriału i w konsekwencji do pogorszenia jego właściwości (1). Wyniki uzyskane przez Konsta-Gdoutos i in. (3) wskazują na konieczność zastosowania sonikacji, dla prawidłowej dyspersji nanorurek węglowych. Długość procesu sonikacji dobrali obliczając całkowitą energię przekazaną zawieszynie, a jakość dyspersji oceniano w badaniach reologicznych zakładając, że aglomeraty nanorurek znacznie zwiększają lepkość wodnej zawiesiny. Z kolei porównanie przeprowadzone przez Zou i in. (8), pokazuje wyraźną różnicę w wytrzymałości próbek wykonanych z zawiesin o różnym czasie sonikacji. Próbki o najkrótszym czasie sonikacji, zatem najłagodniejszej dyspersji nanorurek, wykazały znaczny spadek wytrzymałości, w porównaniu do pozostałych próbek. W tym przypadku jakość dyspersji, w odniesieniu do sumarycznej energii oddanej zawieszynie, oceniono mierząc absorpcję światła w spektroskopii UV-vis oraz zdjęcia wysuszonej zawiesiny, obserwowane pod mikroskopem elektronowym.

Wspomniane wcześniej badania koncentrują się na wpływie nanorurek na właściwości mechaniczne i przewodność stwardniałych materiałów cementowych. W literaturze nieczęsto bada się wpływ dodatku nanomateriału na właściwości reologiczne zaprawy czy mieszanki betonowej. Konsta-Gdoutos i in. (3) przeprowadzili badania wpływu metody dyspersji MWCNT, o różnej długości, na lepkość zaczynu cementowego. Uzyskane wyniki wykazały niewielki wpływ MWCNT na reologię zaczynu pod warunkiem ich dobrej dyspersji, z zastosowaniem surfaktantu oraz sonikacji. Zespół Zou (8) wykonał badania konsystencji zaczynów cementowych z dodatkiem nanorurek stosując metodę stożka rozplwywu. Wraz z polepszeniem dyspersji, ocenianej absorpcją światła w spektroskopii UV-Vis, zanotowano widoczne zmniejszenie rozplwywu badanych zaczynów cementowych. Zdaniem autorów zjawisko to wynika z adsorpcji cząsteczek superplastyfikatora, stosowanego w procesie dyspersji, co w konsekwencji zmniejszyło ilość superplastyfikatora, dostępnego dla ziaren cementu. Badania przeprowadzone przez Leonavicius i in. (9) skupiały się na badaniu reologii zaczynów cementowych ze stałą zawartością nanorurek węglowych i zmienną superplastyfikatorów. Głównym założeniem badań była kontrola lepkości i urabialności zaczynu cementowego, przez dodatek superplastyfikatora. Ustalono, że połączenie nanorurek z superplastyfikatorem lignosulfonianu, może zwiększyć lepkość zaczynu cementowego o 51%. Jednocześnie, połączenie różnych rodzajów superplastyfikatorów może ograniczyć wpływ nanorurek i zmniejszyć lepkość zaczynu cementowego o 30%. Jiang i in. (10) przeprowadzili kompleksowe badania wpływu rodzaju i ilości nanomateriału oraz superplastyfikatora, stosunku wodno-cementowego oraz czasu sonikacji, na właściwości reologiczne zaczynów cementowych. Spośród badanych materiałów, MWCNT wykazały wzrost lepkości plastycznej, jednak mniejszy niż dodatek nanokrzemionki. Zwrócono również uwagę na „wrażliwość” granicy płynięcia i lepkości plastycznej zaczynu z dodatkiem MWCNT, na

agglomerations will increase the plastic viscosity parameter of the suspension. A comparison made by Zou et al. (8) shows the clear difference in mechanical strength of the cement paste samples prepared using the suspensions with different sonication time. Samples with the shortest sonication time, therefore worst nanotubes dispersion, exhibit significant loss of mechanical strength, compared to other samples. The quality of the dispersions, with regard to total energy transmitted to the suspension, was assessed through light absorbance measurement in UV-vis and microscopic images of dried suspension.

The abovementioned research focuses on the influence of MWCNT on mechanical and conductive properties of hardened cementitious materials. The influence of nanomaterials on the rheological properties of mortars and concrete is not often considered. Konsta-Gdoutos et al. (3) tested the influence of MWCNT of different lengths, on the plastic viscosity of cement paste. Their results show the insignificant influence of MWCNTs on the rheology of the cement paste under the condition of proper dispersion, with surfactant use and sonication. Zou et al. (8) tested the flowability of cement paste with carbon nanotubes, using the mini-cone of the slump test. With the improvement of dispersion measured with UV-vis light absorption, the tested slump of the cement paste was reduced. According to the authors, this phenomenon was caused by the adsorption of the superplasticizer, used in the mix which reduced the amount of superplasticizer, available for cement grains. The research by Leonavicius et al. (9) focused on the rheological parameters of cement paste with a constant content of carbon nanotubes and various superplasticizers. The main assumption was the control of the plastic viscosity and workability of the cement paste, through the addition of a superplasticizer. It was concluded that a combination of MWCNT with a lignosulfonate superplasticizer, can increase the plastic viscosity of cement paste by 51%. At the same time, mixing different types of superplasticizers can reduce the influence of carbon nanotubes and the plastic viscosity parameter of cement paste by 30%. Jiang et al. (10) conducted a complex research of the influence of the type and content of both carbon nanomaterial and superplasticizer, the ratio of water to cement, and sonication time on rheological properties of the cement paste. Among all the tested materials, MWCNTs showed an increase in plastic viscosity parameter, but smaller than nanosilica addition. It was pointed out that the plastic viscosity and yield stress parameter of cement paste with MWCNTs are highly susceptible to small changes in water to cement ratio. Significant changes were observed with the change in w/c by 0,02, however, the research was carried out for a very low w/c ratio of 0,18 – 0,24. The behaviour of the cement pastes was described using the Bingham model, modified because of insufficient accuracy for materials, with carbon nanomaterials.

