

Wpływ stosunku wodno-cementowego na właściwości elektryczne wielofunkcyjnych kompozytów cementowych

Influence of water-cement ratio on electrical properties of smart cement composites

Maksymilian Frąć^{1,*}, Paulina Szoldra², Waldemar Pichór²

¹Department of Building Materials Technology, Faculty of Materials Science and Ceramics, AGH University of Krakow, al. Mickiewicza 30, 30-059 Krakow, Poland

²Faculty of Space Technologies, AGH University of Krakow, al. Mickiewicza 30, 30-059 Krakow, Poland

*Corresponding author: M. Frąć, e-mail: frac@agh.edu.pl

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących wpływu stosunku wodno-cementowego [w/c] na właściwości elektryczne kompozytów cementowych z grafitem ekspandowanym [EG]. Analizie poddano próbki zawierające od 2% do 6% EG, przy stosunkach w/c w zakresie od 0,40 do 0,60. Badania obejmowały pomiary rezystywności metodą czteropunktową, spektroskopię impedancyjną, a także ocenę właściwości termoelektrycznych i samonagrzewających kompozytów. Uzyskane wyniki wskazują, że zwiększenie stosunku w/c prowadzi do obniżenia przewodnictwa elektrycznego badanych kompozytów, niezależnie od zawartości dodatku EG. Analiza widm impedancyjnych wykazała, iż w rozpatrywanym zakresie w/c, próg perkolacji zostaje przekroczony w przypadku kompozytów zawierających powyżej 4% EG. Im wyższa zawartość EG tym przy wyższym w/c próg perkolacji jest przekroczony. Istotną obserwacją jest kształt widma Nyquista dla kompozytów znajdujących się w zakresie perkolacji — słabo wykształcone półokręgi. Im bliżej progu perkolacji znajduje się kompozyt, tym mniej wyraźnie wykształcony jest półokrąg. Taki charakterystyczny kształt widma umożliwia określenie zawartości dodatku przewodzącego w zakresie perkolacji. Dodatkowo, wyniki badań potwierdzają wpływ stosunku w/c na właściwości samonagrzewające analizowanych kompozytów cementowych. Natomiast w/c wydaje się nie wpływać na wartość współczynnika Seebecka powyżej progu perkolacji. Uzyskane rezultaty jednoznacznie wskazują na istotną rolę zarówno stosunku wodno-cementowego w kształtowaniu właściwości funkcjonalnych tych materiałów.

Słowa kluczowe: stosunek wodno-cementowy, smart, cement, przewodnictwo elektryczne

This study presents the results of research on the influence of the water-to-cement ratio [w/c] on the electrical properties of cement composites with expanded graphite [EG]. The analysis was conducted on samples containing 2 % to 6 % EG, with w/c ratios ranging from 0.40 to 0.60. The experimental program included four-point probe resistivity measurements, impedance spectroscopy, as well as evaluation of the thermoelectric and self-heating properties of the composites. The results indicate that increasing the w/c ratio leads to a reduction in the electrical conductivity of the studied composites, regardless of the EG content. Impedance spectra analysis showed that, within the investigated w/c range, the percolation threshold is exceeded in composites containing more than 4 % EG. The higher the EG content, percolation threshold is exceeded at higher w/c. An important observation is weakly formed semicircles in Nyquist plot for composites in the percolation zone. The closer conductivity of the composite is to the percolation threshold, the less distinct the semicircle. This characteristic spectrum shape allows for the determination of the conductive additive content in the percolation zone. Furthermore, the findings confirm that the w/c ratio significantly influences the self-heating properties of the investigated cement composites. In contrast, the w/c ratio does not appear to affect the magnitude of the Seebeck coefficient above the percolation threshold. The obtained results clearly indicate the significant role of water-to-cement ratio in shaping the functional properties of these materials.

Keywords: water-cement ratio, smart composites, electrical properties, cement,

1. Wprowadzenie

Kompozyty cementowe, takie jak beton i zaprawy, stanowią jeden z najpowszechniej stosowanych materiałów, dzięki ich szerokiemu zakresowi właściwości mechanicznych, cieplnych oraz dostępności surowców. W ostatnich latach obserwuje się rosnące zainteresowanie modyfikacją tych materiałów w celu nadania im cech wielofunkcyjności – umożliwiających pełnienie funkcji wykraczających poza typowe właściwości. Wielofunkcyjne [ang. smart] kompozyty cementowe mogą być wykorzystywane m.in. jako elementy systemów odładzania nawierzchni (1–3), ogrzewania podłogowego (4, 5), czujniki monitorujące stan naprężeń oraz wykrywające uszkodzenia konstrukcji (6, 7), a także do ważenia pojazdów czy monitorowania zajętości miejsc parkingowych (8, 9). Kompozyty te mogą również pełnić funkcję sensorów temperatury (10, 11). Rosnące zainteresowanie tymi rozwiązaniami wynika z możliwości eliminacji konieczności stosowania zewnętrznych czujników, co w znacznym stopniu upraszcza projektowanie systemów, obniża koszty oraz zwiększa ich niezawodność.

Aby jednak kompozyty cementowe mogły pełnić takie funkcje, muszą posiadać odpowiedni poziom przewodności elektrycznej. W tym celu do matrycy cementowej wprowadza się materiały przewodzące, takie jak włókna węglowe, nanorurki węglowe, włókna stalowe czy dodatki na bazie grafitu (1–13). Zastosowanie tych materiałów umożliwia uzyskanie kompozytów, których rezystywność zmienia się w sposób powtarzalny w odpowiedzi na czynniki takie jak naprężenia mechaniczne, temperatura czy obecność mikropęknięć. Dodatki przewodzące nadają kompozytom także właściwości samonagrzewające [efekt Joule'a] oraz termoelektryczne [efekt Seebecka].

Dotychczasowe badania wykazały, że kompozyty cementowe z dodatkami przewodzącymi wykazują bardzo dobre właściwości funkcjonalne (1–13). Jednak ich właściwości elektryczne mogą ulegać zmianom w zależności od wielu czynników, m.in. zawilgocenia matrycy cementowej (14–16). Ponieważ przewodność matrycy zmienia się istotnie w zależności od zawartości wody: sucha matryca działa jak izolator o rezystywności rzędu $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$, podczas gdy mokra – jak elektrolit o rezystywności rzędu $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ (17, 18). Wynika to z faktu, iż matrycę cementową można traktować jako materiał dwufazowy – złożony z porów [głównie kapilarnych] oraz fazy stałej [żel C-S-H, wodorotlenek wapnia, fazy glinianowe] o ograniczonej przewodności (19). W stanie mokrym dominującym mechanizmem przewodnictwa jest transport jonowy przez wodę porową np. jony Ca^{2+} , OH^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , natomiast w stanie suchym – przewodzenie przez fazę stałą.

Kolejnym istotnym czynnikiem wpływającym na właściwości elektryczne kompozytów cementowych jest proces hydratacji cementu (20–22), który prowadzi do zmian w mikrostrukturze matrycy, w szczególności do zmniejszenia porowatości (18, 19, 23). W tym kontekście szczególną rolę odgrywa stosunek wodno-cementowy $[w/c]$, który w technologii betonu i zapraw powinien być możliwie niski – nadmiar wody zwiększa porowatość, obniżając tym samym właściwości mechaniczne materiału (24, 25).

1. Introduction

Cement composites, including concrete and mortars, are among the most widely utilized construction materials globally, owing to their advantageous mechanical and thermal properties and the widespread availability of raw materials. In recent years, research interest has increasingly focused on modifying these materials to endow them with smart characteristics that extend their utility beyond traditional structural applications. Unlike conventional construction materials, smart cement composites can serve in roles such surface de-icing (1–3), underfloor heating (4, 5), stress monitoring and damage detection in structures (6, 7), vehicle weighing, and parking occupancy sensing (8, 9). This increasing range of applications stems from the potential to eliminate external sensors, thereby simplifying system design, reducing costs, and improving reliability.

The realization of such functionalities fundamentally depends on the imparting of sufficient electrical conductivity to the cement matrix. This is typically achieved by incorporating conductive fillers such as carbon fibers, carbon nanotubes, steel fibers, or graphite-based materials (1–13). These modifications enable the development of composites whose resistivity changes reproducibly in response to mechanical stress, temperature variations, or the presence of cracks. Furthermore, these conductive additives impart self-heating properties [Joule effect] and thermoelectric behavior [Seebeck effect] to the composites.

Numerous studies have demonstrated that cement composites containing conductive additives exhibit promising functional properties (1–13). However, their electrical performance is highly sensitive to several parameters, particularly the moisture content of the cement matrix (14–16). The electrical conductivity of the matrix is strongly moisture-dependent: in the dry state, the cement matrix acts as an electrical insulator, with resistivity on the order of $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$, whereas in the moist state, it behaves as an electrolyte, with resistivity typically around $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ (17, 18). This behavior is attributed to the dual-phase nature of cement paste, comprising pores, primarily capillary pores, and a solid phases [C-S-H gel, portlandite, aluminate phases] with limited conductivity (19). In moist conditions, charge transport occurs predominantly through ionic conduction via ions, e.g., Ca^{2+} , OH^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ dissolved in the pore solution, whereas in dry conditions, conduction is restricted to the solid phase.

Another critical factor influencing the electrical properties of conductive cement composites is the hydration process (20–22), which alters the microstructure of the matrix by reducing porosity (18, 19, 23). In this context, the water-to-cement $[w/c]$ ratio is of particular significance. Lower w/c ratios are generally preferred in cement technology, as excessive water increases porosity and compromises mechanical performance (24, 25). For dried composites, a higher w/c ratio typically leads to increased electrical resistivity because of greater porosity and reduced connectivity among conductive pathways. In contrast, in moist composites,

W przypadku wysuszonych kompozytów wyższy w/c prowadzi do wzrostu rezystywności, natomiast w kompozytach zawilgoconych notuje się odwrotną zależność, co wynika z obecności większej liczby jonów w materiale o dużej porowatości.

Znaczenie stosunku w/c jest szczególnie istotne w kompozytach z dodatkami przewodzącymi, ponieważ ich wprowadzanie do matrycy wymaga zazwyczaj zwiększenia ilości wody zarobowej w celu zachowania odpowiedniej urabialności mieszanki (26–28). Wzrost ten może wynikać zarówno z absorpcji wody na powierzchni cząstek dodatku, jak i jej uwięzienia w zaglomerowanych cząstkach dodatku (27). Ponadto, wyższy w/c wpływa negatywnie na dyspersję dodatków przewodzących (26, 27). Jest to szczególnie istotne w kontekście nowoczesnych technologii, takich jak druk 3D elementów cementowych, które wymagają ściśle określonych właściwości reologicznych (29).

Dotychczasowe badania nie dają jednoznacznej odpowiedzi na temat wpływu stosunku w/c na właściwości elektryczne przewodzących kompozytów cementowych. Wyniki badań są często niespójne i nie uwzględniają informacji dotyczących zawilgocenia próbek. Przykładowo, praca (30) wykazała istotny wzrost rezystywności kompozytów z nanorurkami węglowymi wraz ze wzrostem w/c z 0,3 do 0,4. Natomiast dla kompozytów z włóknami i nanorurkami węglowymi poziom rezystywności nie zmienia się istotnie (30). Z kolei w badaniu (31) zaobserwowano spadek rezystywności mokrych kompozytów z włóknami węglowymi przy zwiększającym się w/c . Praca (32) wykazała, że przy jednoczesnym zastosowaniu włókien i nanorurek węglowych wpływ w/c jest marginalny ze względu na utworzenie ciągłej sieci przewodzącej.

Celem niniejszej pracy było przeprowadzenie szczegółowych badań wpływu stosunku w/c na właściwości elektryczne kompozytów cementowych z uwzględnieniem różnych zawartości dodatku przewodzącego. Ma to istotne znaczenie, ponieważ wcześniejsze badania wskazują, że przy różnych poziomach dodatku dominują odmienne mechanizmy przewodzenia (16, 33–36). Powyżej progu perkolacji, gdy w matrycy tworzy się ciągła sieć przewodząca, dominuje przewodnictwo elektronowe. Przy bardzo niskiej zawartości dodatku przewodzącego przeważa mechanizm przewodnictwa jonowego, typowy dla klasycznych kompozytów. W zakresie pośrednich zawartości dodatku [zakres perkolacji] obserwuje się przewodnictwo za pośrednictwem zjawiska tunelowego – skokowego transportu ładunku pomiędzy blisko położonymi cząstkami przewodzącymi (37). W wielu aplikacjach praktycznych wymagane jest przekroczenie progu perkolacji, jednak dla zastosowań takich jak monitorowanie naprężeń czy ważenie pojazdów, optymalne właściwości uzyskuje się w zakresie perkolacji, gdzie przewodność materiału jest szczególnie czuła na zmiany w mikrostrukturze matrycy cementowej.

