

Właściwości zapraw cementowych z dodatkiem nanokrzemionki i włókien węglowych

Properties of cement-based composites with nano-SiO₂ and carbon fibers

Słowa kluczowe: nanokrzemionka, włókna węglowe, kompozyt cementowy, właściwości mechaniczne, przewodzenie elektryczne

Keywords: Nano-silica, carbon fiber, cement-based composite, mechanical properties, electrical conduction

1. Wstęp

Włókna i nanomateriały to najczęściej dziś stosowane dodatki zwiększające wytrzymałość kompozytów cementowych. Do mikrometrycznych dodatków wzmacniających matrycę cementową zalicza się przede wszystkim włókna stalowe, polimerowe i węglowe. Włókna węglowe mają wiele korzystnych właściwości, a mianowicie: małą gęstość, mały współczynnik rozszerzalności cieplnej, dużą wytrzymałość na rozciąganie, doskonałą odporność na obciążenia dynamiczne i stałe, dobre przewodnictwo elektryczne (1-5). W porównaniu do zwykłych zapraw z cementu portlandzkiego, zaprawy z dodatkiem włókien węglowych mają większą wytrzymałość na rozciąganie i zginanie, większą odporność na pękanie (6) oraz dobrą przewodność elektryczną (7). Dodatek włókien węglowych w ilości 0,5% masowych cementu powoduje wzrost wytrzymałości na zginanie o 85% (8).

Dodatek włókien węglowych równy 1%, 2% i 3% objętościowych, powoduje zwiększenie wytrzymałości na jednoosiowe rozciąganie matrycy cementowej odpowiednio o 32%, 48% i 56% (9). Dodatek włókien węglowych powoduje gwałtowny wzrost przewodności elektrycznej betonu. Oporność zapraw cementowych z dodatkiem włókien węglowych o długości 6 mm w ilości 1,8% objętościowych wynosi 0,0025 Ω/cm. W porównaniu do oporności zwykłych zapraw cementowych wynoszącej 0,45 Ω/cm jest o dwa rzędy wielkości mniejsza (10).

Do nanometrycznych domieszek zalicza się: nanoSiO₂, nanoTiO₂, nanoAl₂O₃ i rzadziej inne. Nanokrzemionka jest dobrze znanym materiałem poprawiającym właściwości materiałów cementowych (11, 12). Zaprawy cementowe z dodatkiem nanokrzemionki mają wyjątkową trwałość oraz dobre właściwości mechaniczne, a przede wszystkim dużą odporność na obciążenia dynamiczne i stałe, dużą

1. Introduction

Currently, reinforcement materials for cement based composites are mainly fibers and nanomaterials. The micrometer scale reinforcement materials mainly refer to various fibers, such as steel fibers, polymer fibers and carbon fibers. As a new generation of reinforcing fibers for cement-based composite, carbon fibers [CF] possess many outstanding characteristics such as low density, low thermal expansion coefficient, high tensile strength, excellent toughness and durability, and good heat conductivity (1-5). Compared with ordinary Portland cement mortars, CF modified cement mortars have many advantages such as high tensile and flexural strength, high fracture toughness (6), and good electrical conductivity (7). The flexural strength of CF reinforced cement mortar increase by 85% as the content of CF is 0.5% by mass of cement (8). The uniaxial tensile strength of cement matrix with 1, 2 and 3 vol. % of CF improves by 32%, 48% and 56%, respectively (9). The electrical conductivity of concrete sharply increases due to CF addition. The resistivity of cement mortars with 1.8% volume fraction of 6mm carbon fibers is 0.0025 Ω/cm, what is two orders of magnitude smaller than 0.45 Ω/cm for plain cement mortars (10).

The nanometer scale special admixtures include nano-silica [NS], nano-TiO₂, nano-Al₂O₃ and others. NS is a widely used concrete strengthening additive that has many well-known applications (11, 12). It makes NS modified cement mortars to have outstanding mechanical properties and durability, such as high toughness, strength, modulus ratio, high fracture safety and chlorine anion penetration resistance, and anti-fatigue (13, 14). Shih et al. (15) studied the compressive strength of cement pastes containing NS in the amount of 0.2%, 0.4%, 0.6% and 0.8% by mass of cement. Experimental results showed, that Portland cement composite with 0.60% NS has the optimum compressive strength. The increase

*Autor do korespondencji: hanbaoguo@dlut.edu.cn

*Corresponding author: hanbaoguo@dlut.edu.cn

współczynnik sprężystości, odporność na pękanie, małą dyfuzję jonów chlorkowych oraz dużą odporność zmęczeniową (13, 14). Shih i inni (15) przeprowadzili badania wytrzymałości na ściskanie zaczynów cementowych z nanokrzemionką w ilości 0,2%, 0,4%, 0,6% i 0,8% masy cementu. Stwierdzono, że najlepszą wytrzymałość na ściskanie ma zaprawa z 0,60% zawartością nanokrzemionki, której wytrzymałość po 56 dniach hydratacji zwiększyła się o około 44%. Horszczaruk i in. (16) badali dodatki organiczne, które mogą zapewnić jednorodne rozproszenie nanokrzemionki w betonie. Sobolev i in. (16) stwierdzili, że wytrzymałość na ściskanie i zginanie betonu z 0,25% dodatkiem nanokrzemionki zwiększyła się odpowiednio o 10% i 25%. Nazari i in. (18) zbadali wpływ nanokrzemionki na trwałość i właściwości mechaniczne BWW. Stwierdzono, że nanokrzemionka może poprawić wytrzymałość na ściskanie i zginanie oraz odporność na korozję chlorkową betonu. Mechanizm wzmacniania matrycy cementowej przez nanokrzemionkę jest przedmiotem zainteresowania wielu badaczy. Jo i in. (18) stwierdzili, że nanokrzemionka jest stosowana przede wszystkim w celu poprawy mikrostruktury matrycy cementowej, w wyniku reakcji pucolanowej. Nanokrzemionka reaguje z wodorotlenkiem wapnia, a powstająca faza C-S-H poprawia przede wszystkim strefę przejściową matrycy cementowej z kruszywem (19).

Aczkolwiek zaprawy cementowe z włóknami węglowymi mają bardzo dobre właściwości i duże perspektywy zastosowania, potrzebna jest odpowiednia technologia ich wytwarzania, tak aby ich mikrostruktura była jednolita, a właściwości powtarzalne. W związku z właściwościami hydrofobowymi powierzchni włókien węglowych i ich małymi średnicami, włókna węglowe są trudne do równomiernego rozproszenia w zaczynie cementowym. Może to spowodować osłabienie efektu wzmocnienia kompozytów cementowych, a nawet zmniejszenie wytrzymałości matrycy cementowej. Może to również być przyczyną dużych różnic w przewodności elektrycznej zaczynów cementowych przygotowywanych w ten sam sposób. W związku z małą wielkością cząstek i efektem powierzchniowym, nanokrzemionka może przylegać do powierzchni włókien węglowych, a w rezultacie poprawiać ich dyspersję w zaczynie cementowym. Nanokrzemionka ma dużą aktywność pucolanową, może również poprawić strefę przejściową matryca cementowa włókna węglowe. Z tych względów w pracy przedstawionej w artykule zastosowano jednocześnie nanokrzemionkę i włókna węglowe do modyfikacji zaprawy cementowej. Badano wytrzymałość na zginanie i ściskanie oraz oporność elektryczną zapraw cementowych zawierających jednocześnie nanokrzemionkę i włókna węglowe. Zbadano również mikrostrukturę zapraw cementowych zawierających nanokrzemionkę i włókna węglowe.

2. Materiały i metody

2.1. Materiały

W badaniach stosowano nanokrzemionkę dostarczoną przez Tokuyama [Japonia] o średnim rozmiarze ziaren równym 12 nm. Zastosowano włókna węglowe uzyskane z poliakrylonitrylu [PAN] o średnicy 7 μm i długości 3 mm i 6 mm dostarczone przez Jilin

of compressive strength was about 44% at the curing age of 56 days. Horszczaruk et al. (16) examined the possibility of the NS dispersion homogeneity assuring in concrete by some admixtures. Sobolev et al. (17) found that the compressive and flexural strength of NS modified concrete increases by 10% and 25%, respectively, when the content of NS is 0.25%. Nazari et al. (18) explored influence of NS on durability and mechanical properties of high performance concrete. The results indicated that NS can enhance the compressive strength, flexural strength and chlorine anions penetration resistance of concrete. The strengthening mechanism of NS also gains interests of many scholars. Jo et al. (19) found that NS behaves not only as a filler, to improve mortar cement microstructure, but also as a pozzolanic material. NS reacts with calcium hydroxide to reduce the amount of calcium hydroxide with C-S-H formation, what improves the bond interface of hardened cement pastes and aggregate (20).

Although CF reinforced cement mortars have very good performance and broad application prospect, effective technology is needed to assure simultaneously their uniform microstructure and reproducible properties. Due to their hydrophobic surfaces and small diameters, CF are difficult to be uniformly dispersed in cement based materials, what will weaken the reinforcing effects of CF and may even decrease the mechanical properties of the matrix. This can also lead to significant fluctuation of electrical resistivity of cement mortars, even with the same mix proportion and production method. Due to the size and surface effects, NS may adhere on the surface of CF and result in promoting the dispersion of CF. NS, having high pozzolanic activity, may also improve the STZ of cement matrix and CF. Therefore, in this work, presented in the paper, NS and CF are used simultaneously as hybrid additive to modify the cement mortar. The flexural strength, compressive strength and electrical resistivity of cement mortars with hybrid NS and CF added are tested. The microstructure of cement mortars with hybrid NS and CF is also studied.

2. Experimental

2.1. Materials

The NS with average particle size of 12 nm was provided by Tokuyama, Japan. The CF were PAN-based with the diameter of 7 μm and the length of 3 mm and 6 mm, which were provided by Jilin Chemical Industry Co., Ltd, China. Ordinary Portland cement 42.5R [Dalian Onoda Cement Co. Ltd., China] was used. The sand [Xiamen Al Ou Standard Sand Co., Ltd, China] with fineness modulus 3 and maximum grain size 2 mm was used as fine aggregate. The water reducer was 3310E polycarboxylate superplasticizer provided by Dalian Xi Ka Co., Ltd, China. Its solid content was 45% and it can reduce water to an extent of 30%. Stainless steel gauzes with opening of 5 mm \times 5 mm were used as electrodes (21).