The abovementioned research shows that due to the large surface area and agglomeration in water MWCNTs can influence the rheology of the cement pastes and mortars. Moreover, using a superplasticizer to disperse the nanotubes, could have a significant influence on the rheological properties of the mortars, because the amount needed for homogenous dispersion can be largely different from the dosage needed to achieve the desired rheological

niewielkie zmiany stosunku wodno-cementowego. Istotne znaczenie zmiany zauważono już przy zmianie w/c o 0,02 przy czym badania prowadzono dla bardzo małego stosunku w/c od 0,18 do 0,24. Zachowanie się zaczynów opisano modelem Binghama, zmodyfikowanym z uwagi na niewystarczające dopasowanie do zaczynów, zawierających nanomateriały.

Jak wskazują wymienione wyżej badania z uwagi na dużą powierzchnię właściwą i aglomerację w wodzie oraz strukturę nanomateriału, MWCNT mogą wpływać na reologię zaczynów i zapraw cementowych. Ponadto, użycie superplastyfikatora do dyspersji nanorurek, może mieć duży wpływ na właściwości reologiczne zapraw, ponieważ ilość niezbędna do uzyskania jednorodnej dyspersji może znacznie odbiegać od dawki, gwarantującej pożądane właściwości reologiczne. Dzięki pomiarom reologicznym można ocenić wpływ zmian składników i parametrów procesu mieszania, na płynność zaprawy.

Przytoczone badania reologiczne koncentrują się głównie na badaniu reologii zaczynów cementowych, z uwzględnieniem jednego z czynników np.: rodzaj nanorurek, stosunek wodno-cementowy lub rodzaj superplastyfikatora. Mniej uwagi poświęca się właściwościom reologicznym zapraw, a to zaprawa z uwagi na udział kruszywa, może być podstawą do przewidywania właściwości reologicznych mieszanek betonowych. Jak wskazano, znane są próby zastosowania superplastyfikatorów jako środków wspomagających dyspersję nanorurek, jednak w przypadku reologii badania te można zaliczyć do optymalizacji ilości domieszki dodawanej oddzielnie od nanorurek, lub przyjmowano ściśle kontrolowane warunki w postaci małego stosunku wodno-cementowego. Brak także badań wpływu czasu sonikacji zawiesiny z domieszką upłynniającą i z MWCNT oraz wpływu ilości MWCNT, na właściwości reologiczne zaprawy.

Dlatego celem pracy jest wykorzystanie zawiesiny z nanorurkami węglowymi, o różnych czasach sonikacji w zaprawie cementowej, do badania właściwości reologicznych wraz z upływem czasu. Określono również wpływ ilości nanorurek na właściwości reologiczne zaprawy.

2. Materiały i metody

Zaprawy wykonano stosując cement CEM I 42,5 R, zawiesiny nanorurek, wodę wodociągową oraz superplastyfikator w formie polikarboxylatów. Wykorzystano nanorurki węglowe wielościennie [MWCNT] NANOCYL NC7000, o średniej długości 1,5 μm , średniej średnicy 9,5 nm oraz stopniu czystości 90%. Pozostałą część stanowią zanieczyszczenia powstałe w procesie produkcji, które praktycznie nie wpływają na właściwości nanorurek. Zawiesinę nanorurek wykonano w wodzie destylowanej, wraz z dodatkiem domieszki w formie naftalenu.

Zawiesinę przygotowano dodając do 100 g wody destylowanej, w pierwszej kolejności odmierzony ilości MWCNT po czym stałej ilości 4,5 g domieszki naftalenu. Następnie, bez mieszania mechanicznego, wykonano sonikację mieszaniny przy użyciu sonikatora

properties. Through rheological measurements, it is possible to assess the influence of changes in the composition and mixing parameters, on the flowability of the mortar.

The mentioned rheological research focuses mainly on the rheology of the cement pastes with regard to one of the factors, such as the type of MWCNT, the water to binder ratio, or the superplasticizer kind. Less attention is given to rheological properties of the cement mortars while mortar because of the aggregate component can be used to predict the rheological properties of concrete mixes. There are attempts to use concrete admixtures for assisting nanotubes dispersion, but in terms of rheology those studies focused on optimizing the superplasticizer dosage separately, or very strict conditions in the form of low water to binder ratio, were chosen. There is a lack of research regarding the sonication time of suspension with admixture and MWCNT, as well as the influence of the amount of MWCNT on the rheological properties of the cement mortar. Therefore the aim of this research is to use the suspension of MWCNT and different times of sonication in cements mortar to measure the rheological parameters of the mortar with time and determine the influence of the amount of MWCNTs, on the rheological properties of the mortar.

2. Materials and methods

Mortars were prepared using cement CEM I 42,5 R, MWCNT suspension, tap water, and polycarboxylate-based superplasticizer. The MWCNTs used were NANOCYL NC7000 with an average length of 1,5 μm , an average diameter of 9,5 nm and 90% purity. The remaining part consists of impurities in the production process, that have negligible influence on the nanotubes properties. The suspension was prepared in distilled water with naphthalene superplasticizer.