W niniejszej pracy, oprócz tradycyjnych pomiarów rezystywności, zastosowano również spektroskopię impedancyjną [IS] do analizy wpływu w/c . Jak wykazały wcześniejsze prace (16, 36, 38–40), IS umożliwia zaawansowane badania właściwości elektrycznych kompozytów z dodatkami przewodzącymi. W pracy zbadano również wpływ w/c na właściwości termoelektryczne oraz właści-

higher w/c ratios may decrease the resistivity because of increased ionic conductivity from more extensive pore networks.

The w/c ratio is especially critical in composites with conductive additives, as higher additive loadings often require a higher water content to maintain acceptable workability (26–28). This necessity arises from water adsorption on the high surface area of the additive particles and the entrapment of water within agglomerates (27). Additionally, a higher w/c ratio can negatively affect the dispersion of conductive additives (26, 27). It is particularly relevant in advanced manufacturing technologies such as 3D printing of cementitious elements, where strict control of rheological properties is required (29).

Despite the significant influence of the w/c ratio, the existing literature does not provide a comprehensive or consistent understanding of its effect on the electrical properties of cement composites with conductive additives. Many studies report conflicting results, often neglecting to consider the moisture state of the samples or conductive additive content. For example, study (30) showed a significant increase in resistivity in composites with carbon nanotubes when the w/c ratio increased from 0.3 to 0.4. In contrast, changes in resistivity for composites containing fibers and nanotubes is negligible (30). Another study (31) found that the resistivity of wet composites with carbon fibers decreased with increasing w/c ratio. The study (32) observed that in the presence of carbon fibers and nanotubes, the w/c ratio had little impact, due to the formation of a continuous conductive network.

Given these knowledge gaps, the present study aims to provide a comprehensive analysis of the influence of the w/c ratio on the electrical properties of cement composites with varying contents of conductive additives. This is particularly important, as previous research suggests that different conduction mechanisms dominate depending on additive concentration (16, 33–36). Above the percolation threshold, where a continuous conductive network forms, electronic conduction dominates. At very low additive contents, ionic conduction, typical of traditional composites, is dominant. In the intermediate range [the percolation zone] charge transport occurs primarily through tunneling effect between closely spaced conductive particles (37). In many practical applications, exceeding the percolation threshold is essential. However, for specific uses such as stress monitoring or vehicle weighing, optimal performance is achieved within the percolation zone, where the material's electrical properties are particularly sensitive to changes in the cement matrix.

In this study, in addition to conventional resistivity measurements, impedance spectroscopy was used to investigate the effects of the w/c ratio, allowing for a more comprehensive evaluation of the electrical properties of composites containing conductive additives (16, 36, 38–40). Additionally, this study investigated the effect of the water - cement ratio on the thermoelectric and self-heating properties of the composites at various concentrations of the conductive additive. Expanded graphite [EG] was used as conductive additive, which, as demonstrated in previous studies, exhibits significant practical potential (11, 41, 42).

wości samonagrzewającego kompozytów przy różnych zawartościach dodatku przewodzącego. Jako dodatek przewodzący wykorzystano grafit ekspandowany [EG], który – jak wykazano w poprzednich pracach – ma duży potencjał praktyczny [11,41,42).

2. Doświadczenia

2.1. Materiały

Badania przeprowadzono na próbkach zaczynu cementowego modyfikowanych grafitem ekspandowanym [EG], uzyskiwanym poprzez napromieniowanie grafitu interkalowanego EG290 [Sinograft] w laboratoryjnej kuchence mikrofalowej. Otrzymany materiał charakteryzował się rezystywnością $0,02 \Omega \cdot \text{cm}$, gęstością pozorną $4,0 \text{ kg/m}^3$ oraz porowatością na poziomie 82%. Rozmiar ziaren grafitu wahał się od 1 do 2 mm przy średnicy około 0,2 mm. We wszystkich kompozytach jako spoiwo zastosowano cement portlandzki typu 42.5R.

2.2. Przygotowanie zaczynów cementowych

Grafit ekspandowany dodawano do zaczynu cementowego w ilościach 2%, 3%, 4%, 5% i 6% masy cementu. Ilość dodatku została dobrana tak aby reprezentować każdy z trzech zakresów zawartości: powyżej progu perkolacji, w zakresie perkolacji oraz znacznie poniżej progu perkolacji. Przed dodaniem wody, grafit i cement były mieszane na sucho przez 10 minut w celu zapewnienia dobrej homogenizacji. Następnie próbki przygotowywano zgodnie z normą PN-EN 196-1:2006. Wodę wprowadzano w ilości zapewniającej uzyskanie stosunku wodno-cementowego: 0,40; 0,45; 0,50; 0,55; 0,60.

Do badań rezystywności, efektu samonagrzewania, efektu Seebecka oraz podstawowych właściwości przygotowano belki o wymiarach $15 \times 15 \times 75 \text{ mm}$. Próbkę o wymiarach $15 \times 75 \times 75 \text{ mm}$ wykorzystywano do pomiarów współczynnika przewodzenia ciepła. Próbkę o średnicy 30 mm i grubości 15 mm stosowano do pomiarów impedancji. Wszystkie próbki przechowywano przez 28 dni w warunkach wilgotności $95 \pm 5\%$ oraz temperatury $22 \pm 1^\circ \text{C}$. Przed pomiarami, próbki zostały wysuszone do stałej masy.

2.3. Metody badań

Pomiary rezystancji elektrycznej przeprowadzono metodą czteropunktową prądu stałego. Elektrody prądowe były podłączone do folii miedzianych umieszczonych na obu końcach próbki, natomiast napięcie mierzono za pomocą przewodów miedzianych owiniętych wokół próbki. W punktach kontaktu zastosowano srebrną pastę przewodzącą w celu minimalizacji rezystancji kontaktowej. Do zasilania prądowego użyto zasilacza KORAD KD3305P DC, natomiast napięcie rejestrowano przy użyciu multimetru Escort 3145A. Dla każdej serii kompozytów wykonano cztery pomiary. Rezystywność elektryczną ρ obliczano ze wzoru:

$$\rho = R \cdot A/l, \Omega \cdot \text{cm} \quad [1]$$

gdzie R – rezystancja, A – powierzchnia przekroju, l – długość.

2. Experimental

2.1. Materials

Cement paste samples were prepared with the addition of expanded graphite as the conductive phase. The EG was obtained by subjecting intercalated graphite EG290 [Sinograft] to microwave irradiation in a laboratory oven. The expanded graphite obtained exhibited a low electrical resistivity of $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$, a high porosity of 82 %, and a bulk density of 4.0 kg/m^3 . The graphite flakes were characterized by lengths between 1 and 2 mm and an average diameter of 0.2 mm. All composite mixtures were produced using Portland cement type 42.5R.

2.2. Preparation of cement pastes

Expanded graphite was added at concentrations of 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, and 6 % by cement mass. These concentrations were selected to encompass zones below, near, and above the percolation threshold. Prior to water addition, the expanded graphite and cement were dry-mixed for 10 minutes to ensure uniform distribution. The pastes were then prepared according to PN-EN 196-1:2006. Water was then added to achieve w/c ratios of 0.40, 0.45, 0.50, 0.55, and 0.60.

For resistance, self-heating effect, Seebeck effect and basic properties tests, beams of dimensions $15 \times 15 \times 75 \text{ mm}$ were prepared. Samples of dimensions $15 \times 75 \times 75 \text{ mm}$ were used to measure the thermal conductivity coefficient. Samples of diameter 30 mm and thickness 15 mm were used for impedance measurements. The samples were kept for 28 days at humidity $95 \pm 5\%$ and temperature $22 \pm 1^\circ \text{C}$. Before measurements, the samples were dried to constant mass.

2.3. Experimental method and equipment

Electrical resistance measurements were performed using a four-probe DC technique. Current electrodes were connected to copper foils attached at each end of the sample, while voltage was measured using copper wires wrapped around the sample. Silver conductive paste was applied at the contact points to minimize interfacial resistance. A KORAD KD3305P DC power supply provided the current, and voltage was recorded using an Escort 3145A multimeter. Four measurements were taken for each series of composites. Electrical resistivity was calculated with the formula [1]:

$$\rho = R \cdot A/l, \Omega \cdot \text{cm} \quad [1]$$

where R – resistance, A – cross-sectional area, l – length.

Impedance spectroscopy was carried out using the HP 4192A LF impedance analyzer across a frequency range of 5 Hz to 13 MHz, applying a 100 mV signal. Four specimens were tested per EG concentration and w/c ratio. Data were processed using WinFIT software [Novocontrol Technologies]. The results of the impedance measurement are presented in the form of Nyquist plots, $Z'' = f(Z')$, where Z' and Z'' denote the real and imaginary compo-

Pomiary metodą spektroskopii impedancyjnej wykonano za pomocą analizatora impedancji HP 4192A LF w zakresie częstotliwości od 5 Hz do 13 MHz, stosując sygnał o napięciu 100 mV. Dla każdej serii kompozytów zbadano cztery próbki. Uzyskane dane opracowywano przy użyciu oprogramowania WinFIT [Novocontrol Technologies]. Wyniki pomiarów impedancji zaprezentowano na wykresie Nyquista $Z'' = f(Z')$, gdzie Z' i Z'' oznaczają odpowiednio rzeczywistą i urojoną składową impedancji. Na podstawie wykresów Nyquista zaproponowano zastępcze układy elektryczne.

Przewodność cieplną określano metodą niestacjonarną z użyciem urządzenia ISOMET 2104 [Applied Precision]. Pomiary prowadzono w dwóch różnych miejscach na powierzchni każdej próbki w celu zapewnienia powtarzalności i dokładności wyników. Dla każdej serii kompozytów zbadano trzy próbki.

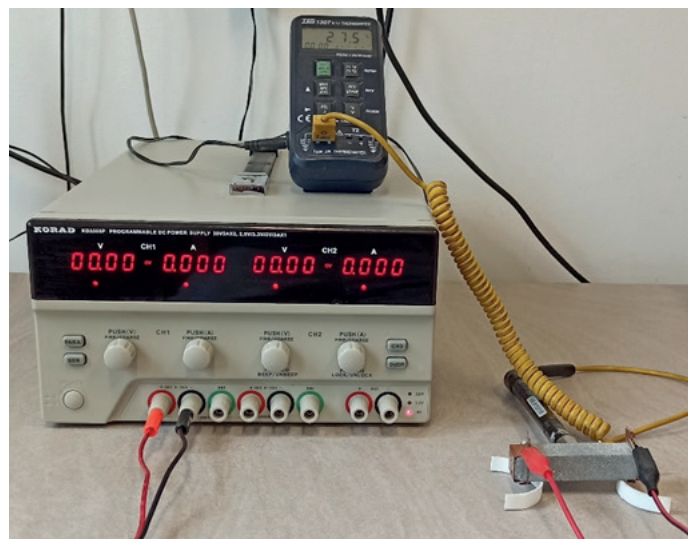
W testach właściwości samonagrzewających rejestrowano zmiany temperatury na powierzchni każdej próbki przy przyłożonym napięciu. Układ pomiarowy, przedstawiony na rys. 1, obejmował zasilacz napięcia stałego [KORAD KD3305P] połączony z elektrodami z folii miedzianej umieszczonymi na końcach próbki, przy czym ponownie zastosowano pastę srebrną w celu zapewnienia dobrego kontaktu. Termopara powierzchniowa umieszczona w centralnej części górnej powierzchni próbki przekazywała dane temperaturowe do rejestratora.

Na podstawie tych pomiarów obliczano zarówno gęstość mocy [W/m^2], jak i szybkość nagrzewania [$^{\circ}C/min$]. Gęstość mocy wyznaczano według wzoru:

$$P_A = P/A, W/m^2 \quad [2]$$

gdzie, P – moc generowana przez kompozyt, A – powierzchnia próbki [$4.65 \cdot 10^{-3} m^2$].

Właściwości termoelektryczne kompozytów cementowych zawierających grafit ekspandowany badano przy użyciu dedykowanego stanowiska [rys. 2]. Próbkę umieszczano pomiędzy dwoma płytami utrzymywanymi w różnych temperaturach. Cienkie blaszki miedziane pełniły funkcję kontaktów elektrycznych, mocowanych na obu końcach próbki. Różnice temperatur stosowane podczas badania wynosiły $10^{\circ}C$, $25^{\circ}C$ i $40^{\circ}C$ względem temperatury odniesienia $20^{\circ}C$.



Rys. 1. Zdjęcie stanowiska do badań właściwości samonagrzewających

Fig. 1. Experimental setup for self-heating tests

nents of the impedance, respectively. On the basis of the Nyquist plots, equivalent electrical circuits were proposed.