2.2. Sample preparation

The addition of NS was 1.0% by mass of cement, and the additions of CF were 0.2%, 0.5%, 0.8% and 1.1 % by mass of cement, for

Tablica 1 / Table 1

MASOWE UDZIAŁY SKŁADNIKÓW W ZAPRAWACH CEMENTOWYCH Z WŁÓKNAMI WĘGLOWYM

MIX PROPORTIONS OF CF CEMENT MORTARS BY MASS

Sample code Oznaczenie próbki	Cement	Water Woda	Sand Piasek	Water reducer* Plastyfikator*	CF length długość włókien C	CF content* zawartość włókien C*
F0S0	1	0.38	3	0	-	0
3F1	1	0.38	3	0.10%	3mm	0.2%
3F2	1	0.38	3	0.15%	3mm	0.5%
3F3	1	0.38	3	0.44%	3mm	0.8%
3F4	1	0.38	3	0.50%	3mm	1.1%
6F1	1	0.38	3	0.10%	6mm	0.2%
6F2	1	0.38	3	0.15%	6mm	0.5%
6F3	1	0.38	3	0.44%	6mm	0.8%
6F4	1	0.38	3	0.50%	6mm	1.1%

* % MASY CEMENTU/% BY MASS OF CEMENT

Tablica 2 / Table 2

MASOWE UDZIAŁY SKŁADNIKÓW W ZAPRAWACH CEMENTOWYCH Z WŁÓKNAMI WĘGLOWYMI I 1% NANOKRZEMIONKI

MIX PROPORTIONS OF CF AND 1% NS CEMENT MORTARS BY MASS

Sample code Oznaczenie próbki	Cement	Water Woda	Sand Piasek	Water reducer* Superplastyfikator*	CF length długość włókien C	CF content* zawartość włókien węglowych*	NS* Nano-SiO ₂ *
F0S1	1	0.38	3	1.0%	-	0	1.0%
3F1S1	1	0.38	3	1.0%	3mm	0.2%	1.0%
3F2S1	1	0.38	3	1.0%	3mm	0.5%	1.0%
3F3S1	1	0.38	3	1.0%	3mm	0.8%	1.0%
3F4S1	1	0.38	3	1.0%	3mm	1.1%	1.0%
6F1S1	1	0.38	3	1.0%	6mm	0.2%	1.0%
6F2S1	1	0.38	3	1.0%	6mm	0.5%	1.0%
6F3S1	1	0.38	3	1.0%	6mm	0.8%	1.0%
6F4S1	1	0.38	3	1.0%	6mm	1.1%	1.0%

* % masy cementu /% by mass of cement

Chemical Industry Co., Ltd, [Chiny]. Zastosowano cement portlandzki klasy 42,5R dostarczony przez Dalian Onoda Cement Co. Ltd. [Chiny]. Jako kruszywo drobne zastosowano piasek o module rozdrobnienia 3 oraz o maksymalnym rozmiarze ziarna równym 2 mm, dostarczony przez Xiamen Al Ou Standard Sand Co., Ltd. [Chiny]. Domieszką zmniejszającą ilość wody zarobowej był superplastyfikator polikarboksylanowy 3310E dostarczony przez firmę Dalian Xi Ka Co., Ltd. [Chiny]. Zawartość substancji stałej w domieszce wynosiła 45%. Domieszka ta może zmniejszyć dodatek wody = w/c o 30%. Jako elektrody stosowano siatki ze stali nierdzewnej z otworami o wymiarach 5 mm x 5 mm (21).

2.2. Przygotowanie próbek

Dodatek nanokrzemionki wynosił 1,0 % masy cementu, a włókien węglowych wynosił 0,2, 0,5, 0,8, 1,1 % mas. cementu. Stosunek wodno-cementowy dla wszystkich mieszanek wynosił 0,38. Składy mieszanek przedstawiono w tablicach 1 i 2.

four different sets of samples respectively. The water to cement ratio was fixed at 0.38 for all the mixtures. The detailed mix proportions are shown in Tables 1 and 2.

In order to mix NS and CF uniformly and keep workability of the mixture, water reducer was first put into the water containing CF and NS. In addition, ultrasonic was also employed to improve the dispersion of CF and NS. The process of preparation CF and NS modified cement mortars is presented in Fig. 1. The details were as follow:

1. water, CF, NS and water reducer were mixed and then sonicated in a ultrasonic cleaner [Bransonic 2510 E-DTH] for 0.5 h,
2. the cement was put into the suspension slowly and mixed by a DW-2 DC Constant Speed Stirrer [Chinese Yu Hua Instrument Ltd] at low speed [rotation and revolution of mixing blade was $140 \pm 5/\text{min}$ and $62 \pm 5/\text{min}$] for 60 s and then at fast speed [rotation and revolution of mixing blade was $280 \pm 10/\text{min}$ and $125 \pm 10/\text{min}$] for 30 s,

W celu uzyskania jednorodnej mieszanki nanokrzemionki i włókien węglowych oraz utrzymania dobrej urabialności mieszanki, do wody zawierającej dodatki wprowadzono najpierw superplastyfikator. W celu poprawy dyspersji nanokrzemionki i włókien węglowych zastosowano ultradźwięki. Proces wytwarzania zapraw cementowych modyfikowanych nanokrzemionką i włóknami węglowymi przedstawiono na rysunku 1. Szczegóły procesu są następujące:

1. włókna węglowe, nanokrzemionkę i superplastyfikator wymieszano z wodą i poddano działaniu ultradźwięków przez 0,5 godziny w myjce ultradźwiękowej [Bransonic 2510 E-DTH],
2. do zawiesiny powoli wprowadzano cement i mieszano przez 60 sekund za pomocą mieszadła planetarnego DW-2 DC Constant Speed Stirrer [Chinese Yu Hua Instrument Ltd] przy małej szybkości: szybkość obrotów mieszadła oraz ruchu planetarnego wynosiły kolejno 140 ± 5 /min i 62 ± 5 /min, a później przez 30 sekund przy dużej szybkości mieszania, w której szybkość obrotów mieszadła oraz jego ruchu planetarnego wynosiły kolejno 280 ± 10 /min i 125 ± 10 /min,
3. piasek dodano do miski i mieszano z małą szybkością przez 60 sekund, a następnie z dużą szybkością przez 30 sekund,
4. mieszaninę wlewo do form 40 mm x 40 mm x 160 mm uprzednio pokrytych warstwą środka antyadhezyjnego, a formy umieszczono na wibratorze elektrycznym w celu wyeliminowania pęcherzyków powietrza,
5. w próbkach osadzono dwie elektrody tak jak przedstawiono na rysunku 2.

Zaprawy przetrzymywano w formach przez 24 godziny w temperaturze 20°C i wilgotności względnej 95%, a następnie rozformowano. Połowę próbek przetrzymywano przez 2 dni, a resztę przez 27 dni w wodzie o temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Metoda przygotowania zwykłej zaprawy cementowej była taka sama jak przygotowanie zaprawy cementowej zawierającej nanokrzemionkę i włókna węglowe, z wyjątkiem etapów 2 i 3. W etapach 2 i 3 dodawano tylko wodę, ze względów oczywistych. Podczas przygotowywania zaprawy cementowej z włóknami węglowymi i zaprawy cementowej z nanokrzemionką dodatki poddano działaniu ultradźwięków. Pozostałe etapy były takie same, jak w przypadku zaprawy cementowej zawierającej jednocześnie nanokrzemionkę i włókna węglowe.

2.3. Metody

Zbadano oporność elektryczną, wytrzymałość na zginanie, wytrzymałość na ściskanie oraz mikrostrukturę zapraw. Oporność elektryczną próbek zmierzono metodą dwuelektrodową za pomocą miernika LCR [U1733C, Agilent Technologies, Inc., USA].

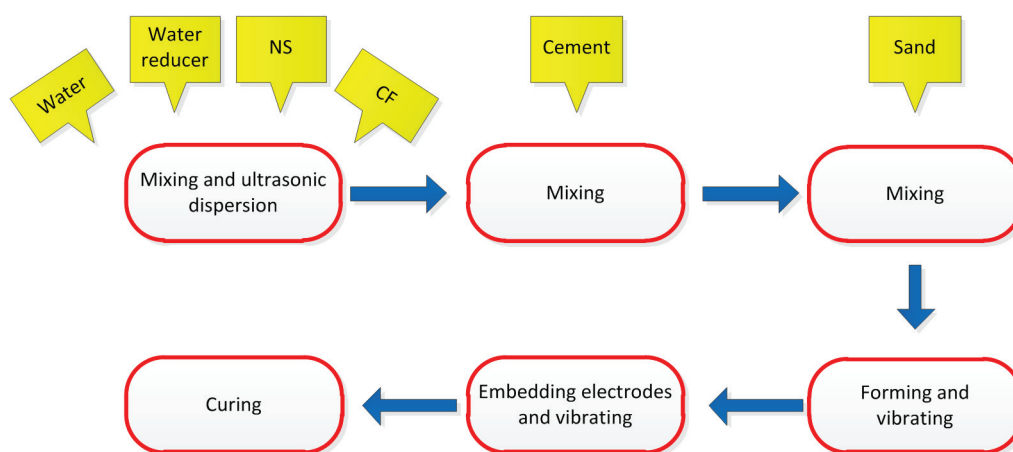
3. sand was put into the mixing pot and mixed at low speed for 60 s and then at fast speed for 30 s,
4. the mixture was poured into the oiled 40 mm×40 mm×160 mm mold and the mold was put on the electric vibrator to eliminate air bubbles,
5. two electrodes were embedded in the sample as show in Fig. 2.

The mortars were cured at the temperature of 20°C in 95% relative humidity for 24 hours, before demolding. Then half of the specimens were cured for 2 days and others were cured for 27 days in water at $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

The preparation process of plain cement mortar is the same as the preparation of cement mortar with hybrid NS and CF, except the steps [1] and [2]. During the steps [1] and [2], only water was used. During the preparation process of CF cement mortar or NS cement mortar, CF or NS was sonicated. Other steps are the same as that of hybrid NS and CF cement mortar.

2.3. Methods

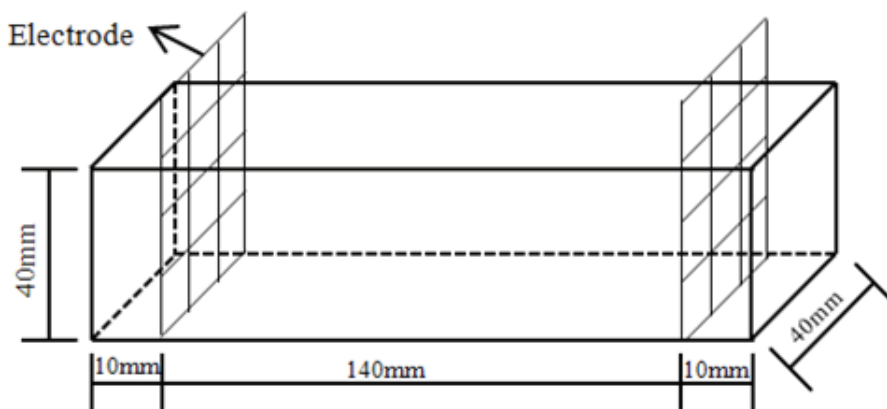
Examination of specimens included: electrical resistivity, flexural and compressive strength and microstructure analysis. The electrical resistivity of specimens was measured by two-electrode method using a LCR meter – U1733C, Agilent Technologies, Inc., USA. The flexural strength was measured by DKZ-5000 folding test machine at curing age of 3 days and 28 days. All the specimens were loaded to failure at constant loading rate of 50 ± 10 N/s. The average value of flexural strength of 3 specimens in each group was recorded as the final flexural strength if the maximum or the minimum value was differing less than 10% of the average value. Compressive strength was tested by a universal material testing machine WDW-200E. The average value of compressive strengths of 3 specimens in each group was recorded as the final compressive strength in each curing age, if the difference between average and the maximum and minimum compressive strength was less than 10%. The increase rate is the difference between the average strength of specimens and the average strength of plain specimens divided by the average strength of plain specimens.