The suspension was made by adding a measured amount of MWCNTs to 100 g of distilled water, and a constant amount of 4,5 g of naphthalene superplasticizer. The mixture was then sonicated without mechanical stirring with the Hielscher UP200S ultrasonic homogenizer, using a constant 40% amplitude and with a maximum frequency of 26 kHz. Sonication times were 20 min and 60 min. To reduce water evaporation, the total sonication time was divided into 30 s intervals while the container was constantly cooled in an ice bath. Sonication parameters were derived based on the literature research (1,3,5), while amplitude was set as 40% because of the large heat generation on higher amplitudes, despite using the abovementioned cooling techniques. Sonication times were chosen based on the visual inspection, with time intervals that showed significant visual changes in the suspensions. At time mark of 20 min nanotubes agglomerations were no longer visible and after 60 min there were no agglomerations remaining on the container walls. Long sonication times might cause damage and worsen nanotubes properties, therefore no time longer than 60 min was used. To improve the dispersion of the nanotubes superplasticizers and sonication treatment were used, in order to avoid acid functionalization which could have a negative impact on the mortar.

Hielscher UP200S, zachowując stałą amplitudę drgań równą 40% maksymalnej, przy stałej częstotliwości maksymalnej wynoszącej 26 kHz. Czas sonikacji wynosił 20 min oraz 60 min. Celem ograniczenia parowania wody z zawiesiny, całkowity czas sonikacji podzielono na interwały po 30 s, a naczynie, przez cały proces umieszczone było w łaźni lodowej. Warunki procesu ustalono na podstawie doniesień literaturowych (1,3,5), przy czym amplitudę ustalono na 40% amplitudy maksymalnej aparatu, z uwagi na silne nagrzewanie się zawiesiny przy wyższych amplitudach, nawet pomimo zastosowania chłodzenia naczynia. Wybrano czasy sonikacji, po których przy ocenie wizualnej, zachodziły widoczne gołym okiem zmiany w zawiesinach. Po czasie 20 minut aglomeracje nanorurek przestały być widoczne w zawieszynie, po 60 min nie stwierdzono osiadania aglomeratów na ściankach naczynia. Ponadto ekstremalne warunki lokalne związane z sonikacją, mogą powodować defekty na powierzchniach nanorurek, które w dalszym etapie badań mogą wywołać pogorszenie właściwości nanorurek. Dlatego też w badaniach nie dopuszczono do bardzo długich czasów sonikacji, nie przekroczone 60 min. Aby ułatwić proces dyspersji nanorurek oraz nie wpłynąć niekorzystnie np. kwasami, na proces hydratacji wykorzystano substancje powierzchniowo czynne stosowane w betonie oraz ultradźwięki podczas sonikacji. Oceny jakości zawiesin dokonywano metodą wizualną, z uwagi na wyraźnie widoczne różnice w zawieszinach, wykonywanych przy użyciu superplastyfikatorów.

Składy zapraw przedstawiono w tablicy 1. Opierając się wynikach wstępnych prób, do mieszanki dodano również stałą ilość 2,36 g superplastyfikatora jako polikarboksylany [PCE=1/2 dawki zalecanej przez producenta], który dozowano w formie sproszkowanej, bezpośrednio do cementu. Ilość wody i superplastyfikatora była dobierana w odniesieniu do uzyskania odpowiedniej płynności zaprawy, bez efektu segregacji dla pomiaru po 1 minucie, zarówno dla zapraw, z nanorurkami, jak i dla próbki wzorcowej. Wybór superplastyfikatora [SP] kompatybilnego z cementem i nanorurkami został zweryfikowany w badaniach spośród 3 różnych SP. Przygotowane zaprawy zawierały nanorurki w ilościach kolejno: 0,05%, 0,1%, 0,2% masy cementu. Każda grupa została poddana sonikacji, przez 20 min oraz 60 min.

Metoda mieszania suchych składników zaprawy polegała na mieszaniu z wodą zarobową oraz z zawiesziną w mieszarce wg PN-EN 196-1. Wodę wykorzystaną do przygotowania zawiesiny wliczono do całkowitej ilości wody w zaprawie przy ustalaniu stosunku wodno-cementowego. Natychmiast po zakończeniu procesu mieszania zaprawę umieszczono w reometrze i przeprowadzono badanie.

Właściwości reologiczne zapraw oznaczano stosując reometr Viskomat NT. Zmiany parametrów reologicznych badano jako główny efekt działania zmiennej ilości MWCNT oraz czasu sonikacji zawiesiny. Reologiczne zachowanie się zaprawy może być wystarczająco opisane modelem Bingham, zgodnie z następującym równaniem:

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl} \cdot \dot{\gamma} \quad [1]$$

gdzie: τ [Pa] jest naprężeniem stycznym przy prędkości ścinania [1/s] i τ_0 [Pa] oraz η_{pl} [Pa·s] są odpowiednio: granicą płynięcia

The quality assessment of the suspensions was performed visually, due to clearly visible differences in the suspensions.

The composition of mortars is given in Table 1. Based on the preliminary tests, a constant amount of 2.36 g [1/2 of dose recommended by manufacturer] of polycarboxylate-based superplasticizer in powdered form, was added directly to cement. The amount of water and superplasticizer was chosen to achieve proper fluidity of the mortar without segregation after 1 minute, for both MWCNT samples and reference samples. The choice of the superplasticizer [SP] compatible with cement and MWCNT was verified in tests from among three different types. Prepared samples contained 0,05%, 0,1% and 0,2% of the mass of the cement of MWCNTs. Each group was sonicated, for 20 min and 60 min.