Thermal conductivity was determined via the transient method using the ISOMET 2104 analyzer [Applied Precision]. Measurements were taken at two distinct locations on the surface of each sample to ensure precision and consistency. Three samples were tested for each series of composites.

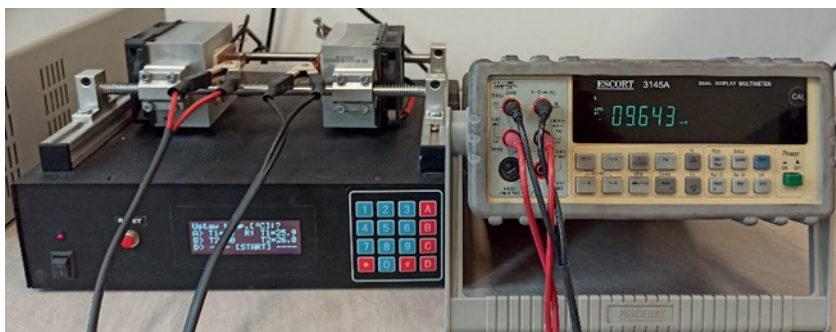
In the self-heating tests, temperature changes on the surface of each sample under applied voltage were recorded to evaluate thermal energy generation. The setup, illustrated in Fig. 1, included a DC voltage supply [KORAD KD3305P] connected to copper foil electrodes at the ends of the sample, with silver paste again used to ensure effective contact. A surface thermocouple affixed at the center of the top surface transmitted temperature data to a data logger.

From these measurements, both surface power per area [W/m^2] and the heating rate [$^{\circ}C/min$] were calculated. Power per unit area was obtained using equation [2]:

$$P_A = P/A, W/m^2 \quad [2]$$

where, P – power generated by the composite, A – area of all entire surface of the sample [$4.65 \cdot 10^{-3} m^2$].

The thermoelectric behavior of cement composites containing expanded graphite was investigated using a dedicated testing apparatus. The specimen was positioned between two plates maintained at different temperatures [Fig. 2]. Thin copper sheets served as electrical contacts, affixed to both ends of the sample. The temperature differentials applied during the tests were $10^{\circ}C$, $25^{\circ}C$ and $40^{\circ}C$, relative to a reference temperature of $20^{\circ}C$.



Rys. 2. Zdjęcie stanowiska do pomiaru właściwości termoelektrycznych.

Fig. 2. Photo of experimental setup for of thermoelectric properties measurement.

Współczynnik Seebecka wyznaczano zgodnie ze wzorem [3], jako średnią z wartości uzyskanych dla różnych gradientów temperaturowych.

$$S = \Delta V / \Delta T, \text{ V/K} \quad [3]$$

gdzie, ΔV – napięcie termoelektryczne, ΔT – gradient temperatury.

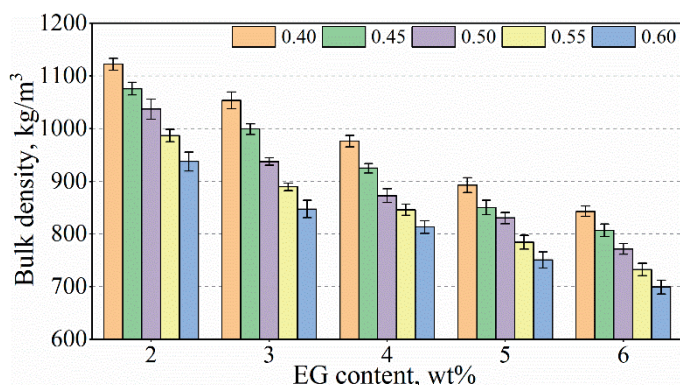
3. Wyniki

3.1. Podstawowe właściwości

Na rys. 3 przedstawiono wpływ stosunku wodno-cementowego na gęstość objętościową cementowych kompozytów z różną zawartością grafitu ekspandowanego. Dla każdej zawartości EG obserwuje się wyraźną zależność gęstości od w/c – próbki z wyższym stosunkiem w/c posiadały niższą gęstość objętościową. Wynika to z większej ilości wody w mieszance, która po procesach hydratacji i suszenia pozostawia więcej wolnych przestrzeni, skutkując wzrostem porowatości. Jednocześnie, wzrost zawartości EG powoduje systematyczny spadek gęstości objętościowej, co jest bezpośrednią konsekwencją bardzo małej gęstości tego dodatku [$\sim 4 \text{ kg/m}^3$] oraz jego wpływu na mikrostrukturę kompozytu.

Podobną tendencję obserwuje się w przypadku nasiąkliwości kompozytów [rys. 4]. Wraz ze wzrostem stosunku w/c we wszystkich seriach rośnie nasiąkliwość próbek – np. dla EG = 4% wartości zwiększają się od około 24,2% [$w/c = 0,40$] do 34,9% [$w/c = 0,60$]. Wyższa zawartość wody zarobowej prowadzi do powstania większej ilości porów kapilarnych, a wyższy udział EG dodatkowo intensyfikuje ten efekt ze względu na swoją własną porowatość i modyfikację mikrostruktury matrycy cementowej.

Stosunek w/c wpływa także istotnie na współczynnik przewodzenia ciepła [rys. 5]. Wyższy w/c prowadzi do zwiększenia porowatości i, w konsekwencji, zmniejszenia przewodnictwa cieplnego, co wynika z większego udziału powietrza w mikrostrukturze. Dla przykładu, dla EG = 4% zwiększenie w/c z 0,40 do 0,60 skutkuje obniżeniem współczynnika przewodzenia ciepła z 1,55 W/(m·K) do 0,93 W/(m·K). Jednocześnie, wzrost zawartości EG powoduje systematyczny wzrost przewodnictwa cieplnego kompozytu, co jest rezultatem dużej przewodności cieplnej samego grafitu ekspandowanego.



Rys. 3. Zależność gęstości objętościowej kompozytu od stosunku w/c dla różnych zawartości EG.

Fig. 3. Effect of w/c on bulk density of composites with different EG content.

The Seebeck coefficient S was determined according to equation [3], calculated as the average of values obtained across the different thermal gradients.

$$S = \Delta V / \Delta T, \text{ V/K} \quad [3]$$

gdzie, ΔV – thermoelectric voltage, ΔT – temperature gradient.

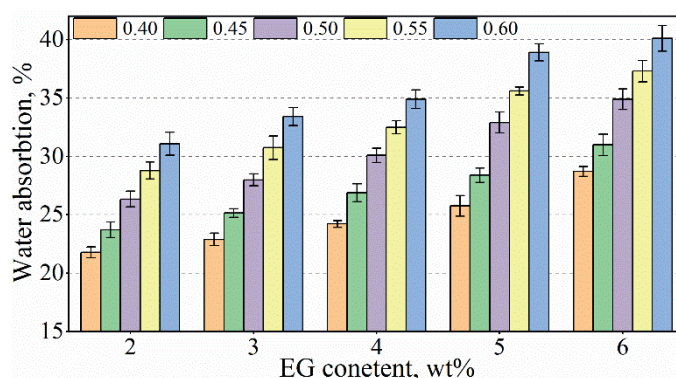
3. Results

3.1. Basic properties

Fig. 3 presents the influence of the water - cement ratio on the bulk density of cement composites with varying concentrations of expanded graphite. For all levels of EG content, a pronounced relationship between bulk density and w/c ratio is observed: samples prepared with higher w/c ratios exhibit reduced bulk density. This phenomenon can be attributed to the increase in water content in the mix, which, after hydration and subsequent drying, results in a higher volume of voids and consequently in elevated porosity. In addition, increasing the EG content systematically reduces the bulk density of the composites, which is a direct consequence of both the exceptionally low intrinsic density of EG [$\sim 4 \text{ kg/m}^3$] and its impact on the microstructure of the composite.

A similar trend is evident in the water absorption behavior of the composites [Fig. 4]. As the w/c ratio increases, all composite series exhibit higher water absorption. For instance, in the case of 4 % EG, water absorption rises from approximately 24.2 % [$w/c = 0.40$] to 34.9 % [$w/c = 0.60$]. This is due to the increased formation of capillary pores at higher water contents, while greater EG additions further intensify this effect as a result of both the inherent porosity of EG and its influence on the cement matrix microstructure.

The w/c ratio also significantly influences the thermal conductivity coefficient [Fig. 5]. Higher w/c ratios result in increased porosity and, consequently, decreased thermal conductivity, which is attributable to a greater proportion of air within the microstructure. For example, for EG = 4 %, increasing the w/c ratio from 0.40 to 0.60 reduces the thermal conductivity coefficient from 1.55 W/(m·K) to 0.93 W/(m·K). Conversely, a higher EG content systematically



Rys. 4. Zależność nasiąkliwości kompozytu od stosunku w/c dla różnych zawartości EG.

Fig. 4. Effect of w/c on water absorption of composites with different EG content.

Im wyższa wartość przewodności cieplnej tym większa efektywność kompozytów jako rezystancyjne elementy grzejne, zwiększając ich szybkość nagrzewania i efektywność energetyczną.

3.2. Wpływ stosunku w/c na przewodnictwo elektryczne

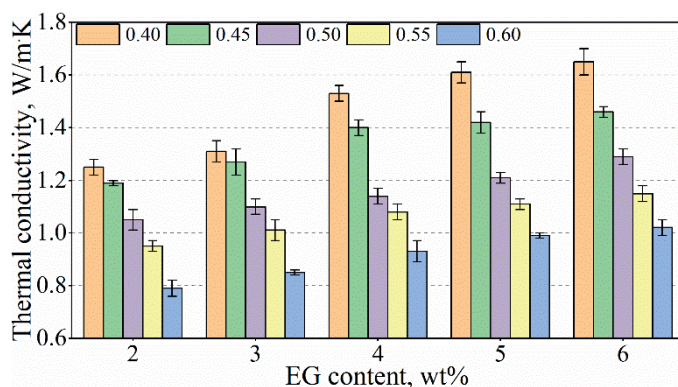
Na rys. 6 przedstawiono wpływ stosunku w/c na rezystywność cementowych kompozytów z różną zawartością EG. Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują, że wzrost w/c prowadzi do zwiększenia rezystywności elektrycznej w całym zakresie badanych zawartości EG. Przykładowo, dla EG = 2% rezystywność wzrasta z $3,4 \cdot 10^7$ do $5,7 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ przy wzroście w/c z 0,4 do 0,6. Analogiczne tendencje zaobserwowano dla wyższych zawartości EG. Dla przykładu, dla EG = 6%, rezystywność spada z 1,4 do $5,5 \Omega \cdot \text{cm}$, odpowiednio dla w/c = 0.4 i 0.6. Wynika to z faktu, że wyższe w/c powoduje powstanie bardziej porowatej mikrostruktury, w której ziarna EG są bardziej rozproszone. Z kolei przy niższym w/c mikrostruktura kompozytu staje się bardziej zwarta, a ziarna EG utrzymują ze sobą lepszy kontakt elektryczny.

Dla wszystkich stosunków w/c, zależność rezystywności od ilości dodatku EG jest typowa dla przewodzących kompozytów cementowych – zwiększenie zawartości dodatku skutkuje istotnym spadkiem rezystywności. Wyróżnić można trzy charakterystyczne obszary: poniżej progu perkolacji, w zakres perkolacji oraz powyżej progu perkolacji.

Zgodnie z wcześniejszymi pracami (16, 36), na podstawie analizy spektroskopii impedancyjnej [IS] można precyzyjnie wyznaczyć próg perkolacji. W niniejszej pracy IS zastosowano do określenia tego progu dla różnych w/c oraz do analizy zmian widm impedancyjnych [wykresów Nyquista] w funkcji ilości wody zarobowej.

Na rys. 7 przedstawiono widma impedancyjne kompozytów zawierających 2% grafitu ekspandowanego. Dla tych kompozytów widma impedancyjne pozostają niezmiennie i przyjmują kształt niewykształconego półokręgu dla wszystkich stosunków w/c. Tego rodzaju charakterystyka, składająca się z półokręgu obserwowanego przy wysokich częstotliwościach oraz łuku pojawiającego się przy niskich częstotliwościach, jest typowa dla kompozytów pozbawionych dodatków przewodzących lub zawierających dodatek przewodzący w ilości znacznie poniżej progu perkolacji, gdzie odległość między cząstkami jest znacząca (16,36,41). Powszechnie przyjmuje się, że półokrąg obserwowany przy wysokich częstotliwościach odpowiada procesom zachodzącym wewnątrz kompozytu, podczas gdy łuk przy niskich częstotliwościach związany jest z procesami elektrodowymi (17,40,44). W niniejszych badaniach łuk przy niskich częstotliwościach nie został zarejestrowany z powodu ograniczonego zakresu częstotliwości pomiaru [5 Hz – 13 MHz]. Jak wskazano w literaturze, łuk związany z procesami elektrodowymi występuje poniżej 1 Hz (36).