Rys. 1. Schemat przygotowania próbek

Fig. 1. Specimen preparation process

Wytrzymałość na zginanie zmierzono za pomocą maszyny DKZ-5000 po 3 i 28 dniach hydratacji. Szybkość obciążania próbek była stała i wynosiła 50 ± 10 N/s. Średnią wytrzymałość na zginanie wyznaczano dla 3 próbek. Uznano ją za ostateczną jeżeli wartość maksymalna lub minimalna nie różniła się od wartości średniej o więcej niż 10%. Wytrzymałość na ściskanie mierzono za pomocą uniwersalnej maszyny do badania materiałów WDW-200E. Średnią wytrzymałość na ściskanie wyznaczano dla 3 próbek. Uznano ją za ostateczną jeżeli wartość maksymalna lub minimalna nie różniła się od wartości średniej o więcej niż 10%. Względne zwiększenie wytrzymałości zdefiniowano jako różnicę pomiędzy średnią wytrzymałością danych próbek zaprawy, a średnią wytrzymałością próbek zaprawy wzorcowej, podzieloną przez średnią wytrzymałość próbek zaprawy wzorcowej. Obserwacje mikrostruktury przeprowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Nova Nano SEM 450 [American FEI Ltd].



Rys. 2. Wymiary próbek i położenie elektrod

Fig. 2. Dimension of the specimen and electrode arrangement

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Wytrzymałość na zginanie

Rysunki 3 i 4 przedstawiają wytrzymałość na zginanie zapraw cementowych z nanokrzemionką i/lub 3 mm włóknami węglowymi po 3 dniach i 28 dniach hydratacji. Tablica 3 przedstawia względne zwiększenie wytrzymałości na zginanie zapraw cementowych z różną zawartością nanokrzemionki i/lub 3 mm włókien węglowych.

Wytrzymałość na zginanie zapraw cementowych z dodatkiem 3 mm włókien węglowych po 3 i 28 dniach hydratacji zwiększa się wraz ze wzrostem dodatku włókien do 0,8%. Dla większych

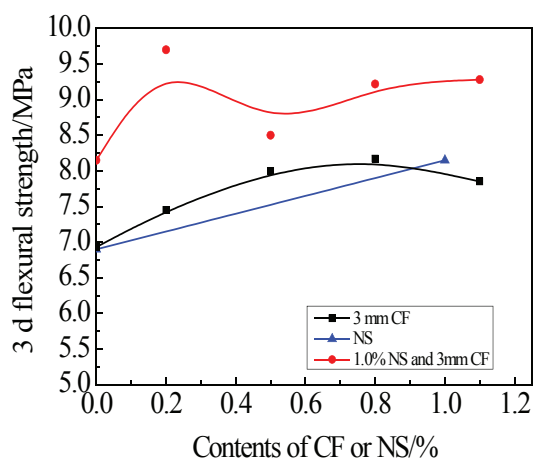
Field Emission Scanning Electron Microscope Nova Nano SEM 450 [American FEI Ltd] was used to observe the microstructure.

3. Results and discussions

3.1. Flexural strength

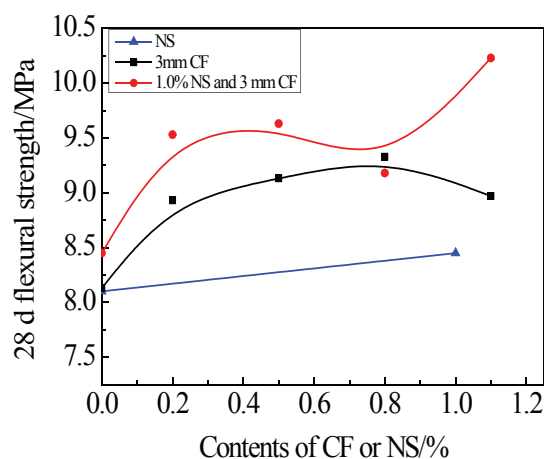
Figs. 3 and 4 show flexural strength of NS or/and 3 mm CF modified cement mortars after the curing age of 3 days and 28 days. Table 3 shows the increase rate of 3 days and 28 days flexural strength of cement mortars with different contents of NS or/and 3 mm CF.

As is shown in Figs. 3 and 4, flexural strength of cement mortar with 3 mm CF addition increase with increasing CF content up to 0.8% at the curing age of 3 days and 28 days respectively. Above this content, flexural strength decrease with further increasing content of CF at the curing age of 3 days and 28 days. Data in Table 3 show that when the content of 3 mm CF is 0.8%, flexural strength reached its maximum and increased by about 18% and 15% for 3 days and 28 days, respectively, comparing to reference



Rys. 3. Wytrzymałość na zginanie zapraw cementowych z nanokrzemionką i/lub 3 mm włóknami węglowymi po 3 dniach hydratacji

Fig. 3. Flexural strength of cement mortars with NS or/and 3 mm CF addition at the curing age of 3 days



Rys. 4. Wytrzymałość na zginanie zapraw cementowych z nanokrzemionką i/lub 3 mm włóknami węglowymi po 28 dniach hydratacji

Fig. 4. Flexural strength of cement mortars with NS or/and 3 mm CF addition after 28 days of hardening

dotyków włókien węglowych, wytrzymałość na zginanie zapraw cementowych po 3 i 28 dniach hydratacji maleje. Zgodnie z tabelicą 3, gdy zawartość 3 mm włókien węglowych wynosiła 0,8%, wytrzymałość na zginanie osiągnęła maksimum i w porównaniu do zaprawy wzorcowej, bez dodatków, wzrosła o 18% i 15% odpowiednio dla zapraw po 3 dniach i 28 dniach hydratacji. W przypadku zapraw z 1% dodatkiem nanokrzemionki wytrzymałość na zginanie po 3 dniach i 28 dniach hydratacji zwiększyła się odpowiednio o 19% i 5%.

Jak wynika z rysunków 3 i 4, wytrzymałość na zginanie zapraw zawierających jednocześnie nanokrzemionkę i włókna węglowe w porównaniu do wytrzymałości na zginanie zapraw cementowych zawierających tylko jeden dodatek w tej samej ilości, jest większa. W przypadku 1% dodatku nanokrzemionki, korzystny dodatek 3 mm włókien węglowych wynosi 0,2%, co jest związane z 41% poprawą wytrzymałości na zginanie. Ponadto, maksymalne względne zwiększenie wytrzymałości na zginanie zaprawy cementowej zawierającej jednocześnie nanokrzemionkę i włókna węglowe o długości 3 mm [41%] jest większe niż suma względnego zwiększenia wytrzymałości na zginanie [28%] zaprawy cementowej zawierającej 1% nanokrzemionki [19%] i zaprawy cementowej zawierającej 0,2% włókien węglowych o długości 3 mm [9%] po 3 dniach hydratacji. Wytrzymałość na zginanie po 28 dniach hydratacji zaprawy cementowej zawierającej równocześnie nanokrzemionkę i 1,1% włókien węglowych o długości 3 mm jest największa. Względne zwiększenie wytrzymałości na zginanie wynosi 26% i jest większe niż suma względnego zwiększenia wytrzymałości na zginanie [16%] zaprawy cementowej zawierającej tylko włókna węglowe [11%] lub nanokrzemionkę [5%].

Rysunki 5 i 6 przedstawiają wytrzymałość na zginanie po 3 dniach i 28 dniach hydratacji zapraw z dodatkiem nanokrzemionki lub/i 6 mm włókien węglowych. Tablica 5 przedstawia względne zwiększenie

mortaru bez CF an NS. For 1% NS addition, 3 days and 28 days flexural strength was enhanced by about 19% and 5%, respectively.

As shown in Figs. 3 and 4, flexural strength of hybrid mortars of a given NS and CF content and curing age, compared to flexural strength of single NS or CF filled cement mortars with the same NS/CF content is higher. At 1% NS addition, the optimal content of 3 mm CF is 0.2% with an improvement of about 41% in flexural strength. In addition, the maximum increase rate of flexural strength of hybrid NS and 3 mm CF cement mortar [41%] is higher than the sum of increase rates of flexural strength [28%] of cement mortar with 1% NS addition [19%] and 0.2% 3 mm CF addition [9%] after 3 days of curing. The 28 days flexural strength of hybrid NS and 1.1% 3 mm CF cement mortar is the highest and increased by 26%, which is also higher than the sum of increase rate of flexural strength [16%] of cement mortar containing CF [11%] or NS [5%].

Figs. 5 and 6 show 3 days and 28 days flexural strength of cement mortars with NS or/and 6 mm CF addition. Table 5 shows the increase rate of the flexural strengths of cement mortars with different contents of NS and 6 mm CF at the curing age of 3 days and 28 days.

Figs. 5 and 6 as well as Table 5 indicate that the flexural strength of cement mortars reinforced with 6 mm CF at the curing age of 3 days and 28 days tends to increase as the CF content increase. The optimal addition of 6 mm CF is 1.1% and 0.8% and the flexural strength increase are 22% and 15% at the curing age of 3 days and 28 days, respectively.

It can be seen from Figs. 5 and 6 as well as of Table 5 that the optimal addition of CF in 1% NS mortar is 0.5% and 1.1% and the flexural strength increases by about 25% and 19% at 3 days and 28 days, respectively. Obviously, the hybrid of NS and 6 mm CF

Tablica 3 / Table 3

WZGLĘDNE ZWIĘKSZENIE WYTRZYMAŁOŚCI NA ZGINANIE ZAPRAW CEMENTIOWYCH Z RÓŻNYM DODATKIEM NANOKRZEMIONKI I 3 MM WŁÓKNIEN WĘGLOWYCH PO 3 DNIACH I 28 DNIACH HYDRATACJI, %

THE INCREASE RATE OF FLEXURAL STRENGTH OF CEMENT MORTARS WITH DIFFERENT CONTENTS OF NS AND 3 MM CF AT THE CURING AGE OF 3 DAYS AND 28 DAYS, %

Age Czas hydratacji	Sample code / Oznaczenie próbki									
	F0S0	S1	3F1	3F2	3F3	3F4	3F1S1	3F2S1	3F3S1	3F4S1
3 days / 3 dni	0	18.8	8.7	10.1	18.8	14.5	40.6	23.2	33.3	34.8
28 days / 28 dni	0	4.9	9.9	2.5	7.4	11.1	17.3	18.5	13.6	25.9

Tablica 4 / Table 4

WZGLĘDNE ODCHYLENIE STANDARDOWE WYTRZYMAŁOŚCI NA ZGINANIE ZAPRAW CEMENTOWYCH Z RÓŻNYMI DODATKAMI NANOKRZEMIONKI I 3 MM WŁÓKNIEN WĘGLOWYCH PO 3 DNIACH I 28 DNIACH HYDRATACJI, %

THE RELATIVE STANDARD DEVIATION OF FLEXURAL STRENGTH OF CEMENT MORTARS WITH DIFFERENT CONTENTS OF NS AND 3 MM CF AT THE CURING AGE OF 3 DAYS AND 28 DAYS, %

Age Czas hydratacji	Sample code / Oznaczenie próbki									
	F0S0	S1	3F1	3F2	3F3	3F4	3F1S1	3F2S1	3F3S1	3F4S1
3 days / 3 dni	2.2	0.6	4.1	2.0	5.3	3.9	4.7	8.3	3.6	3.5
28 days / 28 dni	3.5	3.6	5.5	4.8	3.5	3.6	4.7	6.2	6.5	4.2

szenie wytrzymałości na zginanie zapraw cementowych z różną zawartością nanokrzemionki i 6 mm włókien węglowych po 3 dniach i 28 dniach hydratacji.