The method of mixing the components was the standard procedure for mixing dry components with water and suspension, in a mixer according to PN-EN 196-1. Water used to prepare the suspension was taken into account for total water in the mortar when calculating the water to cement ratio. Immediately after mixing, mortars were moved to the rheometer and tested.

Rheological properties of the mortars were measured using Viskomat NT rheometer. Changes in rheological parameters were measured as the main effect of various amounts of MWCNT and the sonication time. The rheological behaviour of the cement mortar can be described with the Bingham model according to the equation:

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl} \cdot \dot{\gamma} \quad [1]$$

where: τ [Pa] is shearing stress at shearing speed of [1/s], τ_0 [Pa] and η_{pl} [Pa·s] are yield stress parameter and plastic viscosity parameter, respectively. In rheometry the Bingham model, equation is used in the typical form of:

$$M = g + h \cdot N \quad [2]$$

where: g [N·mm] and h [N·mm·s] are parameters for the yield stress and the plastic viscosity. The rotation speed of the probe ranged from 10 to 120 rotations per minute. The rheological parameters were measured after 1 min and 30 min, counting from the moment of the mortar mixing.

The yield stress parameter is described by the stress, needed to initiate the flow. When shearing stress τ exceeds yield stress parameter τ_0 , flow of the mix occurs, and resistance of this flow is dependent of the plastic viscosity parameter – η_{pl} . The higher plastic viscosity of the mix, the slower the flow. An important parameter for the workability of the mixture is its yield strength. This value determines workability.

Measurement of rheological parameters for the mortar consists of determining the torque M [N·mm] on an immobile probe, embedded centrally in a moving container with mortar. The container is moving at various rotational speeds N [1/s]. On the basis of this measurement, using the least squares method it is possible to determine the equation for the M-N curve and rheological pa-

Tablica 1 /Table 1

SKŁAD ZAPRAWY Z MWCNT

COMPOSITION OF MORTAR WITH MWCNT

Składnik/Component	Dodatek, % masy cementu Dosage, % of cement mass	Ilość / Amount, g
Cement CEM I 42,5R	-	450
Piasek normowy / Standard sand	-	1350
Woda w zaprawie / water	-	202.5
MWCNT w zawieszynie 100 g wody z domieszką naftalenową / MWCNT in 100 g water suspension with naphthalene based admixture	0.05	0.225
	0.1	0.45
	0.2	0.9
Superplastyfikator PCE / PCE superplasticizer	0.525	2.36

i lepkością plastyczną. W reometrii równanie modelu Bingham'a jest stosowane w typowej postaci:

$$M = g + h \cdot N \quad [2]$$

gdzie: g [$N \cdot mm$] i h [$N \cdot mm \cdot s$] są parametrami odpowiadającymi granicy płynięcia i lepkości plastycznej. Prędkość obrotowa sondy wynosiła od 10 do 120 obrotów na minutę. Parametry reologiczne zapraw oznaczano po 1 min oraz po 30 min, licząc od czasu mieszania zaprawy.

Granice płynięcia określa wartość naprężenia ścinającego, niezbędnego do zainicjowania przepływu. Gdy naprężenie ścinające τ przekroczy granicę płynięcia τ_0 , następuje płynięcie mieszaniny, a opory płynięcia zależą od lepkości plastycznej – η_{pl} . Im większa lepkość plastyczna mieszaniny, tym wolniejszy jej przepływ. Właściwością o szczególnym znaczeniu dla urabialności mieszanki, jest granica plastyczności. Jej wartość określa urabialność zaprawy.

Pomiar właściwości reologicznych zaprawy polega na wyznaczeniu momentu obrotowego M [$N \cdot mm$], na nieruchomej sondzie zanurzającej się centrycznie w naczyniu z zaprawą obracającym się z różnymi prędkościami N [1/s]. Na tej podstawie można określić metodą najmniejszych kwadratów, równanie krzywej $M - N$, a więc parametry reologiczne g [$N \cdot mm$] i h [$N \cdot mm \cdot s$] zaprawy, odpowiadającej wartości granicy płynięcia i lepkości plastycznej, odpowiednio. Ponieważ dla reometru nie wyznaczono stałych pomiarowych, wyniki przedstawiono za pomocą jednostek umownych – g [$N \cdot mm$], h [$N \cdot mm \cdot s$], odpowiadających granicy płynięcia oraz lepkości plastycznej. Należy zauważyć, że Banfill i in. (11) stwierdzili, że różne reometry dawały bardzo różne wartości granicy płynności i lepkości plastycznej tego samego betonu, nawet jeśli pomiar tymi instrumentami dawał wartości, bezpośrednio w jednostkach podstawowych. Dowodzi również (11), że przy użyciu różnych reometrów można wystarczająco dobrze opisać reologię mieszanki betonowej oraz zaprawy, niezależnie od tego, że była opisana w jednostkach umownych.

Współczynnik determinacji dla ww. modelu był na wysokim poziomie. Od 97% do 99% badany czynnik wyjaśnia zgromadzone dane pomiarowe [zmienną zależną]. Badania reologiczne wykonano bez

rameters g [$N \cdot mm$] and h [$N \cdot mm \cdot s$] for the mortar, that correspond to yield stress and plastic viscosity respectively. Because for the rheometer there are no determined measuring constants, the results are presented with the conventional units - g and h . It has to be noted that Banfill et al. (11) stated that different rheometers measured largely different values of yield stress and plastic viscosity parameters for the same concrete, even if they were given in standard units. He proves also, that by using different rheometers it is possible to describe

the rheology of concrete or mortar with acceptable accuracy of despite using the conventional units.