Dla wszystkich badanych stosunków wodno-cementowych kompozytów z 2% EG można dopasować zastępczy obwód elektryczny składający się z dwóch pętli połączonych szeregowo [rys. 7]. Pierwsza pętla, związana z procesami zachodzącymi w objętości kompozytu, obejmuje równoległe połączone rezystor R_1 [repre-



Rys. 5. Wpływ stosunku w/c na współczynnik przewodzenia ciepła kompozytów z różnym udziałem grafitu ekspandowanego.

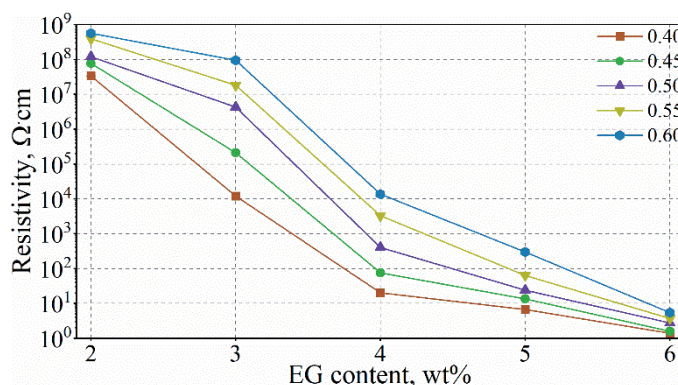
Fig. 5. Effect of w/c on thermal conductivity of composites with different EG content.

enhances the thermal conductivity of the composites, reflecting the intrinsically high thermal conductivity of expanded graphite. Improved thermal conductivity increases the effectiveness of these composites as resistive heating elements, enabling faster heating rates and greater energy efficiency.

3.2. Effect of w/c on electrical conductivity

Fig. 6 presents the effect of the water-to-cement ratio on the electrical resistivity of cement composites with varying amounts of expanded graphite. The results clearly indicate that increasing the w/c ratio leads to higher electrical resistivity across the entire range of EG contents investigated. For example, with 2 % EG, resistivity increases from $3.4 \cdot 10^7$ to $5.7 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ as the w/c ratio rises from 0.4 to 0.6. Similar trends were observed for higher EG contents. For instance, with 6 % EG, resistivity decreases from 1.4 to $5.5 \Omega \cdot \text{cm}$ as the w/c ratio increases from 0.4 to 0.6. This behavior can be attributed to the more porous microstructure generated at higher w/c ratios, which results in a greater dispersion of EG particles. Conversely, at lower w/c ratios, the microstructure is denser, and the EG particles maintain better electrical contact with each other.

For all w/c ratios, the relationship between resistivity and EG content is typical for conductive cement composites: increasing the content of the conductive additive results in a significant decrease



Rys. 6. Zależność rezystywności od w/c dla różnych udziałów EG w kompozycie.

Fig. 6. Effect of w/c on resistivity of composites with different EG content.

zentujący sumę rezystancji matrycy, grafitu ekspandowanego oraz rezystancji połączeń EG–matryca] oraz element stałofazowy CPE_1 , który można interpretować jako niedoskonały kondensator (45), reprezentujący sumaryczną pojemność połączeń faza stała matryca–pory, EG–pory, EG–faza stała matrycy. Druga pętla, również złożona z równolegle połączonego rezystora i CPE , odpowiada procesom elektrodowym zachodzącym na granicy próbka–elektroda pomiarowa.

Widma tych kompozytów różnią się jedynie wartościami impedancji rzeczywistej i urojonej, które wzrastają wraz ze zwiększeniem stosunku wodno-cementowego. Wynika to z faktu, że zwiększenie ilości wody prowadzi do większej porowatości materiału, a tym samym do większych odległości pomiędzy ziarnami grafitu ekspandowanego.

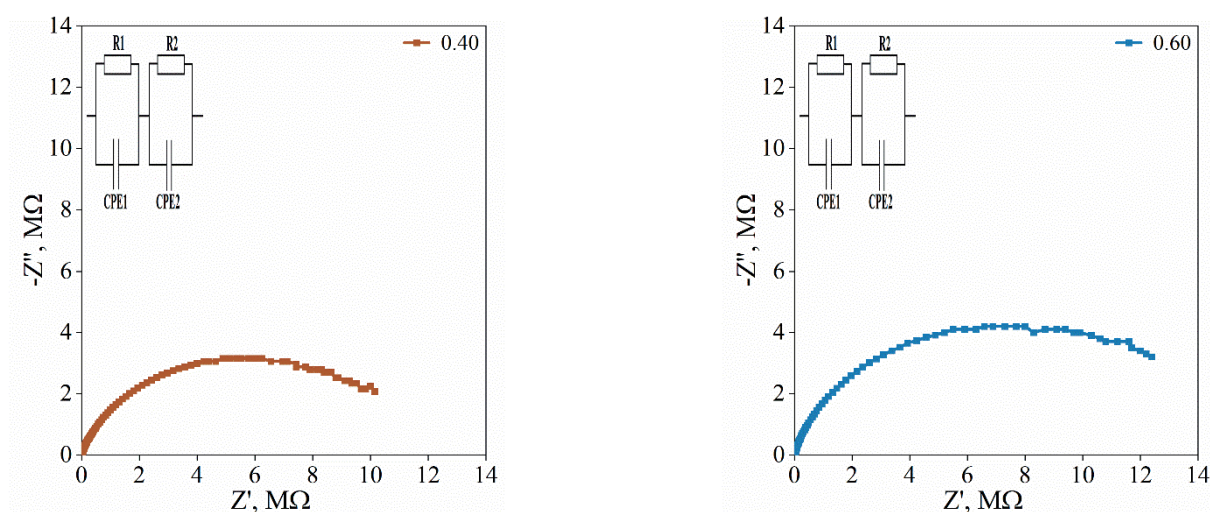
W przypadku kompozytów z dodatkiem 3% grafitu ekspandowanego widma impedancyjne generalnie przyjmują kształt półokręgu, podobnie jak w przypadku kompozytów o niższej zawartości EG. Jednak wraz ze wzrostem stosunku wodno-cementowego kształt tych półokręgów ulega pewnym zmianom. Dla stosunków $w/c = 0,40$ oraz $w/c = 0,45$, gdy wartości impedancji rzeczywistej i urojonej są niższe, widma charakteryzują się obecnością nie w pełni wykształconego półokręgu – impedancja przy wysokiej częstotliwości nie obniża się do wartości bliskich zeru. Podobne wyniki uzyskano w pracy (16) dla kompozytu z dodatkiem 3% EG. Natomiast dla stosunku $w/c = 0,50$ widmo składa się z wyraźnie uformowanego półokręgu. Przy wyższych wartościach w/c [0,55 oraz 0,60] widma wykazują taki sam charakter jak widma kompozytów z 2% dodatkiem grafitu ekspandowanego. Zmiana kształtu widma najprawdopodobniej wiąże się ze zmianą mikrostruktury kompozytów. Wyższy stosunek w/c skutkuje zwiększeniem porowatości materiału, co prowadzi do wzrostu odległości pomiędzy sąsiednimi ziarnami grafitu ekspandowanego. Dla dużych wartości w/c odległości te stają się porównywalne z tymi, które występują w kompozytach z 2% dodatkiem EG, co przekłada się na zbliżony wygląd widm impedancyjnych.

in resistivity. Three characteristic zones can be distinguished: below the percolation threshold, within the percolation zone, and above the percolation threshold.

As demonstrated in previous studies (16,36), impedance spectroscopy provides a reliable method to precisely determine the percolation threshold in cementitious composites. In the present work, IS was employed to establish the percolation threshold for different water-cement ratios and to examine the evolution of impedance spectra [Nyquist plots] as a function of the water content in the mix.

Fig. 7 shows the impedance spectra of composites with 2% EG. Across all investigated w/c ratios, the spectra exhibit a similar profile, characterized by an indistinct semicircle. This type of characteristic—consisting of a semicircle observed at high frequencies and an arc appearing at low frequencies—is typical of composites without conductive additives or with conductive fillers at levels well below the percolation threshold, where the distance between particles is significant (16,36,41). It is widely accepted that the semicircular feature at high frequencies corresponds to processes occurring within the bulk of the composite, whereas the low-frequency arc is associated with electrode processes (17,40,44). In this study, the low-frequency arc was not observed due to the measurement range being limited to 5 Hz–13 MHz. As indicated in the literature, the arc related to electrode processes appears below 1 Hz (36).

For all investigated water-cement ratios in composites with 2 % EG, the impedance response can be fitted with an equivalent electrical circuit comprising two serially connected loops (Fig. 7). The first loop, related to bulk processes within the composite, consists of a parallel combination of resistor R_1 [representing the total resistance of the matrix, EG, and EG–matrix interfaces] and a constant phase element [CPE_1], which can be interpreted as a non-ideal capacitor (45) reflecting the combined capacitance of the solid matrix–pore, EG–pore, and EG–solid matrix interfaces. The second loop, also



Rys. 7. Wykresy Nyquista kompozytów z dodatkiem 2% EG dla stosunku $w/c = 0.40$ $w/c = 0.60$.

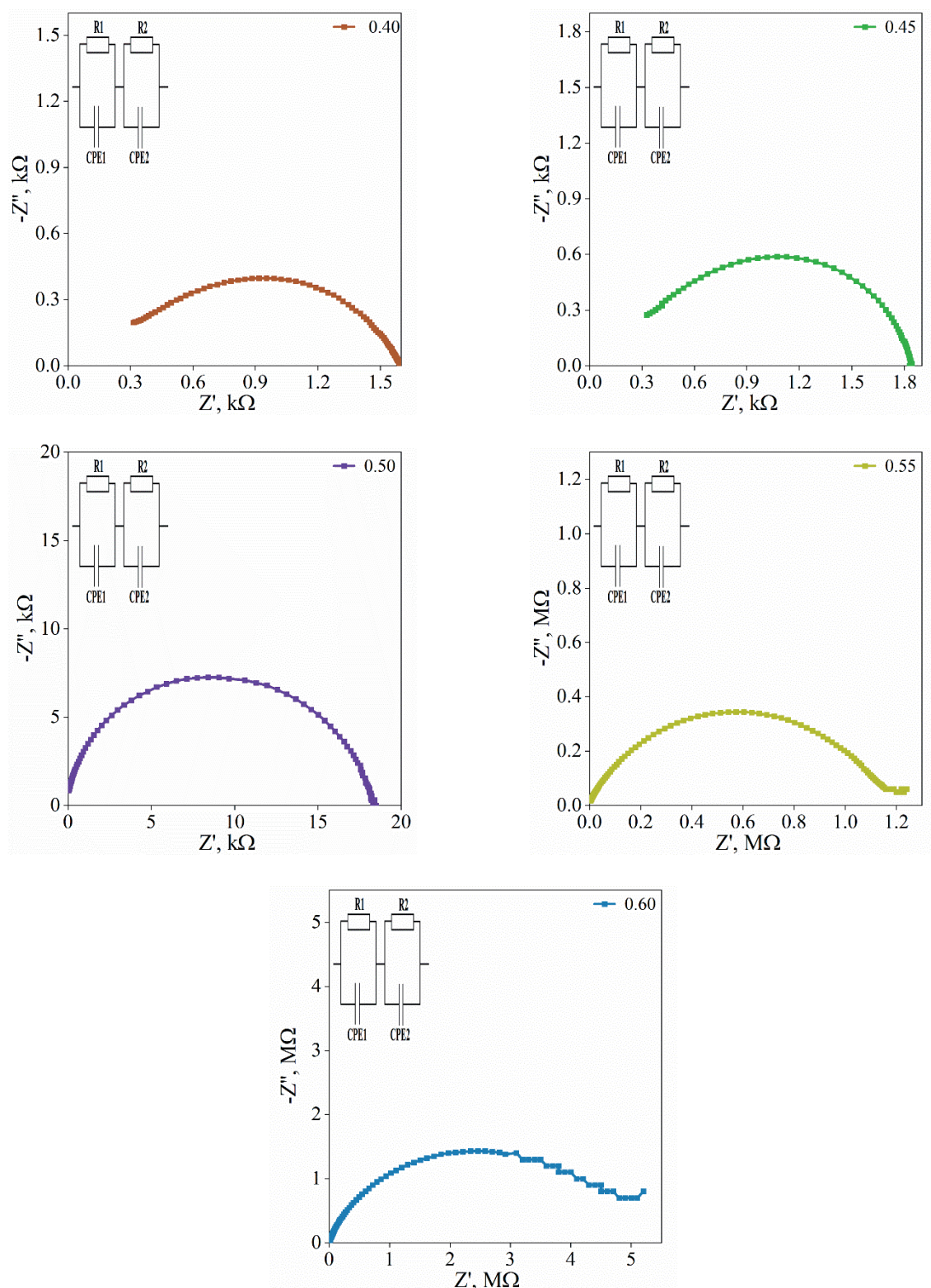
Fig. 7. Nyquist plots of composites with 2 % EG for $w/c = 0.40$ and $w/c = 0.60$.