Wytrzymałość na zginanie zapraw cementowych zawierających 6 mm włókna węglowe po 3 dniach i 28 dniach hydratacji zwiększa się wraz ze wzrostem ich zawartości. Optymalny dodatek 6 mm włókien węglowych wynosi 1,1% oraz 0,8%, a wytrzymałość zapraw na zginanie zwiększa się wtedy odpowiednio o 22% i 15% po 3 dniach i 28 dniach hydratacji.

Zgodnie z krzywymi na rysunkach 5 i 6 oraz danymi w tabelcy 5, korzystny dodatek włókien węglowych do zaprawy zawierającej 1% nanokrzemionki wynosi 0,5% i 1,1% a wytrzymałość na zginanie zapraw wzrasta odpowiednio o 25% i 19% po 3 i 28 dniach hydratacji. Zaprawa zawierająca równocześnie nanokrzemionkę i 6 mm włókna węglowe ma większy przyrost wytrzymałości na zginanie niż zaprawy z jednym dodatkiem.

Ponadto, z danych w tablicach 3 i 5 wynika, że zwiększenie wytrzymałości na zginanie zapraw cementowych z nanokrzemionką lub/i 3 mm/6 mm włóknami węglowymi względem zaprawy wzorcowej po 3 dniach hydratacji jest większe niż po 28 dniach hydratacji. Ponadto wytrzymałość na zginanie zapraw cementowych z równoczesnym dodatkiem nanokrzemionki i 3 mm włóknami węglowymi jest większa niż wytrzymałość na zginanie zapraw cementowych z jednym dodatkiem.

Jak przedstawiono w tablicach 4 i 6, rozrzut wyników wytrzymałości na zginanie dla zapraw cementowych po 3 dniach hydratacji waha się od 0,01 do 0,08, a po 28 dniach hydratacji od 0,01 do 0,09. Jest to dowód na jednorodne rozprowadzenie włókien węglowych w zaprawie i jednorodność wyników wytrzymałości na zginanie w każdej grupie.

3.2. Wytrzymałość na ściskanie

Rysunki 7 i 8 przedstawiają wyniki badania wytrzymałości na ściskanie zapraw cementowych zawierających różne dodatki 3 mm włókien węglowych po 3 i 28 dniach hydratacji. W tabelcy 7 podano względne zwiększenie wytrzymałości na ściskanie zapraw cementowych zawierających 1% nanokrzemionki oraz różne dodatki 3 mm włókien węglowych po 3 i 28 dniach hydratacji.

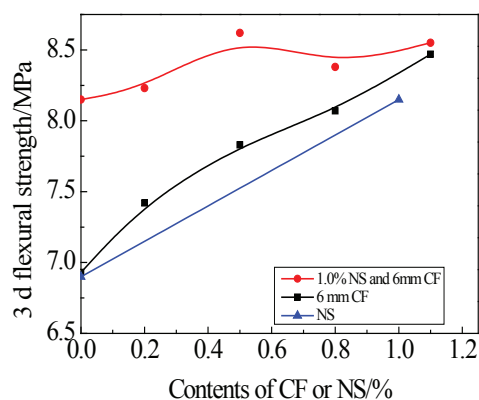
Wraz ze zwiększeniem dodatku 3 mm włókien węglowych wytrzymałość na ściskanie zapraw po 3 dniach hydratacji najpierw zwiększa się, a później maleje [rysunki 7-8]. Wytrzymałość na

Tablica 5 / Table 5

WZGLĘDNE ZWIĘKSZENIE WYTRZYMAŁOŚCI NA ZGINANIE ZAPRAW CEMENTOWYCH Z RÓŻNYMI DODATKAMI NANOKRZEMIONKI I 6 MM WŁÓKNIEN WĘGLOWYCH PO 3 I 28 DNIACH HYDRATACJI, %

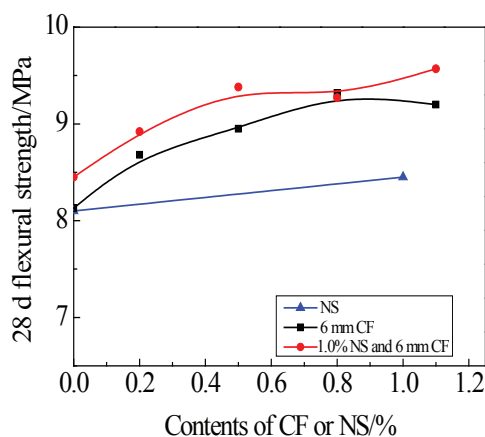
THE INCREASE RATE OF FLEXURAL STRENGTH OF CEMENT MORTARS WITH DIFFERENT CONTENTS OF NS AND 6 MM CF AFTER 3 AND 28 DAYS OF HARDENING, %

Age Czas hydratacji	Sample code / Oznaczenie próbki									
	F0S0	S1	6F1	6F2	6F3	6F4	6F1S1	6F2S1	6F3S1	6F4S1
3 days / 3 dni	0	18.8	7.2	7.2	17.4	23.2	18.8	24.6	21.7	24.6
28 days / 28 dni	0	4.9	7.4	8.6	14.8	11.1	9.9	16.0	14.8	18.5



Rys. 5. Wytrzymałość na zginanie zapraw cementowych z nanokrzemionką i/lub 6 mm włóknami węglowymi po 3 dniach hydratacji

Fig. 5. Flexural strength of cement mortars with NS or/and 6 mm CF addition at the curing age of 3 days



Rys. 6. Wytrzymałość na zginanie zapraw cementowych z nanokrzemionką i/lub 6 mm włóknami węglowymi po 28 dniach hydratacji

Fig. 6. Flexural strength of cement mortars with NS or/and 6 mm CF addition at the curing age of 28 days

results in higher flexural strength enhancement than that of NS or 6 mm CF alone.

In addition, it can be found from Tables 3 and 5 that the increase rates of flexural strength of NS or/and 3 mm/6 mm CF cement mortars at the curing age of 3 days are higher than those at the curing age of 28 days. Also, the flexural strength of hybrid cement mortars with NS and 3 mm CF addition is higher than flexural strength of hybrid cement mortars with NS and 6 mm CF addition.

Tablica 6 / Table 6

WZGLĘDNE ODCHYLENIE STANDARDOWE WYTRZYMAŁOŚCI NA ZGINANIE ZAPRAW CEMENTOWYCH Z RÓŻNYMI ZAWARTOŚCIAMI NANOKRZEMIONKI I 6 MM WŁÓKIEN WĘGLOWYCH PO 3 I 28 DNIACH HYDRATACJI, %

THE RELATIVE STANDARD DEVIATION OF FLEXURAL STRENGTH OF CEMENT MORTARS WITH DIFFERENT CONTENTS OF NS AND 6 MM CF AFTER 3 AND 28 DAYS OF HARDENING, %

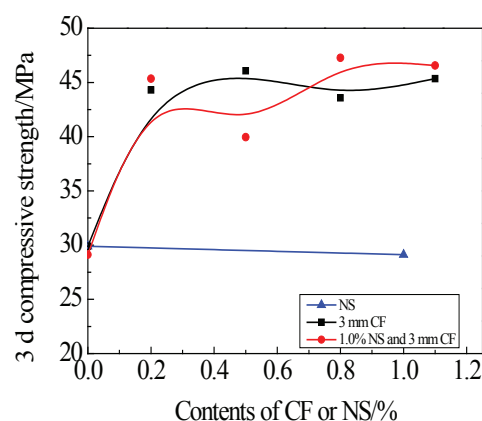
Age Czas hydratacji	Sample code / Oznaczenie próbki									
	F0S0	S1	6F1	6F2	6F3	6F4	6F1S1	6F2S1	6F3S1	6F4S1
3 days /3 dni	2.2	0.6	3.9	3.0	4.1	3.8	3.5	4.1	3.5	0.6
28 days / 3 dni	3.5	3.6	2.2	3.0	2.2	5.8	4.3	7.8	6.7	3.8

ściskanie osiąga maksymalną wartość gdy dodatek 3 mm włókien węglowych wynosi 0,5%,. Względne zwiększenie wytrzymałości na ściskanie w tym przypadku wynosi 54%. Korzystny dodatek 3 mm włókien węglowych wynosi 0,5%, co daje względne zwiększenie wytrzymałości na ściskanie zaprawy po 28 dniach hydratacji o 29%.

W przypadku 1% dodatku nanokrzemionki, wytrzymałość na ściskanie zmniejsza się o 3% po 3 dniach hydratacji w porównaniu do wytrzymałości na ściskanie zaprawy wzorcowej. Po 28 dniach hydratacji wytrzymałość na ściskanie jest większa o 7% w porównaniu do wytrzymałości na ściskanie zaprawy wzorcowej.