The determination coefficient for this model was high. At values 97% - 99% the measured coefficient explains the gathered data [dependent variable]. The rheological tests were performed without repetition. Gołaszewski et al. (12) they have was proven that the gathered data allow to assess repeatability of results gathered with Viskomat NT, as good. It was confirmed that differences in composition of the mortar can have significant impact on the repeatability and reproducibility of the results. Therefore type and constancy of used materials, were pointed out.

The temperature of the cement mortar during the measurements was kept constant, through automatic system of thermoregulation, at 20°C. Mortars were also prepared and stored between tests, in a way to keep constant temperature, during testing [20°C].

3. Results

The influence of the amount of MWCNT and the sonication time on the rheological properties of the cement mortar after 1 min and 30 min from mixing, is shown in Figs. 1 and 2. In (13,14) it was proven that due to the good compatibility of the influence of the materials on the rheology of both mortars and concretes, results from cement mortars can be used, to predict the ways and scale of changes for rheological properties of concretes. According to this statement, presented results measured for cement mortars are also accurate for concrete mixes. The composition of the mortar was a compromise between workability that allowed measurements to be taken, for mortars with MWCNT, and avoiding segregation of components in case of the reference sample. All of the mortars were tested, therefore their consistency and stability were of high importance. Gravitational sedimentation can be caused by a vertical gradient of solids in the tested specimen, causing an increase in yield strength which was slightly observed after 30 min, in mortar without MWCNT. Rheological test for mortar with 0.2 mass% of MWCNT and 20 min sonication, was impossible due to insufficient flowability, which caused the rheometer to stop automatically.

powtórzeń. Gołaszewski i in. (12) udowodnili, że uzyskane wyniki pozwalają ocenić powtarzalność pomiarów reologicznych, wykonanych za pomocą reometru Viskomat NT, jako dobrą. Potwierdzono, że różnice w składnikach zaprawy mogą znacznie wpływać na powtarzalność i odtwarzalność pomiarów. Dlatego zwrócono szczególną uwagę na rodzaj i stałość zastosowanych składników.

Temperaturę zaprawy podczas pomiarów, utrzymywano na stałym poziomie stosując automatyczny system termosterowania [20°C]. Zaprawy również były przygotowywane i przechowywane pomiędzy pomiarami tak, aby ich temperatura przez cały czas pomiaru, wynosiła około 20°C

3. Wyniki

Wpływ ilości nanorurek na właściwości reologiczne zaprawy oraz wpływ czasu sonikacji zawiesiny na właściwości reologiczne zaprawy od 1 minuty do 30 minut od zmieszania składników, został przedstawiony na rys. 1 i 2. W pracach Gołaszewskiego i in. (13, 14) wykazano, że ze względu na dobrą zgodność wpływu podstawowych czynników składu na reologię zapraw i mieszanek, wyniki uzyskane na zaprawach, mogą być wykorzystane do przewidywania kierunków i wielkości zmian właściwości reologicznych mieszanek betonowych. Zatem zgodnie z założeniami przedstawionymi powyżej, wyniki uzyskane dla zapraw, są ważne również dla mieszanek betonowych. Skład zaprawy był kompromisem pomiędzy dostateczną urabialnością, aby można było właściwości reologiczne zbadać wiskozymetrem [zaprawy z nanorurkami], a uniknięciem segregacji [zaprawa bez nanorurek]. Wszystkie zaprawy w badaniach zostały poddane badaniom reologicznym, dlatego ich konsystencja i stabilność nabiera ogromnego znaczenia. Sedymentacja grawitacyjna może wytworzyć pionowy gradient ciał stałych w badanej próbce, powodując zawyżenie wyników granicy plastyczności, co było nieznacznie zauważalne dopiero po 30 minucie w zaprawie bez MWCNT. Badania właściwości reologicznych zaprawy z zawiesiną z czasem sonikacji 20 min i z ilością 0,2% m.c. MWCNT nie było możliwości przeprowadzić ze względu na niedostateczną płynność, która spowodowała zatrzymanie się reometru.

W wodzie cząstki cementu ulegają flokulacji lub koagulacji (15, 16), a zachowanie reologiczne matrycy jest regulowane przez interakcje międzycząsteczkowe (17). Surfaktanty mogą ulegać adsorpcji na powierzchni ziaren cementu przez oddziaływanie elektrostatyczne (18), zwiększając hydrofobowość ziaren (19) i modyfikując przyciąganie międzycząsteczkowe (20), zachowanie reologiczne i reakcję hydratacji matrycy. Biorąc pod uwagę, że środki powierzchniowo czynne mogą ulegać adsorpcji również na nanorurkach, zrozumiałym jest wniosek, że wraz ze wzrostem ich dodatku, granica płynięcia g wzrasta. Wraz z upływem czasu wpływ obecności MWCNT na właściwości reologiczne jest pozytywny, co zapewnia utrzymanie urabialności, a nawet zmniejszenie granicy płynięcia. Po 30 minutach zaprawy z MWCNT utrzymują swoją konsystencję, natomiast zaprawa wzorcowa ulega nieznacznej segregacji, co wpływa na zwiększenie granicy płynięcia. Z upływem