Ponadto, jak w przypadku kompozytów z niższą zawartością EG, wraz ze wzrostem stosunku w/c obserwuje się wzrost zarówno rzeczywistej, jak i urojonej części impedancji. Niezależnie od stosunku w/c , możliwe jest dopasowanie zastępczego obwodu elektrycznego składającego się z dwóch pętli połączonych szeregowo [rys. 8] analogicznie jak dla kompozytów z 2% EG.

W przypadku kompozytów z dodatkiem 4% grafitu ekspandowanego obserwuje się wyraźne zmiany w kształcie widm impe-

a a parallel configuration of a resistor and a CPE, accounts for electrode processes occurring at the sample–electrode interface.

The spectra of these composites differ only in the values of the real and imaginary components of impedance, both of which increase with increasing water-cement ratio. This results from the fact that a higher water content leads to increased material porosity and thus greater distances between expanded graphite particles.



Rys. 8. Wykresy Nyquista kompozytów z dodatkiem 3% EG dla różnych stosunków w/c .

Fig. 8. Nyquist plots of composites with 3 % EG for various w/c ratios.

dancyjnych [rys. 9]. Dla niskich stosunków wodno-cementowych [$w/c = 0,40; 0,45$] widma mają postać niemal pionowej linii, a wartość impedancji urojonej jest dodatnia. Taki kształt widma jest charakterystyczny dla zastępczego układu elektrycznego zawierającego indukcyjność L [rys. 9] (36,46,47). Zgodnie z pracą (36), w takiej sytuacji próg perkolacji zostaje przekroczony, co oznacza, że ziarna grafitu ekspandowanego stykają się, tworząc przewodzącą sieć w całej objętości matrycy.

Przy wyższych stosunkach w/c wykresy Nyquista natomiast składają się z nie w pełni wykształconych półokręgów, podobnie jak dla kompozytów o niższej zawartości EG. Jest to typowe dla materiałów, w których ziarna grafitu są od siebie oddalone. Wraz ze wzrostem stosunku w/c półokrąg staje się bardziej wyraźny. Ogólnie widma dla $w/c = 0,50; 0,55; 0,60$ są zbliżone do widm kompozytów z 3 % EG o niskich stosunkach w/c .

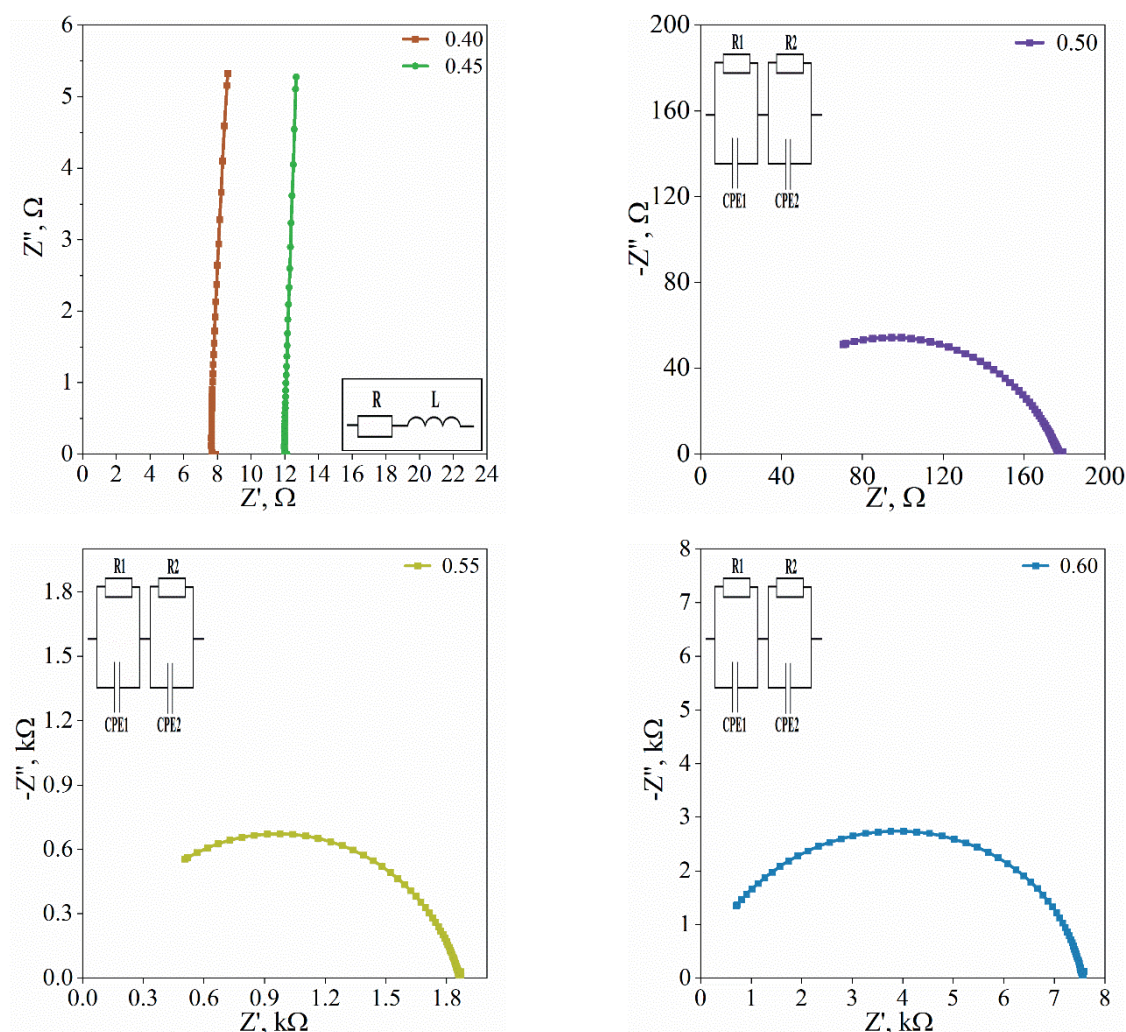
Szczególnie interesujące jest widmo dla $w/c = 0,50$, w którym wartości impedancji sugerują, że przewodnictwo w kompozycie może odbywać się w wyniku zjawiska tunelowania, czyli ziarna grafitu znajdują się blisko siebie, lecz nie stykają się bezpośrednio i nie tworzą ciągłej sieci przewodzącej przez matrycę.

Analiza wyników spektroskopii impedancyjnej wykazała, że w kompozytach z dodatkiem 4% grafitu ekspandowanego, wprowadzenie

For composites containing 3 % expanded graphite, the impedance spectra generally exhibit a semicircular shape, similar to those observed for composites with lower EG content [Fig. 8]. However, as the water-cement ratio increases, certain changes in the appearance of these semicircles are observed. For w/c ratios of 0.40 and 0.45, where both the real and imaginary components of impedance are lower, the spectra are characterized by an incompletely formed semicircle—the high-frequency impedance does not decrease to values close to zero. Similar results were reported in (16) for composites with 3 % EG. In contrast, for a w/c ratio of 0.5, the spectrum is comprised of a well-developed semicircle. At higher w/c ratios of 0.55 and 0.60, the spectra display features analogous to those of composites with 2 % EG.

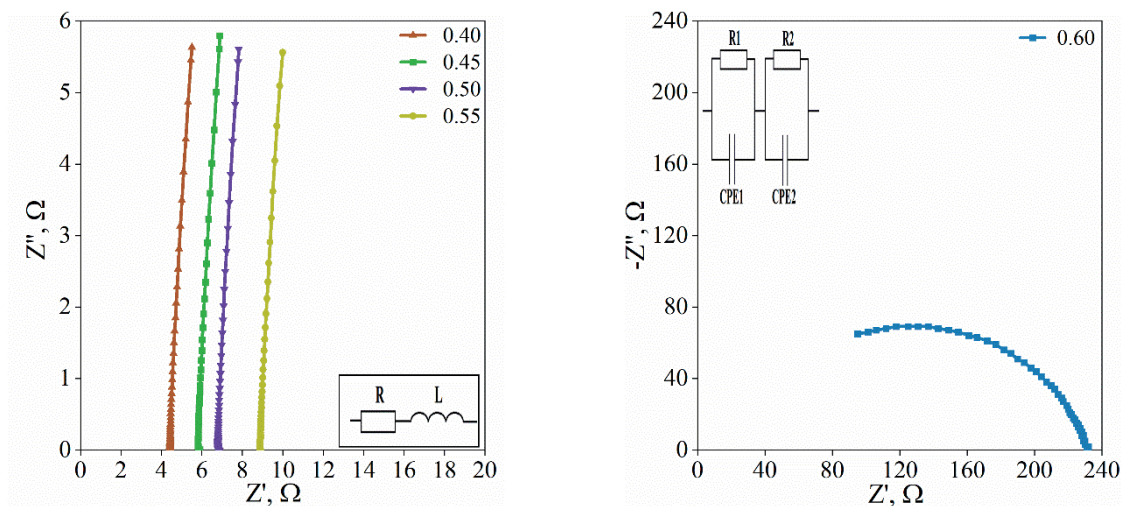
This variation in spectral shape is most likely related to changes in the composite microstructure. An increased w/c ratio leads to higher porosity, which in turn increases the distance between adjacent EG particles. For elevated w/c ratios, these interparticle distances become comparable to those found in composites with 2 % EG, resulting in similar impedance responses.

Furthermore, as with composites containing lower EG content, increasing the w/c ratio results in higher values of both the real and imaginary parts of impedance. Regardless of the w/c ratio, the



Rys. 9. Wykresy Nyquista kompozytów z dodatkiem 4% EG dla różnych stosunków w/c .

Fig. 9. Nyquist plots of composites with 4 % EG for various w/c ratios.



Rys. 10. Wykresy Nyquista kompozytów z dodatkiem 5% EG dla różnych stosunków w/c.

Fig. 10. Nyquist plots of composites with 5 % EG for various w/c ratios.

wody w ilości umożliwiającej osiągnięcie stosunku w/c równego lub wyższego niż 0,50 uniemożliwia powstanie przewodzącej sieci w materiale.

Widma impedancyjne kompozytów cementowych zawierających 5% grafitu ekspandowanego wykazują również wyraźne różnice w kształcie w zależności od stosunku wodno-cementowego [w/c] [rys. 10]. Dla wartości w/c do 0,55 widma mają postać niemal pionowej linii, a wartość impedancji urojonej pozostaje dodatnia. Sugeruje to, podobnie jak w przypadku kompozytów z dodatkiem 4% EG, że dla tych stosunków w/c w kompozycie został przekroczony próg perkolacji. Natomiast przy stosunku w/c = 0,60 widmo charakteryzuje się obecnością słabo wykształconego półokręgu, co, analogicznie jak w kompozytach o niższej zawartości grafitu, wskazuje na brak przekroczenia progu perkolacji dla tego stosunku wodno-cementowego. Podobnie jak w przypadku stosunku w/c = 0,50 dla kompozytów z dodatkiem 4% EG, wartości impedancji sugerują, że przewodnictwo w materiale zachodzi głównie w wyniku zjawiska tunelowego.

W przypadku kompozytów z dodatkiem 6% grafitu ekspandowanego, dla wszystkich analizowanych stosunków wodno-cementowych widma impedancyjne mają postać niemal pionowej linii, a wartość impedancji urojonej jest dodatnia. Świadczy to o tym, że w tych kompozytach próg perkolacji został przekroczony nawet przy dużym stosunku w/c, takim jak 0,60. Oznacza to, że w matrycy powstało na tyle dużo przewodzących połączeń, iż nawet zwiększona porowatość wynikająca z wysokiego w/c nie powoduje ich rozdzielania.

Wyniki pomiarów impedancyjnych wykazały, że widma impedancyjne zmieniają się w zależności od stosunku w/c. Zmiana wyglądu widm jest szczególnie wyraźna przy przekroczeniu progu perkolacji, ale można ją zaobserwować również w przypadku, gdy ziarna grafitu nie tworzą jeszcze ciągłej sieci przewodzącej w matrycy. Zauważono, że im większy odstęp między ziarnami EG, tym półokrąg obserwowany przy wysokiej częstotliwości staje się bardziej wyraźny. Oznacza to, że wartości po lewej stronie

impedance response can be modeled by an equivalent electrical circuit consisting of two serially connected loops [Fig. 8], analogous to the approach used for composites with 2 % EG.