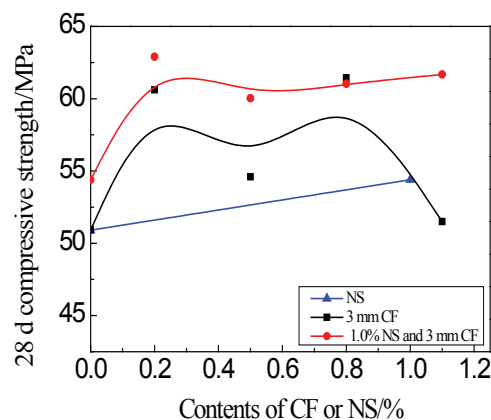
Jak wynika z krzywych na rysunkach 7 i 8 wytrzymałość na ściskanie zapraw z dodatkami nanokrzemionki i 3 mm włókien węglowych po 3 i 28 dniach hydratacji najpierw się zwiększa, a później ulega zmniejszeniu wraz ze zwiększającym się dodatkiem włókien węglowych. Wytrzymałość na ściskanie zapraw zawierających równocześnie nanokrzemionkę i włókna węglowe jest znacznie większa od wytrzymałości zaprawy wzorcowej po 3 i 28 dniach hydratacji. Zgodnie z danymi z tablicy 7 korzystny dodatek 3 mm włókien węglowych wynosi 0,8% i 0,2%, co daje odpowiednio 63% i 24% większą wytrzymałość na ściskanie po 3 i 28 dniach hydratacji. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy cementowej z dodatkiem 1% nanokrzemionki i 0,8% włókien węglowych jest większa od wytrzymałości zaprawy z jednym dodatkiem 0,8% 3 mm włókien węglowych czy 1% nanokrzemionki, po 3 dniach hydratacji. Należy podkreślić, że maksymalne względne zwiększenie wytrzymałości na ściskanie po 3 dniach hydratacji zapraw cementowych zawierających równocześnie dodatek nanokrzemionki i włókien węglowych wynoszące 63% jest większe niż suma [43%] względnego zwiększenia wytrzymałości na ściskanie zapraw cementowych zawierających nanokrzemionkę [-3%] oraz zapraw zawierających włókna węglowe [46%]. Jak pokazano na rysunku 8 efekt poprawy wytrzymałości na ściskanie zaprawy z 3 mm włóknami węglowymi zmniejsza się, kiedy ich zawartość jest większa od 0,8%.

Zależność pomiędzy wytrzymałością na ściskanie zapraw cementowych po 3 i 28 dniach hydratacji a dodatkiem nanokrzemionki i 6 mm włókien węglowych przedstawiono na rysunkach 9 i 10. Tablica 9 przedstawia względne zwiększenie wytrzymałości na ściskanie zapraw z różnym dodatkiem nanokrzemionki i 6 mm włókien węglowych po 3 i 28 dniach hydratacji.



Rys. 7. Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych z nanokrzemionką i/lub 3 mm włóknami węglowymi po 3 dniach hydratacji

Fig. 7. Compressive strength of cement mortars with NS or/and 3 mm CF addition after 3 days of hardening



Rys. 8. Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych z nanokrzemionką i/lub 3 mm włóknami węglowymi po 28 dniach hydratacji

Fig. 8. Compressive strength of cement mortars with NS or/and 3 mm CF addition after 28 days of hardening

As shown in Tables 4 and 6, the dispersion of flexural strength test results for cement mortars at the curing age of 3 days ranges from 0.01 to 0.08, and 0.01 to 0.09 for 28 days. It indicates that the CF is uniformly dispersed in cement mortar and the flexural strength of composites in each group is stable.

Tablica 7 / Table 7

WZGLĘDNE ZWIĘKSZENIE WYTRZYMAŁOŚCI NA ŚCISKANIE ZAPRAW CEMENTOWYCH Z RÓŻNYMI DODATKAMI NANOKRZEMIONKI I 3 MM WŁÓKIEN WĘGLOWYCH PO 3 I 28 DNIACH HYDRATACJI, %

INCREASE RATE OF COMPRESSIVE STRENGTH OF CEMENT MORTARS WITH DIFFERENT CONTENTS OF NS AND 3 MM CF AFTER 3 AND 28 DAYS OF HARDENING, %

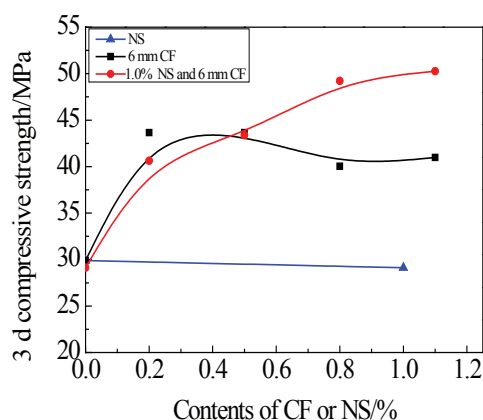
Age Czas hydratacji	Sample code / Oznaczenie próbki									
	F0S0	S1	3F1	3F2	3F3	3F4	3F1S1	3F2S1	3F3S1	3F4S1
3 days / 3 dni	0	-2.7	48.2	54.2	45.8	51.8	56.0	37.5	62.5	60.1
28 days / 28 dni	0	6.9	19.1	7.3	20.6	1.2	23.6	17.9	19.8	21.2

Tablica 8 / Table 8

WZGLĘDNE ODCHYLENIE STANDARDOWE WYTRZYMAŁOŚCI NA ŚCISKANIE ZAPRAW CEMENTOWYCH Z RÓŻNYMI ZAWARTOŚCIAMI NANOKRZEMIONKI I 3 MM WŁÓKIEN WĘGLOWYCH PO 3 I 28 DNIACH HYDRATACJI, %

RELATIVE STANDARD DEVIATION OF COMPRESSIVE STRENGTH OF CEMENT MORTARS WITH DIFFERENT CONTENTS OF NS AND 3 MM CF AFTER 3 AND 28 DAYS OF HARDENING, %

Age Czas hydratacji	Sample code / Oznaczenie próbki									
	F0S0	S1	3F1	3F2	3F3	3F4	3F1S1	3F2S1	3F3S1	3F4S1
3 days / 3 dni	3.0	8.8	4.9	3.3	6.3	2.2	2.9	5.2	5.0	6.4
28 days / 28 dni	6.0	1.2	6.9	0.4	6.3	5.1	5.5	5.5	5.7	7.4

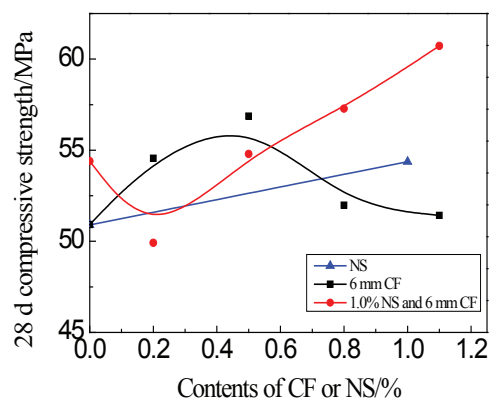


Rys. 9. Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych z nanokrzemionką i/lub 6 mm włóknami węglowymi po 3 dniach hydratacji

Fig. 9. Compressive strength of cement mortars with NS or/and 6 mm CF addition after 3 days of hardening

Wytrzymałość na ściskanie zapraw z dodatkiem 6 mm włókien węglowych po 3 i 28 dniach najpierw zwiększa się, a później zmniejsza ze wzrostem dodatku włókien węglowych. Zgodnie z tablicą 9 korzystny dodatek 6 mm włókien węglowych wynosi 0,5% dla obu czasów hydratacji, a wytrzymałość na ściskanie zapraw po 3 dniach i 28 dniach hydratacji wzrasta odpowiednio o 46% i 12%.

Jak pokazano na rysunkach 9 i 10 wytrzymałość na ściskanie zapraw z 1% dodatkiem nanokrzemionki i 6 mm włókien węglowych po 3 dniach hydratacji zwiększa się ze wzrostem dodatku włókien węglowych. Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych zawierających 1% nanokrzemionki i różny dodatek włókien węglowych po 28 dniach hydratacji najpierw zmniejsza się, a później wzrasta ze zwiększaniem zawartości włókien wę-



Rys. 10. Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych z nanokrzemionką i/lub 6 mm włóknami węglowymi po 28 dniach twardnienia

Fig. 10. Compressive strength of cement mortars with NS or/and 6 mm CF addition after 28 days of hardening

3.2. Compressive strength

Figs. 7 and 8 show 3 days and 28 days compressive strength of cement mortars with different contents of 3 mm CF. The results in Table 7 show the increase rate of compressive strength of cement mortars with 1% NS and different contents of 3 mm CF at curing age of 3 days and 28 days.

It can be seen from Figs. 7 and 8 that, with the increase of CF content, the compressive strength of cement mortars with 3 mm CF addition at the curing age of 3 days first increase and then decrease. When the content of 3 mm CF is 0.5%, the compressive strength reached its maximum and at that point increase is 54%. The compressive strength of cement mortars with 3 mm CF at the

glowych [rysunek 10]. Gdy dodatek 6 mm włókien węglowych jest mały, względne zwiększenie wytrzymałości na ściskanie zaprawy cementowej zawierającej jednocześnie nanokrzemionkę i włókna węglowe jest mniejsze, niż dla zaprawy z dodatkiem 6 mm włókien. Jednakże, wytrzymałość na ściskanie zapraw zawierających nanokrzemionkę i 6 mm włókna węglowe jest dużo większa niż dla zapraw zawierających tylko 6 mm włókna węglowe, wtedy gdy dodatek włókien jest większy niż 0,5%. Ponadto zarówno maksymalne względne zwiększenie wytrzymałości na ściskanie [68% i 19%] jest znacznie większe niż suma względnego zwiększenia wytrzymałości na ściskanie zapraw cementowych zawierających wyłącznie 6 mm włókna węglowe [37% i 1%] oraz zapraw cementowych zawierających wyłącznie nanokrzemionkę [-3% i 7%] dla zapraw z 1,1% dodatkiem włókien węglowych odpowiednio po 3 i 28 dniach hydratacji.

Dodatkowo z danych zawartych w tablicach 7 i 9 wynika, że względne zwiększenie wytrzymałości na ściskanie zapraw cementowych z nanokrzemionką lub/i 3 mm/6 mm włóknami węglowymi po 28 dniach hydratacji jest mniejsze niż po 3 dniach hydratacji. Wytrzymałość na ściskanie zapraw z dodatkiem 3 mm włókien węglowych jest większa niż wytrzymałość na ściskanie zapraw z dodatkiem 6 mm włókien węglowych. Wytrzymałość na ściskanie zapraw z równoczesnym dodatkiem nanokrzemionki i 3 mm włókien węglowych jest mniejsza niż wytrzymałość na ściskanie zapraw z równoczesnym dodatkiem nanokrzemionki i 6 mm włókien węglowych po 3 dniach hydratacji. Zależność ta jest odwrotna dla zapraw po 28 dniach hydratacji.

Zgodnie z danymi zawartymi w tablicach 8 i 10 rozrzut wyników badania wytrzymałości na ściskanie zapraw cementowych po 3 i 28 dniach hydratacji wynosi odpowiednio od 0,02 do 0,09 i od 0,01 do 0,09. Świadczy to o jednorodnym rozproszczeniu włókien węglowych w matrycy cementowej i stabilności wyników wytrzymałości na ściskanie zapraw z każdej grupy.

3.3. Oporność elektryczna

Krzywe na rysunkach 11-14 przedstawiają oporność elektryczną zaprawy wzorcowej oraz zapraw z dodatkiem 3 mm i 6 mm włókien węglowych, zapraw z dodatkiem nanokrzemionki i zapraw zawierających równocześnie nanokrzemionkę i 3 mm lub 6 mm włókna węglowe po 3 i 28 dniach hydratacji. Tablica 11 przedstawia względne zmniejszenie oporności elektrycznej zapraw cementowych po 3 i 28 dniach hydratacji.