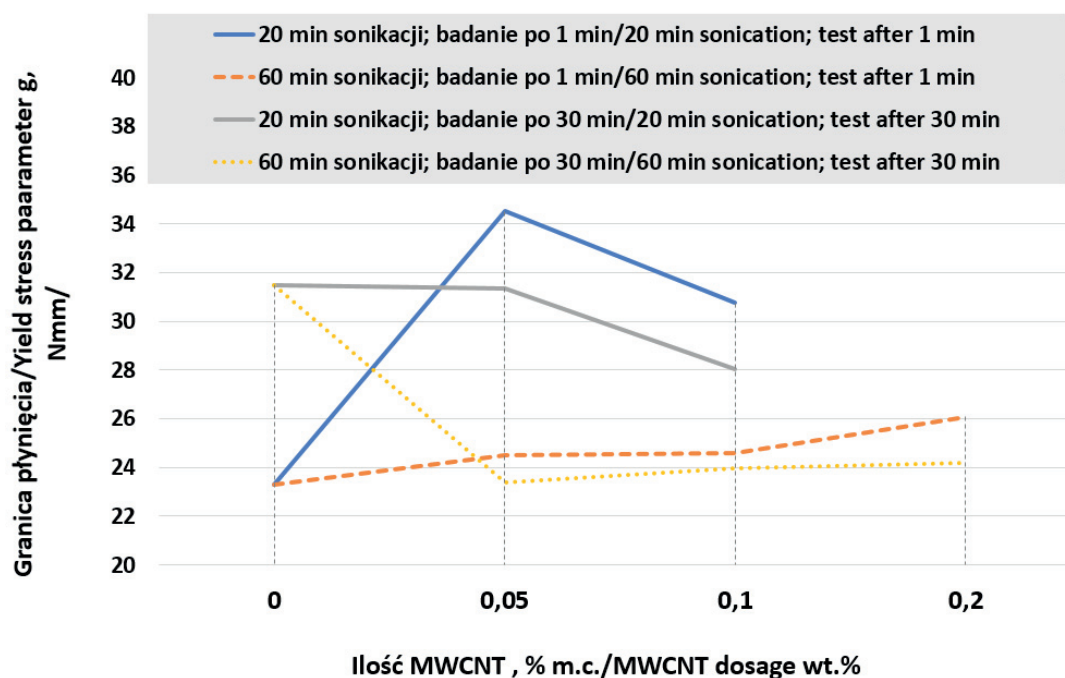
In water cement particles flocculate or coagulate (15,16) and the rheological behaviour of the matrix is governed by intermolecular interactions, between particles (17). Surfactants can be adsorbed on the surface of the cement grains through electrostatic effects (18), increasing hydrophobicity of the grains (19) and modifying the intermolecular attraction (20) modifying rheological behaviour and hydration of the matrix. Considering that surfactants can also be adsorbed on MWCNT it is possible that with an increase in MWCNT content, the flow limit stress parameter g increases. With time, the influence of MWCNT is positive for rheological properties, which ensures the maintenance of the workability and even the reduction in yield stress parameter. After 30 min, cement mortars with MWCNT keep their consistency, while the reference sample slightly segregates, which increases the yield stress. It is possible that with time, the influence of the naphthalene admixture used for dispersion of the nanotubes is revealed. This admixture infuses cement grains with negative potential through the partition of the sulfonate groups (21,22). Surfactant particles adsorbed on the MWCNT surface keep the stability of the colloid through electrostatic repulsion between differently charged functional groups and their efficiency of dispersion, depends on the length of the surfactant's chains (23). The influence of time on plastic viscosity parameter of the cement mortars with MWCNT, was not observed. There was a positive influence on plastic viscosity parameter with the smallest amount of 0.05 mass% MWCNT.

The research shows that the sonication time has the highest influence on both the yield stress parameter and the plastic viscosity parameter of the mortar. With the increase in sonication time of the suspension, fluidity of the cement mortar is higher and yield stress parameter and plastic viscosity parameter, are lowering. Polycarboxylate admixture added to the mortars with longer sonication time, influenced mainly cement grains because MWCNTs were already dispersed with naphthalene admixture, which was assessed visually. For suspensions with shorter sonication time it is possible that polycarboxylate admixture is also partially adsorbed by MWCNTs during mixing and resulted in reduction of flowability in first minute, after mixing.

To conclude, rheological properties of the cement mortars with MWCNT were strongly dependent on the sonication time.