For composites with 4 % expanded graphite, significant transformations in the impedance spectra are observed as a function of the w/c ratio [Fig. 9]. At lower w/c ratios of w/c = 0.40 and 0.45, the Nyquist plots are characterized by a nearly vertical line with a positive imaginary component. This spectral feature is indicative of an equivalent circuit incorporating an inductive element [L] (36,46,47). According to (36), such behavior indicates that the percolation threshold has been exceeded, meaning the expanded graphite particles are in direct contact and form a continuous conductive network throughout the matrix.

As the w/c ratio increases, the Nyquist plots transition to display incompletely developed semicircles, similar to those observed in composites with lower EG contents. This is typical for materials where the graphite particles are spaced further apart. As the w/c ratio increases, the semicircular feature becomes more distinct. In general, the spectra for w/c = 0.5, 0.55, and 0.6 closely resemble those of composites with 3% EG at low w/c ratios.

In particular, the spectrum for w/c = 0.5 suggests that conduction within the composite may occur primarily through a tunneling mechanism—whereby the graphite particles are in close proximity but do not form a continuous direct conductive network.

Impedance spectroscopy analysis confirms that, for composites containing 4% expanded graphite, increasing the w/c ratio to 0.5 or higher inhibits the formation of a percolated conductive network within the material, fundamentally altering the dominant conduction mechanism.

The impedance spectra of cement composites containing 5 % expanded graphite also exhibit pronounced differences in shape depending on the w/c ratio [Fig. 10]. For w/c values up to 0.55, the spectra appear as nearly vertical lines, with the imaginary component of impedance remaining positive. This suggests, similarly to

półokręgu na wykresie Nyquista są bardziej oddalone od początku układu współrzędnych, gdy ziarna EG znajdują się bliżej siebie.

Dlatego, na podstawie analizy widm można określić zakres perkolacji dla różnych zawartości grafitu ekspandowanego. Dla kompozytów z 2% EG, niezależnie od stosunku w/c , zawartość grafitu jest zbyt niska, aby osiągnąć zakres perkolacji. W przypadku kompozytów z dodatkiem 3% EG, obszar perkolacji występuje dla $w/c = 0,40$ i $0,45$. Dla kompozytów zawierających 4% EG, zakres perkolacji obejmuje w/c od $0,50$ do $0,60$. Natomiast w kompozyty z udziałem 5% EG przy $w/c = 0,60$ znajdują się w obszarze perkolacji.

Zaobserwowane zależności wynikają z faktu, że wyższy stosunek w/c prowadzi do powstania bardziej porowatej struktury, w której cząstki EG są bardziej rozproszone, a ciągłość sieci przewodzącej zostaje zaburzona. Z kolei przy niższym w/c mikrostruktura kompozytu jest bardziej zwarta, a cząstki EG pozostają w lepszym kontakcie elektrycznym, co sprzyja tworzeniu skutecznych ścieżek przewodzących.

3.3. Wpływ stosunku w/c na efekt Seebecka

Rys. 12 przedstawia wartości współczynnika Seebecka kompozytów z dodatkiem grafitu ekspandowanego przy różnych stosunkach wodno-cementowych. W przypadku kompozytów zawierających 5% i 6% EG, niezależnie od zastosowanego stosunku w/c , obserwuje się efekt termoelektryczny. Dla próbek z dodatkiem 6% EG wartość współczynnika Seebecka pozostaje na zbliżonym poziomie i mieści się w zakresie odchylenia standardowego dla wszystkich analizowanych stosunków w/c , co wskazuje, że stosunek w/c nie wpływa istotnie na ten parametr.

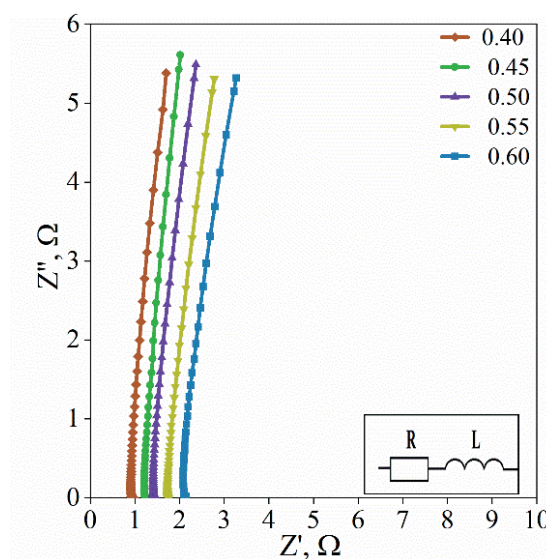
W przypadku kompozytów z dodatkiem 5% EG, współczynnik Seebecka utrzymuje podobne wartości dla stosunków w/c od $0,40$ do $0,55$ [$3,09 - 2,94 \mu V/K$], natomiast przy $w/c = 0,60$ obserwuje się jego nieznaczny spadek do $2,76 \mu V/K$. Z kolei dla kompozytów z 4% EG efekt termoelektryczny nie występuje powyżej stosunku $w/c = 0,50$. W tym przypadku, dla $w/c = 0,40$ i $0,45$, wartości współczynnika Seebecka są zbliżone i wynoszą odpowiednio $3,11$ oraz $3,16 \mu V/K$, natomiast przy $w/c = 0,50$ odnotowano spadek tej wartości do $2,86 \mu V/K$. Dla kompozytów z zawartością EG poniżej 4% efekt termoelektryczny nie został zaobserwowany.

Uzyskane wyniki są zgodne z rezultatami pomiarów wpływu stosunku wodno-cementowego na przewodnictwo elektryczne. Efekt termoelektryczny obserwuje się wyłącznie w kompozytach, w których przekroczony został próg perkolacji lub w których zawartość grafitu ekspandowanego znajduje się w pobliżu tego progu, co potwierdzają słabo wykształcone półokręgi na wykresach Nyquista [np. dla $w/c = 0,50$ w przypadku kompozytów z 4% EG]. Należy jednak zauważyć, że w tych kompozytach wartość współczynnika Seebecka jest nieco niższa. Natomiast, dla zawartości EG powyżej progu perkolacji stosunek wodno-cementowy nie ma wpływu na wartość współczynnika Seebecka.

composites with 4 % EG, that the percolation threshold is exceeded within this range of w/c ratios. In contrast, at a w/c ratio of 0.60 , the spectrum displays a poorly developed semicircle, which— analogous to composites with lower graphite content—indicates that the percolation threshold is not reached at this particular w/c ratio. As with the case of $w/c = 0.50$ for composites with 4 % EG, the impedance values suggest that electrical conduction in the material primarily occurs via a tunneling mechanism.

For composites with 6 % expanded graphite, the impedance spectra for all analyzed water-cement ratios exhibit a nearly vertical line, with the imaginary component of impedance remaining positive. This indicates that the percolation threshold is exceeded in these composites even at high w/c ratios, such as 0.6 . This finding suggests that a sufficiently large number of conductive connections are formed within the matrix, such that even the increased porosity resulting from a high w/c ratio does not disrupt the continuity of the conductive network.

The results of IS measurements demonstrated that the impedance spectra vary as a function of the water-cement ratio. These spectral changes are particularly pronounced upon exceeding the percolation threshold but can also be observed when the graphite particles have not yet formed a continuous conductive network within the matrix. It was noted that the greater the distance between the EG particles, the more distinct the semicircle observed at high frequencies becomes. This means that the values on the left side of the semicircle in the Nyquist plot are further away from the origin when the EG grains are closer together. Therefore, analysis of the spectra allows determination of the percolation zone for different concentrations of expanded graphite. For composites with 2 % EG, regardless of the w/c ratio, the graphite content is too low to achieve the percolation zone. In the case of composites containing 3 % EG, the percolation zone occurs at w/c ratios of 0.40 and 0.45 . For composites with 4 % EG, the percolation zone includes



Rys. 11. Wykresy Nyquista kompozytów z dodatkiem 6 % EG dla różnych stosunków w/c .

Fig. 11. Nyquist plots of composites with 6% EG for various w/c ratios.

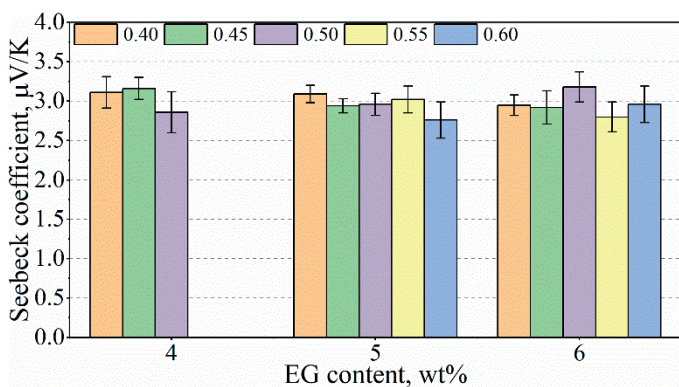
3.4. Wpływ stosunku w/c na właściwości samonagrzewające

Rys. 13 ilustruje zmiany temperatury powierzchni kompozytów z dodatkiem 4% grafitu ekspandowanego podczas procesu nagrzewania. Jak wynika z analizy, im wyższy stosunek wodno-cementowy, tym niższa temperatura powierzchni próbek po 100 sekundach nagrzewania. Po upływie 100 sekund, powierzchnia próbek osiąga odpowiednio temperatury 57°C, 36,7°C oraz 27,5°C dla stosunków w/c równych 0,40; 0,45 oraz 0,50. Zgodnie z oczekiwaniami, kompozyty o wyższym stosunku w/c wykazują zbyt dużą rezystywność, aby ujawniać efekt samonagrzewania.

W przypadku kompozytów z dodatkiem 5% grafitu ekspandowanego, dla wszystkich analizowanych stosunków wodno-cementowych, obserwuje się efekt samonagrzewania pod wpływem przyłożonego napięcia zasilającego 8 V [rys. 14]. Podobnie jak w przypadku kompozytów zawierających 4% EG, wraz ze wzrostem stosunku w/c odnotowuje się niższą temperaturę powierzchni po upływie tego samego czasu. Próbki o stosunku w/c = 0,40 osiągają temperaturę 56°C po 500 sekundach, podczas gdy kompozyty o w/c = 0,55 osiągają w tym samym czasie 42°C. Z kolei dla próbek z w/c = 0,60 [poniżej progu perkolacji], przy napięciu 8 V, obserwuje się jedynie niewielki wzrost temperatury powierzchni do 28,5°C po 500 sekundach nagrzewania.

Kompozyty z dodatkiem 6% EG również wykazują efekt samonagrzewania przy wszystkich badanych stosunkach w/c, przy napięciu zasilania 5 V [rys. 15]. Podobnie jak w przypadku wcześniejszych serii kompozytów, wyższy stosunek w/c skutkuje niższą temperaturą powierzchni po tym samym czasie nagrzewania. Dla przykładu, po 600 sekundach, temperatura powierzchni wynosi 56,9°C dla kompozytów o w/c = 0,40 oraz 38,8°C dla kompozytów o w/c = 0,60.

Na rys. 16 przedstawiono wpływ stosunku wodno-cementowego na gęstość mocy kompozytów cementowych z dodatkiem grafitu ekspandowanego EG. Wyniki jednoznacznie potwierdzają zależność gęstości mocy od wartości w/c – wraz ze wzrostem stosunku w/c obserwuje się wyraźny spadek generowanej mocy przez kompozyty. Przykładowo, dla kompozytów zawierających 5% EG, wartości



Rys. 12. Efekt Seebecka kompozytów dla różnych stosunków w/c dla różnych zawartości EG.

Fig. 12. Effect of w/c on Seebeck coefficient of composites with different EG content.

w/c ratios from 0.50 to 0.60. Meanwhile, composites with 5 % EG at w/c = 0.60 are within this zone.

These observed relationships arise from the fact that a higher w/c ratio leads to the formation of a more porous structure, in which EG particles are more dispersed and the continuity of the conductive network is disrupted. In contrast, at lower w/c ratios, the composite microstructure is more compact, and the EG particles remain in better electrical contact, which favors the formation of effective conductive pathways.

3.3. Influence of water-cement ratio on the Seebeck effect

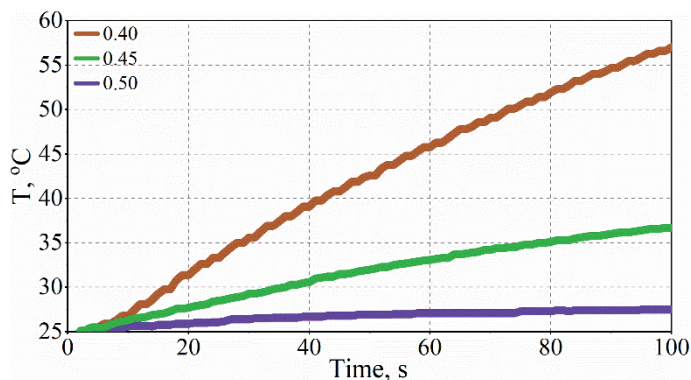
Fig. 12 presents the Seebeck coefficient values for composites containing expanded graphite in various w/c ratios. For composites with 5 % and 6 % EG, a thermoelectric effect is observed regardless of the applied w/c ratio. In samples containing 6 % EG, the Seebeck coefficient remains at a consistent level and falls within the standard deviation range for all w/c ratios examined, indicating that the w/c ratio does not significantly affect this parameter.