Tablica 9 / Table 9

WZGLĘDNE ZWIĘKSZENIE WYTRZYMAŁOŚCI NA ŚCISKANIE ZAPRAW CEMENTOWYCH Z RÓŻNYMI ZAWARTOŚCIAMI NANOKRZEMIONKI I 6 MM WŁÓKNAMI WĘGLOWYMI PO 3 I 28 DNIACH HYDRATAcji, %

INCREASE RATE OF COMPRESSIVE STRENGTH OF CEMENT MORTARS WITH DIFFERENT CONTENTS OF NS AND 6 MM CF AFTER 3 AND 28 DAYS OF HARDENING, %

Age Czas hydratacji	Sample code / Oznaczenie próbki									
	F0S0	S1	6F1	6F2	6F3	6F4	6F1S1	6F2S1	6F3S1	6F4S1
3 days /3 dni	0	-2.7	45.8	46.2	33.8	37.1	35.8	49.1	64.5	68.2
28 days / 28 dni	0	6.9	7.3	11.8	2.2	1.0	-2.0	7.7	12.6	19.3

curing age of 28 days fluctuates as CF content increases. The optimum addition of 3 mm CF is 0.5% and it results in compressive strength increase of about 23% at the curing age of 28 days.

For 1% NS addition, the compressive strength decreases by 3% after the curing age of 3 days, while it increases by 7% compared with the plain cement mortar at the curing age of 28 days.

As shown in Figs. 7 and 8, the compressive strength of cement mortars with hybrid NS and 3 mm CF after 3 days and 28 days of hardening both increase first and then decrease as the addition of 3 mm CF increases. In addition, the compressive strength of hybrid NS and CF mortars is greatly improved compared with plain cement mortar after 3 days and 28 days of hardening. Table 7 shows that the optimal addition of 3 mm CF content is achieved with 0.8% and 0.2% replacement, and the compressive strengths at curing age of 3 days and 28 days enhanced by about 63% and 24%, respectively. Obviously, the compressive strength of cement mortar with 1% NS and 0.8% 3 mm CF addition is higher than that of cement mortar with 0.8% 3 mm CF addition, or 1% NS cement mortar at the curing age of 3 days. It should be underlined, that the maximum increase rate of compressive strength of hybrid NS and CF cement mortar equal to 63% is higher than the sum [43%] of increase rate of compressive strength for NS cement mortar [-3%] and CF cement mortar [46%] at the curing age of 3 days.

Fig. 8 indicates that the reinforcing effect of 3 mm CF decreases when the content of CF is higher of 0.8%.

The relationship between 3 days and 28 days compressive strength of cement mortars and the content of NS and 6 mm CF is shown in Figs. 9 and 10. Table 9 shows the increase rate of compressive strength of cement mortars with different contents of NS and 6 mm CF after 3 days and 28 days of curing.

Compressive strength of 6 mm CF modified cement mortars at the curing age of 3 days and 28 days increase first and then decrease as the content of CF increases. Table 9 shows that the optimum contents of 6 mm CF is 0.5% for both curing times, and the compressive strength at curing age of 3 days and 28 days is enhanced by 46% and 12%, respectively.

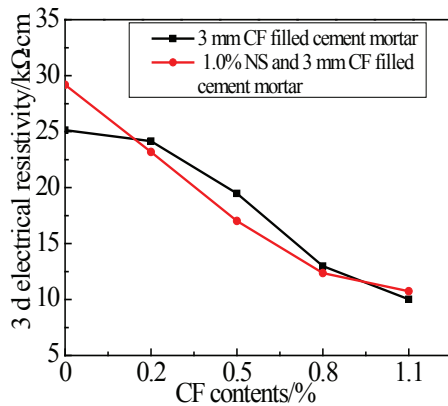
As shown in Figs. 9 and 10, the compressive strength of 1% NS and 6 mm CF cement mortars after 3 days of hardening is increasing with the increase of CF addition. Fig. 10 shows that the compressive strength of cement mortars with 1% NS and CF addition at the curing age of 28 days decrease first and then incre-

Tablica 10 / Table 10

WZGLĘDNE ODCHYLENIE STANDARDOWE WYTRZYMAŁOŚCI NA ŚCISKANIE ZAPRAW CEMENTOWYCH Z RÓŻNYMI ZAWARTOŚCIAMI NANOKRZEMIONKI I 6 MM WŁÓKIEN WĘGLOWYCH PO 3 I 28 DNIACH HYDRATACJI, %

RELATIVE STANDARD DEVIATION OF COMPRESSIVE STRENGTH OF CEMENT MORTARS WITH DIFFERENT CONTENTS OF NS AND 6 MM CF AFTER 3 AND 28 DAYS OF HARDENING, %

Age Czas hydratacji	Sample code / Oznaczenie próbki									
	F0S0	S1	6F1	6F2	6F3	6F4	6F1S1	6F2S1	6F3S1	6F4S1
3 days / 3 dni	3.0	8.8	2.0	4.0	2.5	3.7	3.9	6.5	3.6	1.8
28 days / 28 dni	6.0	1.2	3.7	5.7	4.7	5.1	4.5	4.5	2.5	4.4



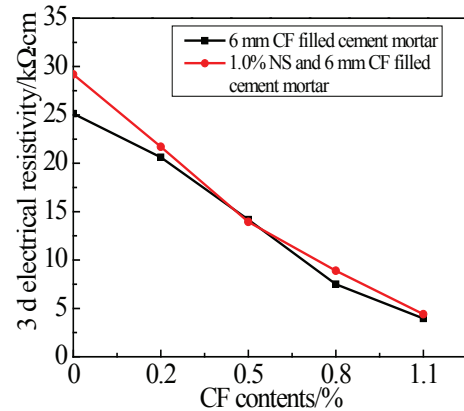
Rys. 11. Oporność elektryczna zapraw z dodatkiem 3 mm włókien węglowych oraz zapraw z równoczesnym dodatkiem nanokrzemionki i 3 mm włókien węglowych po 3 dniach hydratacji

Fig. 11. Electrical resistivity of 3 mm CF and hybrid NS and 3 mm CF cement mortars after 3 days of hardening

Jak przedstawiono na rysunkach 11 i 12, zarówno dla zapraw zawierających nanokrzemionkę, jak i dla zapraw bez tego dodatku, oporność elektryczna zapraw zmniejszała się ze zwiększaniem dodatku włókien węglowych po 3 i 28 dniach hydratacji. W przypadku takiej samej zawartości włókien węglowych i takiego samego czasu hydratacji oporność elektryczna zapraw z 6 mm włóknami węglowymi jest mniejsza niż zapraw z 3 mm włóknami węglowymi. Oporność elektryczna zapraw z 3 mm / 6 mm włóknami węglowymi po 28 dniach hydratacji jest większa niż tych samych zapraw po 3 dniach hydratacji. Oporność elektryczna zapraw z równoczesnym dodatkiem nanokrzemionki i 3 mm/6 mm włókien węglowych ma podobne wartości jak dla zapraw z tą samą zawartością włókien węglowych, po tym samym czasie hydratacji.

3.4. Przyczyny poprawy wytrzymałości zaprawy

Na poprawę wytrzymałości zapraw z dodatkiem nanokrzemionki składają się głównie: aktywność pucolanowa, zarodkowanie i zwiększenie zwartości zaprawy. Ze względu na aktywność pucolanową, nanokrzemionka może reagować z wodorotlenkiem wapnia z utworzeniem fazy C-S-H. Ponadto ułatwione powstawanie zarodków na cząstkach nanokrzemionki może przyspieszyć reakcję hydratacji (20, 21). Poza tym, nanokrzemionka wypełnia pory, a produkty reakcji pucolanowej czynią to jeszcze skuteczniej

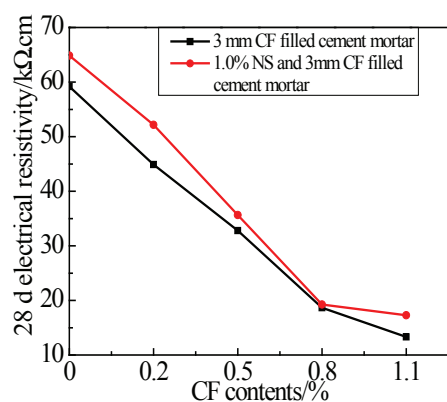


Rys. 12. Oporność elektryczna zapraw z dodatkiem 6 mm włókien węglowych oraz zapraw z równoczesnym dodatkiem nanokrzemionki i 6 mm włókien węglowych po 3 dniach hydratacji

Fig. 12. Electrical resistivity of 6 mm CF and hybrid NS and 6 mm CF cement mortars after 3 days of hardening

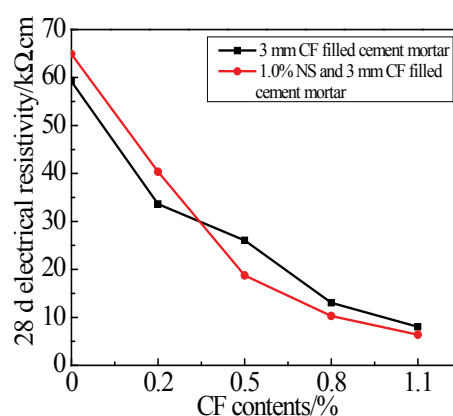
ase with increasing CF content. When the content of 6 mm CF is low, the enhancement of compressive strength of hybrid mortars is lower, than that of 6 mm CF modified cement mortars. However, the compressive strength of hybrid cement mortars with NS and 6 mm CF are much higher than those for cement mortars with 6 mm CF when the content of 6 mm CF is over 0.5%. Furthermore, both maximum increase rate [68% and 19%] are much higher than the sum of the increase rate of compressive strengths of cement mortars with 6 mm CF [37% and 1%] and cement mortar with NS [-3% and 7%] after 3 days and 28 days, respectively, when the content of 6 mm CF is 1.1%.

In addition, it can be found from Tables 7 and 9 that the development of compressive strength of cement mortars with NS or/and 3 mm/6 mm CF addition after 28 days of hardening is lower than that after 3 days. The compressive strength of mortars with 3 mm CF addition is higher than compressive strength of mortars with 6 mm CF addition. The compressive strength of hybrid NS and 3 mm CF mortars is lower than those of hybrid NS and 6 mm CF ones after 3 days of hardening, while the compressive strength of cement mortars with hybrid NS and 3 mm CF addition is higher than those of hybrid NS and 6 mm CF mortars at the curing age of 28 days.