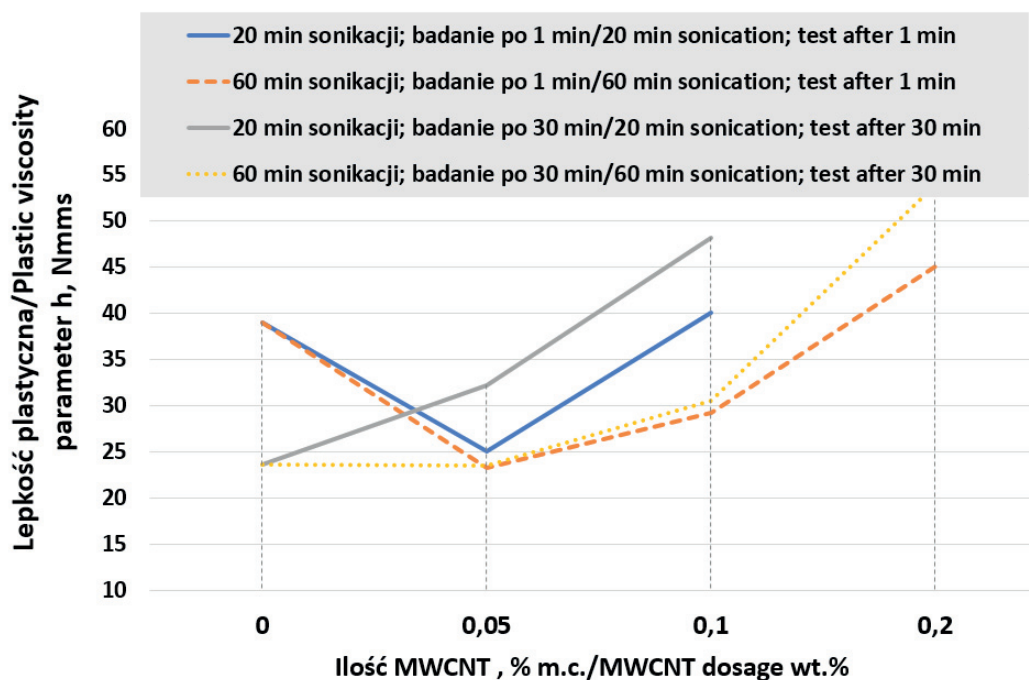
4. Summary

The presented research shows a clear influence of the sonication time of carbon nanotubes, on the rheological properties of the cement mortar. Specimen with shorter sonication time exhibit a degradation in flowability which has been observed of parameters in results of plastic viscosity and yield stress values. The amount of MWCNTs in tested mortar also showed significant influence on rheological parameters. With increasing amount of MWCNT, especially in suspensions with shorter sonication time, the yield stress parameter increases while at 0.2 mass% it was impossible to measure the yield stress parameter, due to the low workability of the cement mortar. With time, the influence of MWCNTs on



Rys.1. Wpływ dodatku nanorurek i czasu sonikacji na parametr granicy płynięcia po 1 i 30 min od zmieszania składników

Fig. 1. Influence of MWCNT addition and sonication time on yield stress parameter after 1 and 30 min after mixing



Rys.2. Wpływ dodatku nanorurek i czasu sonikacji na parametr lepkości plastycznej po 1 i 30 min od zmieszania składników

Fig. 2. Influence of MWCNT amount and sonication time on plastic viscosity parameter after 1 and 30 min after mixing

czasu możliwe, że ujawnia się wpływ domieszki zastosowanej w zawieszynie do rozproszenia nanorurek węglowych zawierającej podstawę naftalenową. Domieszka nadaje cząstkom cementu ujemny potencjał, dzięki efektowi rozdziału grup sulfonowych (21, 22). Cząsteczki surfaktantów, zaadsorbowane na powierzchni nanorurek utrzymują stabilność koloidu przez odpychanie elektrostatyczne, pomiędzy ładunkami elektrycznymi ich grup funkcyjnych, a ich skuteczność dyspergowania zależy od długości

rheological parameters is positive, which exhibits a maintenance of the flowability and reduction of yield stress parameter.

Knowing the influence of carbon nanotubes and their dispersion on the rheological parameters of cement mortar, the next step will include attempts to obtain a precise description of the phenomena and the influence of each of the factors separately.

łańcuchów, zastosowanego środka powierzchniowo czynnego (23). Nie ujawniono wpływu czasu na wartość lepkości plastycznej zapraw z MWCNT. Odnotowano pozytywny wpływ najmniejszych ilości MWCNT, w zakresie do 0,05% m.c. na lepkość plastyczną.

W badaniach stwierdzono, że czas sonikacji zawiesiny ma wyraźny wpływ na właściwości reologiczne, zarówno granicę płynięcia, jak i lepkość plastyczną. Wraz z wydłużeniem czasu sonikacji zawiesiny z MWCNT w roztworze wodnym płynność zaprawy jest większa, tym samym zmniejszają się zarówno parametr granicy płynięcia jak i parametr lepkości plastycznej. Na badaną zaprawę z zawiesiną o dłuższym czasie sonikacji, dodana już do zaprawy, domieszka z eteru polikarboksylogowego po estryfikacji glikolami polioksyetylenowymi działała głównie na ziarna cementu, ponieważ cząstki w postaci MWCNT były prawdopodobnie zdyspergowane poprzez domieszkę naftalenową w zawieszynie, co jedynie oceniano wizualnie. Inaczej wygląda sytuacja podczas krótszego czasu sonikacji zawiesiny. Możliwe, że domieszka dodana już do zaprawy [superplastyfikator polikarboksylogowy po estryfikacji glikolami polioksyetylenowymi – PEG] jest adsorbowana nie tylko na ziarnach cementu, ale również dodatkowo na powierzchni nanorurek w procesie mieszania zaprawy, co w odpowiedzi na właściwości reologiczne, ujawnia się już w pierwszej minucie od zmieszania, pogorszeniem płynności. Podsumowując, właściwości reologiczne zapraw z nanorurkami okazały się w dużym stopniu zależne od czasu sonikacji, zawiesiny nanorurek.

4. Podsumowanie

Przedstawione badania pokazują wyraźny wpływ czasu sonikacji zawiesiny nanorurek węglowych, na właściwości reologiczne zaprawy. Dla próbek wykonanych z zawiesiną o krótszym czasie sonikacji, zaobserwowano znaczne pogorszenie konsystencji zaprawy, co ujawniło się w wynikach zarówno parametrów granicy płynięcia jak i lepkości plastycznej. Również zawartość nanorurek w badanej zaprawie wykazała duży wpływ na właściwości reologiczne próbek. Wraz ze wzrostem ilości nanorurek, szczególnie dla zawiesin o krótszym czasie sonikacji, parametr granicy płynięcia zwiększa się, aż przy ilości 0,2% masy cementu, nastąpiło zatrzymanie reometru z powodu braku urabialności zaprawy. Wraz z upływem czasu wpływ nanorurek na właściwości reologiczne jest pozytywny, co powoduje na utrzymanie konsystencji, a nawet zmniejszenie granicy płynięcia.