For composites with 5 % EG, the Seebeck coefficient maintains similar values for w/c ratios from 0.40 to 0.55 [3.09 – 2.94 μV/K], while a slight decrease to 2.76 μV/K is observed at w/c = 0.60. In contrast, for composites with 4 % EG, the thermoelectric effect is not present above a w/c ratio of 0.50. In this case, for w/c ratios of 0.40 and 0.45, the Seebeck coefficient values are comparable, at 3.11 and 3.16 μV/K, respectively, whereas at w/c = 0.50, a decrease to 2.86 μV/K is noted. For composites with an EG content below 4 %, the thermoelectric effect was not observed.

The results obtained are consistent with the findings on the influence of the water-cement ratio on electrical conductivity. The thermoelectric effect is only observed in composites where the percolation threshold is exceeded or the EG content is near this threshold, as evidenced by the poorly developed semicircles in the Nyquist plots [e.g., at w/c = 0.5 for composites with 4% EG]. It should be noted, however, that the Seebeck coefficient is slightly lower in such composites. In contrast, for EG contents above the percolation threshold, the water-cement ratio does not affect the value of the Seebeck coefficient.

3.4. Influence of the water-cement ratio on self-heating properties

Fig. 13 illustrates the evolution of surface temperature in composites containing 4 % expanded graphite during electrical heating. The analysis reveals that increasing the w/c ratio results in a lower surface temperature after 100 seconds of heating. Specifically, after 100 seconds, the surface temperatures of the samples reach 57.0 °C, 36.7 °C, and 27.5 °C for w/c ratios of 0.40, 0.45, and 0.50, respectively. As expected, composites with higher w/c ratios exhibit electrical resistivity that is too high to produce a significant self-heating effect.



Rys. 13. Zmiana temperatury powierzchni kompozytu z dodatkiem 4 % EG [napięcie 30V] dla różnych stosunków w/c.

Fig. 13. Change in surface temperature of the composite with 4 % EG [applied voltage 30 V] for different w/c ratios.

gęstości mocy wynoszą odpowiednio 657, 325 oraz 62 kW/m² dla w/c równego 0,40, 0,55 oraz 0,60. Ponadto, w przypadku kompozytów o zawartości EG poniżej progu perkolacji, generowana moc jest istotnie niższa w porównaniu do kompozytów, w których zawartość EG przekracza ten próg.

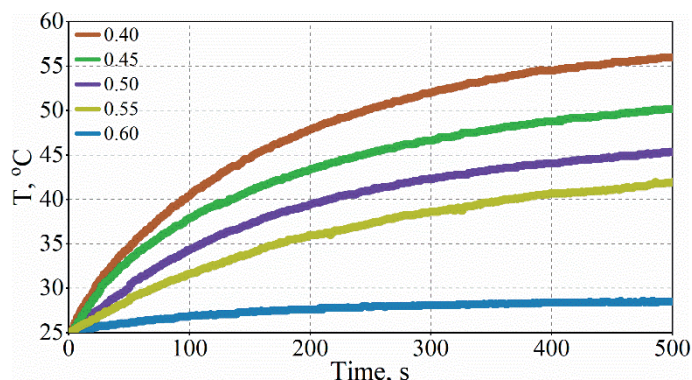
Szybkość nagrzewania kompozytów wykazuje analogiczną zależność od stosunku w/c jak gęstość mocy. Jak pokazano na rys. 17, wraz ze wzrostem stosunku w/c obserwuje się wyraźny spadek szybkości nagrzewania. Dla kompozytów z dodatkiem 5% grafitu ekspandowanego szybkość nagrzewania maleje z 11,2°C/min dla w/c = 0,40 do 4,5°C/min przy w/c = 0,55. Natomiast dla kompozytu o w/c = 0,60, czyli poniżej progu perkolacji, szybkość nagrzewania spada do 1,4°C/min.

Uzyskane wyniki jednoznacznie potwierdzają, że właściwości samonagrzewające cementowych kompozytów przewodzących silnie zależy od stosunku wodno-cementowego. Wraz ze wzrostem stosunku w/c następuje spadek zarówno maksymalnej temperatury osiągniętej przez próbki, jak i generowanej mocy oraz szybkości nagrzewania. Zjawisko to wynika przede wszystkim z wyższej rezystywności kompozytu przy wyższym w/c, a także z niższego przewodnictwa cieplnego kompozytów przy wyższym w/c. Wyniki badań (3,5,42) wskazują, że uzyskanie wyraźnego efektu samonagrzewającego wymaga utworzenia dobrze rozwiniętej, trójwymiarowej sieci przewodzącej. Potwierdza to obserwację, że dla kompozytów poniżej progu perkolacji, efekt samonagrzewania jest znacznie mniej wyraźny lub wręcz nieobecny.

4. Wnioski

Przeprowadzone badania jednoznacznie wykazały, że stosunek wodno-cementowy [w/c] stanowi kluczowy parametr determinujący właściwości elektryczne kompozytów cementowych z dodatkiem grafitu ekspandowanego.

Zanotowano, że zwiększenie stosunku w/c powoduje systematyczny wzrost porowatości oraz spadek gęstości kompozytów, co prowadzi do oddalenia od siebie cząstek EG w matrycy cementowej.



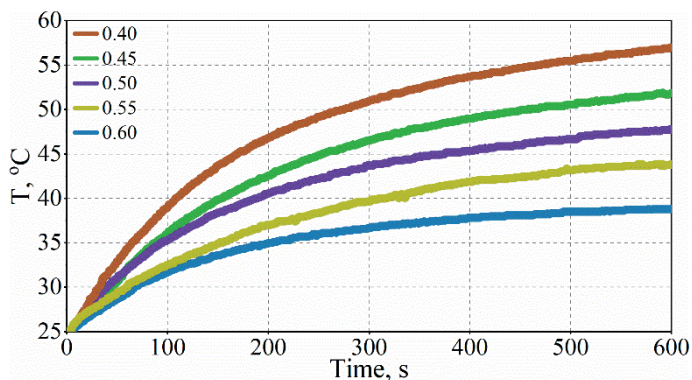
Rys. 14. Zmiana temperatury powierzchni kompozytu z dodatkiem 5 % EG [napięcie 8V] dla różnych stosunków w/c.

Fig. 14. Change in surface temperature of the composite with 5% EG (applied voltage 8 V) for different w/c ratios.

For composites with 5 % expanded graphite, a self-heating effect is observed under an applied voltage of 8 V for all analyzed w/c ratios [Fig. 14]. Similar to the composites with 4 % EG, an increase in the w/c ratio results in a lower surface temperature after the same heating time. Samples with w/c = 0.40 reach 56 °C after 500 seconds, while composites with w/c = 0.55 achieve 42 °C in the same period. In contrast, for samples with w/c = 0.60 [below the percolation threshold], only a slight increase in surface temperature to 28.5 °C is observed after 500 seconds of heating at 8 V.

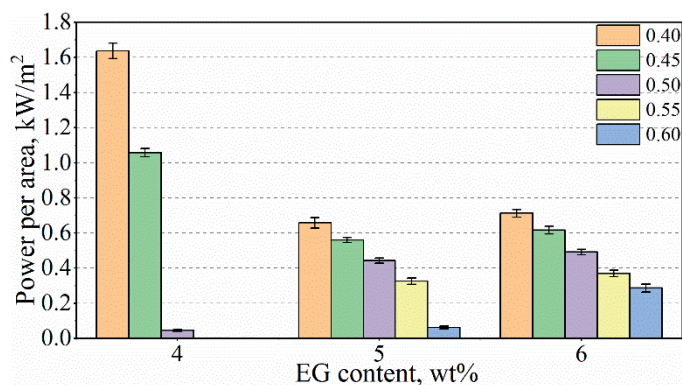
Composites containing 6 % EG also exhibit a self-heating effect at all tested w/c ratios when subjected to a supply voltage of 5 V [Fig. 15]. As in the previous series, a higher w/c ratio results in a lower surface temperature after the same heating duration. For example, after 600 seconds, the surface temperature is 56.9 °C for composites with w/c = 0.40 and 38.8 °C for those with w/c = 0.60.

Fig. 16 presents the effect of the water-cement ratio on the power per area of cement composites containing expanded graphite. The results clearly confirm the dependence of power per area on the w/c ratio—a distinct decrease in generated power is observed as the w/c ratio increases. For example, for composites with 5% EG, the power per area values are 657, 325, and 62 kW/m² for



Rys. 15. Zmiana temperatury powierzchni kompozytu z dodatkiem 6 % EG [napięcie 5V] dla różnych stosunków w/c.

Fig. 15. Change in surface temperature of the composite with 6 % EG [applied voltage 5 V] for different w/c ratios.



Rys. 16. Gęstość mocy kompozytów dla różnych stosunków w/c dla zawartości 4% [30V], 5% [8V], 6% [5V].

Fig. 16. Power per area of composites for different w/c ratios for 4% [30 V], 5% [8 V], and 6% [5 V] EG content.

W konsekwencji występuje istotny wzrost rezystywności elektrycznej materiału, szczególnie poniżej progu perkolacji dodatku EG.

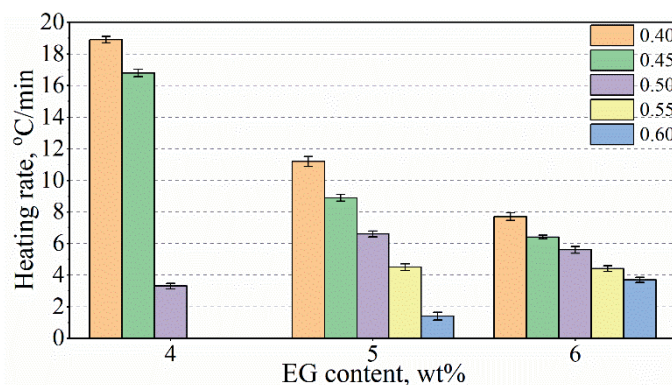
Analiza widm impedancyjnych wykazała, iż w rozpatrywanym zakresie w/c, próg perkolacji zostaje przekroczony w przypadku kompozytów zawierających powyżej 4% EG. Im niższa zawartość EG tym przy niższym w/c próg perkolacji nie jest przekroczony. Dla kompozytów zawierających 4% EG już stosunek w/c = 0,50 uniemożliwia utworzenie przewodzącej sieci w materiale. W kompozytach z 5% EG, próg perkolacji zostaje przekroczony do w/c = 0,55. Natomiast w przypadku kompozytów z 6% EG, próg perkolacji jest przekroczony w całym analizowanym zakresie w/c.

Istotną obserwacją jest charakterystyka widma Nyquista dla kompozytów znajdujących się w zakresie perkolacji — słabo wykształcone półokręgi. Im bliżej progu perkolacji znajduje się kompozyt, tym mniej wyraźnie wykształcony jest półokrąg. Taki charakterystyczny kształt widma umożliwia określenie zawartości dodatku przewodzącego w zakresie perkolacji.

Stosunek w/c wpływa również na właściwości samonagrzewające kompozytów cementowych z grafitem ekspandowanym. Wzrost wartości w/c prowadzi do obniżenia generowanej mocy oraz szybkości nagrzewania kompozytów. Przykładowo, dla kompozytów 5% EG, gęstość mocy wynosi odpowiednio 657, 325 oraz 62 kW/m² dla w/c równych 0,40, 0,55 i 0,60. Szybkość nagrzewania tych kompozytów zmniejsza się z 11,2°C/min do 4,5°C/min dla w/c odpowiednio 0,40 i 0,55.

Z kolei stosunek w/c nie wpływa na wartość współczynnika Seebecka w kompozytach powyżej progu perkolacji — wartość tego współczynnika wynosi w przybliżeniu 3 μV/K. Efekt termoelektryczny nie występuje natomiast dla kompozytów poniżej progu perkolacji. Występuje jedynie w kompozytach o przewodnictwie bardzo zbliżonym do progu perkolacji [przy w/c = 0,50 dla kompozytów z 4% EG i w/c = 0,60 dla kompozytów z 5% EG], ale wartość współczynnika Seebecka dla nich jest niższa.

Podsumowując, odpowiedni dobór stosunku wodno-cementowego oraz optymalnej zawartości grafitu ekspandowanego stanowi



Rys. 17. Szybkość nagrzewania dla różnych stosunków w/c dla zawartości 4% [30V], 5% [8V], 6% [5V].