Rys. 13. Oporność elektryczna zapraw z dodatkiem 3 mm włókien węglowych oraz zapraw z jednoczesnym dodatkiem nanokrzemionki i 3 mm włókien węglowych po 28 dniach hydratacji

Fig. 13. Electrical resistivity of 3 mm CF and hybrid NS and 3 mm CF cement mortars after 28 days of hardening



Rys. 14. Oporność elektryczna zapraw z dodatkiem 6 mm włókien węglowych oraz zapraw z jednoczesnym dodatkiem nanokrzemionki i 6 mm włókien węglowych po 28 dniach hydratacji

Fig. 14. Electrical resistivity of 6 mm CF and hybrid NS and 6 mm CF cement mortars after 28 days of hardening

Tablica 11 / Table 11

WZGLĘDNE ZMNIJSZENIE OPORNOŚCI ELEKTRYCZNEJ ZAPRAW PO 3 I 28 DNIACH HYDRATAcji

THE ELECTRICAL RESISTIVITY DECREASE RATE OF MORTARS AFTER 3 AND 28 DAYS OF HARDENING

Sample code Oznaczenie próbki	The electrical resistivity decrease rate of 3 mm CF cement mortars Względne zmniejszenie oporności elektrycznej zapraw cementowych z 3 mm włóknami węglowymi %		Sample code Oznaczenie próbki	The electrical resistivity decrease rate of 6 mm CF cement mortars Względne zmniejszenie oporności elektrycznej zapraw cementowych z 6 mm włóknami węglowymi %	
	3 d	28 d		3 d	28 d
F0S0	0	0	S1	-16.1	-9.6
3F1	3.9	28.5	6F1	17.9	43.16
3F2	22.5	44.6	6F2	43.6	56.0
3F3	48.3	68.5	6F3	70.2	77.9
3F4	60.2	77.5	6F4	84.3	86.4
3F1S1	7.7	11.9	6F1S1	13.6	31.8
3F2S1	32.3	39.8	6F2S1	44.5	68.3
3F3S1	50.8	67.5	6F3S1	64.6	82.6
3F4S1	57.3	70.8	6F4S1	82.5	89.2

(22). W rezultacie wzrasta zwartość matrycy, a przede wszystkim zmniejsza się porowatość strefy przejściowej matryca cementowa – kruszywo (24).

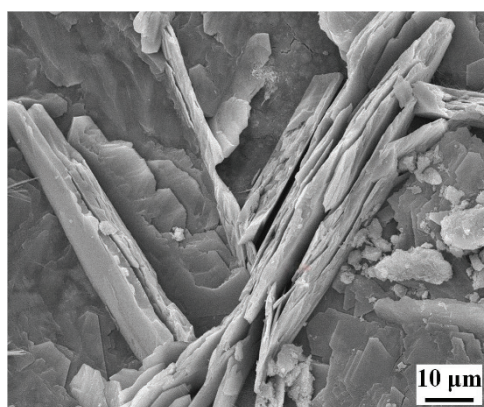
Dzięki możliwości przejmowania naprężeń przez włókna węglowe podczas ich wrywania lub pęknięcia pod obciążeniem, mogą one poprawiać właściwości mechaniczne zapraw z ich dodatkiem. Włókna węglowe mogą hamować rozwój mikropęknięć, zwiększając wytrzymałość zapraw cementowych, jak pokazano na rysunku 16. Mostkowanie pęknięć przez włókna węglowe ma również duży udział w zwiększeniu wytrzymałości zaprawy cementowej (23, 24).

Równoczesny dodatek nanokrzemionki i włókien węglowych do zaprawy cementowej daje korzyści nie tylko takie jak dla zapraw z jednym dodatkiem, ale również sprzyja ich równomiernemu rozproszeniu w matrycy cementowej. Z jednej strony, dzięki dużej

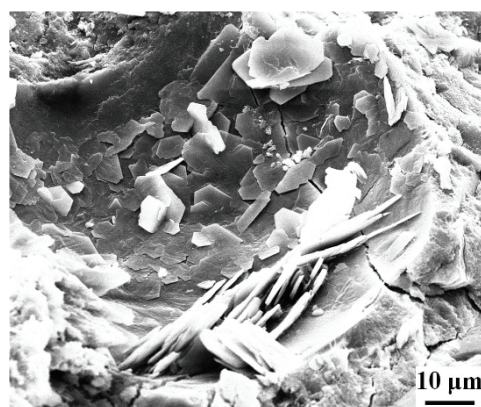
From Tables 8 and 10, the dispersion of compressive strength test results for cement mortars at the curing age of 3 days and 28 days are from 0.02 to 0.09 and 0.01 to 0.09, respectively. It can be indicated that the dispersion of CF in cement mortar is homogeneous and compressive strength of material in each group is relatively stable.

3.3. Electrical resistivity

Figs. 11 -14 show the electrical resistivity of plain cement mortar, 3 mm or 6 mm CF cement mortars, NS cement mortars, and hybrid NS and 3 mm/6 mm CF cement mortars after curing 3 days and 28 days. Table 11 shows the decrease rates in electrical resistivity of cement mortars at the curing age of 3 days and 28 days.



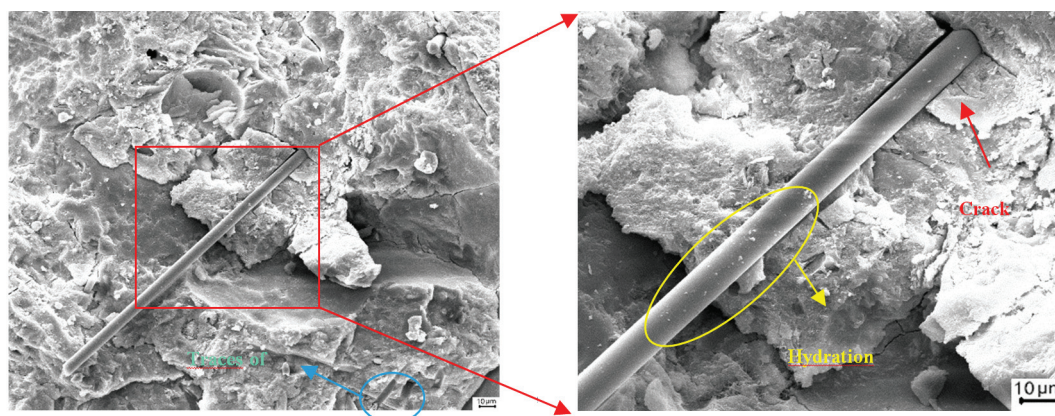
F0S0



6F4S1

Rys. 15. Mikrostruktura zaprawy referencyjnej oraz zaprawy zawierającej jednocześnie nanokrzemionkę i włókna węglowe

Fig. 15. Micro-structure of plain cement mortar and hybrid NS and CF filled cement mortars



Rys. 16. Mikrostruktura zaprawy 6F4S1

Fig. 16. Microstructure of the mortar 6F4S1

energii powierzchniowej nanokrzemionka może wspomagać także rozproszenie włókien węglowych. Z drugiej strony cząstki nanokrzemionki adsorbują się na powierzchni włókien węglowych, dzięki czemu wzrasta ich dyspersja. Jednocześnie nanokrzemionka wykazuje bardzo dużą reaktywność pucolanową, co może uszczelniać powierzchnie pomiędzy włóknami węglowymi a matrycą, jak to pokazano na rysunku 15.

3.5. Czynniki wpływające na przewodność elektryczną

Czynniki wpływające na oporność elektryczną zapraw cementowych z nanokrzemionką lub/i z włóknami węglowymi to głównie ilość i długość włókien węglowych, a także zwartość matrycy cementowej. Po pierwsze, wraz ze wzrostem zawartości włókien węglowych w zaprawie, średnia odległość między włóknami zmniejsza się, a włókna zachodzą na siebie. Dlatego w zaprawie cementowej łatwiej powstają ścieżki przewodzące. W wyniku tego oporność elektryczna zapraw cementowych zawierających włókna węglowe, lub zapraw zawierających równocześnie nanokrzemionkę i włókna węglowe, maleje wraz ze wzrostem zawartości włókien węglowych. Po drugie, długość włókien węglowych ma również wpływ na oporność elektryczną. Oporność elektryczna zapraw zawierających 6 mm włókna węglowe i zapraw zawierających równocześnie nanokrzemionkę oraz 6 mm włókna węglowe jest

As is shown in Figs. 11 and 12, whether the cement mortars are mixed with NS or not, the electrical resistivity after curing 3 days and 28 days decreased with the increase of CF content. With the same content of CF and curing period, the electrical resistivity of 6 mm CF mortars is lower than that of 3 mm CF mortars. The electrical resistivity of cement mortars with 3 mm/6 mm CF addition after curing 28 days are both higher than those after 3 days hardening. The electrical resistivity of hybrid NS and 3 mm/6 mm CF cement mortars has the same regular pattern when the content of CF or the curing period are increasing.

3.4. Strengthening causes

The strengthening causes of NS modified cement mortars mainly include pozzolanic activity, nucleation effect and pores filling effect. NS can react with calcium hydroxide due to its high pozzolanic activity with C-S-H formation. As a result, the content of calcium hydroxide is reduced. Furthermore, the nucleation action of NS particles can accelerate the hydration reaction (21, 22). Besides, unreacted NS particles are filling the pores and due pozzolanic reaction they are replaced by C-S-H (23). As a result, the matrix becomes denser, especially the interfacial transition zone is optimized (24).

mniejsza niż zapraw zawierających 3 mm włókna węglowe, lub zapraw zawierających równocześnie nanokrzemionkę i 3 mm włókna węglowe. Może to być spowodowane tym, że 6 mm włókna węglowe łatwiej tworzą ścieżki przewodzące w zaprawie cementowej niż 3 mm włókna węglowe (10). Po trzecie, oporność elektryczna zapraw modyfikowanych nanokrzemionką jest większa. Wynika to z większej zwartości matrycy cementowej. Ten sam czynnik odpowiada za zmianę oporności z czasem hydratacji.

Zaprawa cementowa zawierająca jednocześnie nanokrzemionkę i włókna węglowe to kombinacja zaprawy cementowej modyfikowanej włóknami węglowymi i zaprawy cementowej z dodatkiem nanokrzemionki. Z jednej strony, nanokrzemionka może zwiększać rozproszenie włókien węglowych (25) przez jej adsorpcję na powierzchni włókien, co zmniejsza opór elektryczny. Z drugiej strony nanokrzemionka może zwiększyć zwartość zaprawy cementowej, co może zwiększyć oporność elektryczną. Ostateczna oporność elektryczna zaprawy cementowej zawierającej równocześnie nanokrzemionkę i włókna węglowe jest wynikiem podwójnego działania nanokrzemionki. Dlatego też czasami oporność elektryczna zaprawy cementowej zawierającej równocześnie nanokrzemionkę i włókna węglowe jest mniejsza niż w przypadku zapraw cementowych zawierających wyłącznie włókna węglowe, a czasem większa niż w przypadku tych zapraw z samą nanokrzemionką.