Literatura / References

1. A. Sobolkina, V. Mechtcherine, V. Khavrus, D. Maier, M. Mende, M. Ritschel, A. Leonhardt, Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix. *Cem. Concr. Comp.* **34**, 1104-1113 (2012).
2. V.J. Garcia, C.O. Marquez, A.R. Zuniga-Suarez, B.C. Zuniga-Torres, P.J. Rios-Gonzalez, Mechanical and electrical properties of MWCNTs – high early strength cement – mortars composite: Dispersion of CNTs and effect of chemical admixtures. *Ann. Acad. Bras. Cienc.* **93**(3), (2021).

3. M.S. Konsta-Gdoutos, Z.S. Metaxa, S.P. Shah, Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. *Cem. Concr. Res.* **40**, 1052-1059 (2010).
4. S. Hongyu, C. Binmeng, L. Bo, T. Shengwen, L. Zongjin, "Influence of dispersants on the properties of CNTs reinforced cement-based materials", *Construction and Building Materials* **131**, 186-194 (2017).
5. G.M. Kim, I.W. Nam, H.N. Yoon, H.K. Lee, Effect of superplasticizer type and siliceous materials on the dispersion of carbon nanotube in cementitious composites. *Comp. Struct.* **185**, 264-272 (2018).
6. J. Rausch, Z. Rong-Chuan, E. Mader, Surfactant assisted dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aqueous media. *Composites A* **41**, 1038-1046 (2010).
7. J. Luo, Z. Duan, H. Li, The influence of surfactants on the processing of multi-walled carbon nanotubes in reinforced cement matrix composites. *Phys. Status Solidi A* **206**(12), 2783-2790 (2009).
8. B. Zou, S. Jian Chen, A. H. Korayem, F. Collins, C. M. Wang, W. H. Duan, Effect of ultrasonication energy on engineering properties of carbon nanotube reinforced cement pastes. *Carbon* **85**, 212-220 (2015).
9. D. Leonavicius, I. Pundiene, J. Pranckeviciene, M. Kligys, Selection of superplasticisers for improving the rheological and mechanical properties of cement paste with CNTs. *Constr. Build. Mater.* **253**, 119182 (2020).
10. S. Jiang, B. Shan, J. Ouyang, W. Zhang, X. Yu, P. Li, B. Han, Rheological properties of cementitious composites with nano/fiber fillers. *Constr. Build. Mater.* **158**, 786-800, 2018
11. P.F.G. Banfill, D. Beaupré, F. Chapdelaine, F. de Larrard, P. Domone, L. Nachbaur, T. Sedran, O. Wallevik, J.E. Wallevik, Comparison of concrete rheometers: International tests at LCPC (Nantes, France, October 2001). Report NISTIR 6819, National Institute of Standards and Technology, USA (2001)
12. J. Gołaszewski, G. Cygan, M. Gołaszewska; Influence of selected factors on uncertainty of rheological measurement of fresh mortars, *SynCrete'18 International Conference on Interdisciplinary Approaches for Cement-based Materials and Structural Concrete* 24-26 October 2018, Funchal, Madeira Island, Portugal
13. J. Gołaszewski, "Correlation between rheology of superplasticized fresh mortars and fresh concretes", 9th CANMET/ACI Conference Superplasticizers and other admixtures for concrete, ACI SP 262 Spain, 2009
14. J. Gołaszewski, A. Kostrzanowska-Siedlarz, G. Cygan, M. Drewniak, Mortar as a model to predict self-compacting concrete rheological properties as a function of time and temperature. *Constr. Build. Mater.* **124**, 1100-1108, 2016
15. H. Hodne, A. Saasen, Rheological properties of the silica phases in clinker slurries. *Ann. Trans. Nord. Rheol. Soc.* **11**, 2-5, 2003
16. C.M. Neubauer, M. Yang, H.M. Jennings, Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions: effects of admixtures. *Adv. Cem. Based Mater.* **8**, 17-27 (1998).
17. P.F.G. Banfill, Rheology of fresh cement and concrete. *Rheol. Rev.*, **2006**, 61-130 (2006).
18. T. Zhang, S. Shang, F. Yin, A. Aishah, A. Salmiah, T.L. Ooi, Adsorptive behavior of surfactants on surface of Portland cement. *Cem. Concr. Res.*, **31**, 1009-1015 (2001).
19. R. Zhang, P. Somasundaran, Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **123-126**, 213-229 (2006).
20. P. Hewlett, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* (4th ed.), Elsevier Science & Technology Books, Oxford (2004).

21. S. Hanehara, K. Yamada, Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture, and paste rheology. *Cem. Concr. Res.*, **29**, 1159-1165 (1999).
22. B.-G. Kim, S. Jiang, C. Jolicoeur, P.-C. Aïtcin, The adsorption behavior of PNS superplasticizer and its relation to fluidity of cement paste. *Cem. Concr. Res.* **30**, 887-893 (2000).
23. R. Rastogi, R. Kaushal, S.K. Tripathi, A.L. Sharma, I. Kaur, L.M. Bharamwaj, Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. *J. Colloid Interface Sci.* **328**, 421-428 (2008).