4. Podsumowanie

Do zapraw cementowych dodano nanokrzemionkę oraz włókna węglowe o różnej długości. Zbadano wytrzymałość i oporność elektryczną kompozytów cementowych, a także ich mikrostrukturę oraz opisano mechanizm poprawiający wytrzymałość zapraw z nanokrzemionką lub/i włóknami węglowymi. Na podstawie uzyskanych wyników wyciągnięto następujące wnioski:

(1) Ogólnie, właściwości mechaniczne zapraw z dodatkiem 3 mm włókien węglowych były lepsze niż zapraw z 6 mm włóknami węglowymi. Właściwości mechaniczne zapraw z nanokrzemionką i jednoczesnym dodatkiem włókien węglowych były lepsze od właściwości zapraw zawierających tylko te dodatki. Jest to najprawdopodobniej spowodowane poprawą przez nanokrzemionkę mikrostruktury strefy przejściowej pomiędzy włóknami węglowymi a matrycą cementową. Dodatkowo rozmieszczenie włókien węglowych i nanokrzemionki może być również lepsze. Włókna węglowe mogą ułatwić rozproszenie nanokrzemionki ze względu na wzajemne przyciąganie tych dodatków.

(2) Oporność elektryczna zmniejsza się ze wzrostem zawartości włókien węglowych. Bez względu na zawartość nanokrzemionki, wielkość dodatku włókien węglowych oraz czas hydratacji, oporność elektryczna zapraw z dodatkiem 3 mm włókien węglowych była większa niż dla zapraw z dodatkiem 6 mm włókien węglowych. Ścieżki przewodzące tworzą się łatwiej przy większej ilości lub/i długości włókien węglowych. W dodatku oporność elektryczna zapraw zwiększa się wraz ze zwiększaniem czasu hydratacji. Co ciekawe, przy tej samej zawartości włókien węglowych

CF can improve the mechanical properties due to the taking over the stresses when it is pulled out or broken under loading. CF can restrain the development of microcracks to enhance the strength of cement mortars, as shown in Fig. 16. Meanwhile, crack bridging of CF also has great contribution to the strength of cement mortar (25, 26).

Addition of NS and CF simultaneously to cement mortar not only has the advantages over CF modified cement mortar and NS modified cement mortar, but also can promote the dispersion of each other. On one hand, NS can promote the dispersion of CF due to the high surface energy of NS. On the other hand, the surface of CF adsorbs NS, thus promoting the dispersion of NS and avoiding clumping. At the same time, NS has high pozzolanic activity, and can optimize the bond interface between CF and matrix as shown in Fig. 16.

3.5. Factors influencing electrical conductivity

The factors influencing electrical resistivity of NS or/and CF cement mortars mainly involves CF content and length as well as compactness of cement matrix. Firstly, as the CF content increase in the mortar, the average distance between CF becomes lower, and the number of lapping CF increases. Therefore, the conductive paths made by CF in cement mortar develops. As a result, the electrical resistivity of CF/ hybrid NS and CF cement mortars decrease with increasing CF content. Secondly, the length of CF also has an effect on the electrical resistivity. The electrical resistivity of 6 mm CF/ hybrid NS and 6 mm CF mortars is lower than that of 3 mm CF/ hybrid NS and 3 mm CF mortars, respectively. This may be caused by the fact, that 6 mm CF forms conductive paths in cement mortar more easily comparing to 3 mm CF (10). Thirdly, it is obvious that the resistivity of NS modified mortars is higher. This is due to more dense cement matrix. The same factor is responsible for changes in resistivity with curing time.

The hybrid NS and CF cement mortar combine the characters of CF modified cement mortars and NS modified cement mortars. On one hand, NS can promote the dispersion of CF (24) adsorbing on the surface of CF, what decrease the electrical resistivity. On the other hand, NS can increase the compactness of cement mortar, what can increase the electrical resistivity. The final electrical resistivity of hybrid NS/CF cement mortar is the result of double effect of NS. Therefore, sometimes the electrical resistivity of hybrid NS/CF cement mortars is lower than that of CF cement mortars and sometimes higher than of CF cement mortars.

4. Conclusions

Nano-silica carbon fibers of different lengths and contents were added into the cement mortar to manufacture cement mortar composites. The mechanical and electrical properties as well as microstructure, reinforcing mechanism of NS or/and CF mortars were explored. The following conclusions were drawn:

wych, ich długości oraz po tym samym czasie hydratacji, oporność elektryczna zaprawy cementowej zawierającej obok włókien węglowych także nanokrzemionkę jest podobna do oporności zaprawy tylko z dodatkiem włókien węglowych. Nanokrzemionka nie tylko poprawia równomierność rozproszenia włókien węglowych w matrycy cementowej, ale również zwiększa zwartość matrycy cementowej. Dlatego oporność elektryczna zapraw cementowych zawierających jednocześnie nanokrzemionkę i włókna węglowe wynika z tego podwójnego działania nanokrzemionki.

Podziękowania

Autorzy dziękują za dofinansowanie pracy Chińskiej Narodowej Fundacji Nauki (51428801) oraz Chińskiemu Ministerstwu Nauki i Technologii (2011BAK02B01).

Literatura / References:

1. J. Zhao, K. Li, H. Li, The influence of thermal gradient on pyrocarbon deposition in carbon/carbon composites during the CVI process, *Carbon*. **44**, 786-791 (2006).
2. B. Han, Y. Wang, S. Dong, Smart concretes and structures: A review, *J. Intel. Mat. Syst. Str.* **26**, 1303-1345 (2015).
3. B. Han, X. Yu, J. Ou, Self-sensing concrete in smart structures: Butterworth-Heinemann, Elsevier, Amsterdam 2014.
4. C. Wang, K. Li, H. Li, Effect of carbon fiber dispersion on the mechanical properties of carbon fiber-reinforced cement-based composites, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* **487**, 52-57 (2008).
5. S. G. Wu, H. Z. Dai, W. Wang, Effect of CFRC layers on the electrical properties and failure mode of RC beams strengthened with CFRC composites, *Smart. Mater. Struct.* **16**, 2056-2062 (2007).
6. S. B. Park, B. I. Lee, Y. S. Lim, Experimental study on the engineering properties of carbon fiber reinforced cement composites, *Cem. Concr. Res.* **21**, 589-600 (1991).
7. W. Wang, H. Z. Dai, S. G. Wu, Mechanical behavior and electrical property of CFRC-strengthened RC beams under fatigue and monotonic loading, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* **479**, 191-196 (2008).
8. W. Wang, S. G. Wu, H. Z. Dai, Fatigue behavior and life prediction of CFRC under cyclic flexural loading, *M. Mat. Sci. Eng. A-Struct.* **434**, 347-351 (2006).
9. H. A. Toutanji, T. El-Korchi, R. N. Katz, Strength and reliability of carbon-fiber-reinforced cement composites, *Cem. Concr. Compos.* **16**, 15-21 (1994).
10. M. Chiarello, R. Zinno, Electrical conductivity of self-monitoring CFRC, *Cem. Concr. Compos.* **27**, 463-469 (2005).
11. B. G. Han, L. Q. Zhang, S. Z. Zeng, S. F. Dong, X. Yu, R. W. Yang, J. P. Ou, Nano-core effect in nano-engineered cementitious composites, *Compos. Part. A: Appl. Sci. Manufac.* **95**, 100-109 (2017).
12. B. W. Jo, C. H. Kim, J. H. Lim, Investigations on the development of powder concrete with nano-SiO₂ particles, *Ksce. J. Civ. Eng.* **11**, 37-42 (2007).
13. B. G. Han, L. Q. Zhang, J. P. Ou, Smart and multifunctional concrete toward sustainable infrastructures: Springer, Berlin, 2017
14. E. Ghafari, H. Costa, E. Júlio, The effect of nanosilica addition on flowability, strength and transport properties of ultra high performance concrete, *Mater. Design.* **59**, 1-9 (2014).

(1) In general, the mechanical properties of 3 mm CF reinforced cement mortars were better than those of 6 mm CF reinforced cement mortars. The mechanical properties of hybrid cement mortars with NS and CF simultaneous addition are superior to properties of mortars containing CF or NS separately. This is probably due to the fact, that NS makes the matrix and the interface between CF and cement matrix denser. Additionally, the dispersion of CF and NS also can be improved. CF can help disperse NS due to mutual attraction.

(2) The electrical resistivity decrease with increasing CF content. The electrical resistivity of 3 mm CF cement mortars was higher than that of 6 mm CF cement mortars, no matter the presence of NS, fiber content and curing period. The conductive paths were more easily built with more or/and longer carbon fibers. In addition, electrical resistivity increases as the curing time increase, due to hydration of cement. Interestingly, the electrical resistivity of hybrid NS and CF cement mortar is similar with that of the cement mortar with CF addition at same CF content, length and curing age. NS not only can increase of CF dispersion but also increase the compactness of cement mortar. Therefore, the electrical resistivity of cement mortar with hybrid NS and CF addition is the result of the double effect of NS.

Acknowledgments

The authors express gratitude for financial support by the National Science Foundation of China (51578110), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities in China (DUT18GJ203).

15. J. Shih, T. Chang, T. Hsiao, Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* **424**, 266-274 (2006).
16. E. Horszczaruk, E. Mijowska, K. Cendrowski, P. Sikora, Influence of the new method of nanosilica addition on the mechanical properties of cement mortars, *Cement Wapno Beton*, **81**, 5, 308 (2014).
17. K. Sobolev, I. Flores, L. M. Torres, *Nanotechnology in Construction*, Springer, Berlin 2009.
18. A. Nazari, S. Riahi, The effects of SiO₂ nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete, *Compos. Part. B: Eng.* **42**, 570-578 (2011).
19. B. W. Jo, S. Chakraborty, K. H. Kim, Investigation on the effectiveness of chemically synthesized nano cement in controlling the physical and mechanical performances of concrete, *Constr. Build. Mater.* **70**, 1-8 (2014).
20. B. G. Han, S. W. Sun, S. Q. Ding, L. Q. Zhang, X. Yu, J. P. Ou, Review of nanocarbon-engineered multifunctional cementitious composites, *Compos. Part. A: Appl. Sci. Manufac.* **70**, 69-81 (2015).
21. B. Han, X. Guan, J. Ou, Electrode design, measuring method and data acquisition system of carbon fiber cement paste piezoresistive sensors, *Sensor. Actuat. A-Phys.* **135**, 360-369 (2007).
22. G. Land, D. Stephan, The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement, *J. Mater. Sci.* **47**, 1011-1017 (2012).
23. B. G. Han, Z. Li, L. Q. Zhang, S. Z. Zeng, X. Yu, B. Han, J. P. Ou, Reactive powder concrete reinforced with nano SiO₂-coated TiO₂, *Constr. Build. Mater.* **148**, 104-112 (2017).
24. K. L. Scrivener, A. Bentur, P. L. Pratt, *Adv. Cem. Res.*, **1**, 230 (1988).
25. B. G. Han, S. Q. Ding, X. Yu, Intrinsic self-sensing concrete and structures: a review, *Measurement* **59**, 110-128 (2015).
26. B. Han, X. Yu, J. Ou, *Multifunctional and smart carbon nanotube reinforced cement-based materials*, Nanotechnology in civil infrastructure, Springer, Berlin 2011.