Fig. 17. Heating rate for different w/c ratios for 4% [30 V], 5% [8 V], and 6% [5 V] EG content.

w/c ratios of 0.40, 0.55, and 0.60, respectively. Furthermore, for composites with an EG content below the percolation threshold, the generated power is significantly lower compared to those in which the EG content exceeds this threshold.

The heating rate of the composites demonstrates a similar dependence on the w/c ratio to that of the power per area. As shown in Fig. 17, the heating rate decreases markedly with increasing w/c ratio. For composites with 5% EG, the heating rate decreases from 11.2 °C/min for w/c = 0.40 to 4.5 °C/min for w/c = 0.55. For the composite with w/c = 0.60 [below the percolation threshold], the heating rate drops further to 1.4 °C/min.

The results obtained unequivocally confirm that the self-heating properties of conductive cement composites are strongly dependent on the water-cement ratio. With increasing w/c ratio, both the maximum temperature achieved by the samples and the generated power and heating rate decrease. This phenomenon is primarily attributed to the higher electrical resistivity of the composite at higher w/c ratios, as well as the reduced thermal conductivity observed at higher w/c values. Previous studies (3,5,42) indicate that a pronounced self-heating effect requires the formation of a well-developed, three-dimensional conductive network. This is consistent with the observation that, for composites below the percolation threshold, the self-heating effect is significantly diminished or even absent.

4. Conclusions

The results of this study clearly demonstrate that the water-cement ratio is a key parameter determining the electrical properties of cement composites with expanded graphite.

An increase in the w/c ratio leads to a systematic increase in porosity and a decrease in bulk density, which results in a greater distance between EG particles within the cement matrix. Consequently, a significant increase in the material's electrical resistivity is noted, particularly below the percolation threshold of the EG additive.

podstawę projektowania wielofunkcyjnych cementowych kompozytów, umożliwiających realizację zaawansowanych funkcji, takich jak odładzanie, ogrzewanie, monitoring konstrukcji czy czujniki temperatury. Przedstawione wyniki mogą posłużyć jako wytyczne dla dalszych badań oraz wdrożeń przemysłowych w obszarze materiałów typu „smart materials”, umożliwiając pełniejsze wykorzystanie ich potencjału aplikacyjnego w budownictwie nowej generacji, w tym zwłaszcza w technologii druku 3D.

Podziękowania

The authors acknowledge the financial support provided the AGH University of Krakow, Poland, program titled “Excellence initiative—research university”.

Literatura / References

1. A. Sassani, A. Arabzadeh, H. Ceylan, S. Kim, S.M.S. Sadati, K. Gopalakrishnan, P.C. Taylor, H. Abdualla, Carbon fiber-based electrically conductive concrete for salt-free deicing of pavements. *J. Clean. Prod.* **203**, 799–809 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.315>
2. A.G. Mohammed, G. Ozgur, E. Sevkat, Electrical resistance heating for deicing and snow melting applications: Experimental study. *Cold Reg. Sci. Technol.* **160**, 128–138 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2019.02.004>
3. R. Rao, J. Fu, Y. Chan, C.Y. Tuan, C. Liu, Steel fiber confined graphite concrete for pavement deicing. *Compos. B* **155**, 187–196 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.08.013>
4. S. Mingqing, M. Xinying, W. Xiaoying, H. Zuofu, L. Zhuoqi, Experimental studies on the indoor electrical floor heating system with carbon black mortar slabs. *Energy Build.* **40**, 1094–1100 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2007.10.009>
5. M. Hambach, H. Möller, T. Neumann, D. Volkmer, Carbon fibre reinforced cement-based composites as smart floor heating materials. *Compos. B* **90**, 465–470 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.01.043>
6. M.S. Konsta-Gdoutos, C.A. Aza, Self sensing carbon nanotube (CNT) and nanofiber (CNF) cementitious composites for real time damage assessment in smart structures. *Cem. Concr. Compos.* **53**, 162–169 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.07.003>
7. O. Galao, F.J. Baeza, E. Zornoza, P. Garces, Strain and damage sensing properties on multifunctional cement composites with CNF admixture. *Cem. Concr. Compos.* **46**, 90–98 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.11.009>
8. D.D.L. Chung, Carbon Fiber Reinforced Concrete for Traffic Monitoring and Weighing in Motion. *Cem. Concr. Res.* **29**, 435–439 (1999).
9. A. Monteiro, A. Loredó, P. Costa, M. Oeser, P. Cachim, A pressure-sensitive carbon black cement composite for traffic

Impedance spectra analysis indicated that within the investigated w/c range, the percolation threshold is exceeded in composites containing more than 4 % EG. For lower EG contents, the percolation threshold is not reached at lower w/c ratios. For composites with 4 % EG, a w/c ratio of 0.50 already inhibits the formation of a conductive network. In 5 % EG composites, the percolation threshold is exceeded up to w/c = 0.55, while in 6 % EG composites, it is surpassed throughout the whole w/c range.

A notable observation is the characteristic Nyquist spectra for composites within the percolation zone—these display weakly formed semicircles. The closer a composite is to the percolation threshold, the less pronounced the semicircle becomes. This specific spectral shape allows for the identification of the conductive additive content within the percolation zone.

The w/c ratio also plays an important role in determining the self-heating performance of EG-modified cement composites. As the w/c ratio increases, both the generated power and heating rate decline markedly. For example, in composites with 5 % EG, power densities decrease from 657 to 325 and 62 kW/m² as the w/c ratio increases from 0.40 to 0.55 and 0.60, respectively. The heating rate similarly declines from 11.2 °C/min to 4.5 °C/min over this range.

Conversely, the w/c ratio does not affect the Seebeck coefficient value in composites above the percolation threshold—this coefficient is approximately 3 μV/K. However, the thermoelectric effect is not observed in composites below the percolation threshold. It is present only in composites with conductivity very close to the percolation threshold [at w/c = 0.50 for composites with 4 % EG and w/c = 0.60 for composites with 5 % EG], but the Seebeck coefficient in such cases is lower.

In summary, careful selection of both the water-cement ratio and the EG content is essential for the rational design of smart cement composites that enable advanced applications such as de-icing, heating, structural health monitoring, and temperature sensing. The findings presented here provide valuable guidelines for future research and industrial implementation of smart materials, unlocking their potential in next-generation construction technologies, including 3D printing.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support provided to the AGH University of Krakow, Poland, program titled “Excellence initiative—research university”.

- monitoring. *Constr. Build. Mater.* **154**, 1079–1086 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.053>
10. S. Ghosh, S. Harish, K.A. Rocky, M. Ohtaki, B.B. Saha, Graphene enhanced thermoelectric properties of cement based composites for building energy harvesting. *Energy Build.* **202**, 109419 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2019.109419>
11. W. Pichór, M. Frac, Multifunctional cement composites with expanded graphite for temperature monitoring of buildings. *Adv. Cem. Res.* **32**, 413–420 (2020). <https://doi.org/10.1680/jadcr.18.00034>
12. E. Demirciloglu, E. Teomete, O.E. Ozbulut, Strain sensitivity of steel-fiber-reinforced industrial smart concrete. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **31**, 127–136 (2020). <https://doi.org/10.1177/1045389X19888722>
13. S. Sun, B. Han, S. Jiang, X. Yu, Y. Wang, H. Li, J. Ou, Nano graphite platelets-enabled piezoresistive cementitious composites for structural health monitoring. *Constr. Build. Mater.* **136**, 314–328 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.006>
14. B. Moral, F.J. Baeza, R. Navarro, O. Galao, E. Zornoza, J. Vera, C. Farcas, P. Garces, Temperature and humidity influence on the strain sensing performance of hybrid carbon nanotubes and graphite cement composites. *Constr. Build. Mater.* **284**, 122786 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122786>
15. J. Zhang, A. Heath, H. Taha, R. Ball, K. Paine, Electrical impedance behaviour of carbon fibre reinforced cement-based sensors at different moisture contents. *Constr. Build. Mater.* **353**, 129049 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129049>
16. M. Frac, P. Szoldra, E. Teomete, W. Pichór, Effect of internal moisture on the electric conductivity of cement composites with expanded graphite determined by impedance spectroscopy. *Cem. Concr. Compos.* **151**, 105610 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105610>
17. W.J. McCarter, S. Garvin, Dependence of electrical impedance of cement-based materials on their moisture condition. *J. Phys. D* **22**, 1773–1776 (1989). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/22/11/033>
18. T. Honorio, H. Carasek, O. Cascudo, Electrical properties of cement-based materials: Multiscale behavior and quantification of the variability. *Constr. Build. Mater.* **245**, 118461 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118461>
19. Z. Liu, Y. Zhang, L. Liu, Q. Jiang, An analytical model for determining the relative electrical resistivity of cement paste and C–S–H gel. *Constr. Build. Mater.* **48**, 647–655 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.07.020>
20. S. Cleven, M. Raupach, T. Matschei, Electrical resistivity of steel fibre-reinforced concrete—Influencing parameters. *Materials* **14**, 3408 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14123408>
21. B. Chen, K. Wu, W. Yao, Conductivity of carbon fiber reinforced cement-based composites. *Cem. Concr. Compos.* **26**, 291–297 (2004). [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(02\)00138-5](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(02)00138-5)
22. X. Dong, B. Han, J. Ou, Z. Li, L. Han, X. Yu, Electrically conductive behaviors and mechanisms of short-cut super-fine stainless wire reinforced reactive powder concrete. *Cem. Concr. Compos.* **72**, 48–65 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.05.022>
23. M. Bortoletto, A.O. Sanches, J.A. Santos, R.G. da Silva, M.M. Tashima, J. Payá, L. Soriano, M.V. Borrachero, J.A. Malmonge, J.L. Akasaki, New insights on understanding the Portland cement hydration using electrical impedance spectroscopy. *Constr. Build. Mater.* **407**, 133566 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133566>
24. P. Azarsa, R. Gupta, Electrical resistivity of concrete for durability evaluation: A review. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2017**, 8453095 (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/8453095>
25. G.E. Monfore, The electrical resistivity of concrete. *J. PCA Res. Dev. Lab.* (1968).
26. M. Adresi, F. Pakhirehzan, Evaluating the performance of self-sensing concrete sensors under temperature and moisture variations – a review. *Constr. Build. Mater.* **404**, 132923 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132923>
27. G.M. Kim, F. Naeem, H.K. Kim, H.K. Lee, Heating and heat-dependent mechanical characteristics of CNT-embedded cementitious composites. *Compos. Struct.* **136**, 162–170 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.10.010>
28. H.K. Kim, I.S. Park, H.K. Lee, Improved piezoresistive sensitivity and stability of CNT/cement mortar composites with low water–binder ratio. *Compos. Struct.* **116**, 713–719 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2014.06.007>
29. N. Roussel, Rheological requirements for printable concretes. *Cem. Concr. Res.* **112**, 76–85 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.005>
30. G.M. Kim, S.M. Park, G.U. Ryu, H.K. Lee, Electrical characteristics of hierarchical conductive pathways in cementitious composites incorporating CNT and carbon fiber. *Cem. Concr. Compos.* **82**, 165–175 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.06.004>
31. S. Cleven, M. Raupach, T. Matschei, Electrical resistivity of steel fibre-reinforced concrete—Influencing parameters. *Materials* **14**, 3408 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14123408>
32. H.M. Park, G.M. Kim, S.Y. Lee, H. Jeon, S.Y. Kim, M. Kim, J.W. Kim, Y.C. Jung, B.J. Yang, Electrical resistivity reduction with pitch-based carbon fiber into multi-walled carbon nanotube (MWCNT)-embedded cement composites. *Constr. Build. Mater.* **165**, 484–493 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.205>
33. M. Sun, Z. Li, Q. Mao, D. Shen, Study on the hole conduction phenomenon in carbon fiber-reinforced cement. *Cem. Concr. Res.* **28**, 549–554 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00011-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00011-8)
34. Z. Zhou, N. Xie, X. Cheng, L. Feng, S. Huang, Z. Zhou, Electrical properties of low dosage carbon nanofiber/cement composite: Percolation behavior and polarization effect. *Cem. Concr. Compos.* **109**, 103539 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103539>
35. S. Wen, D. Chung, The role of electronic and ionic conduction in the electrical conductivity of carbon fiber reinforced ce-

ment. Carbon **44**, 2130–2138 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.03.013>

36. W. Pichór, M. Frąç, M. Radecka, Determination of percolation threshold in cement composites with expanded graphite by impedance spectroscopy. Cem. Concr. Compos. **125**, 104328 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104328>

37. I. Balberg, Tunnelling and percolation in lattices and the continuum. J. Phys. D Appl. Phys. **42**, 064003 (2009). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/6/064003>

38. B. Díaz, B. Guitián, X.R. Nóvoa, C. Pérez, Conductivity assessment of multifunctional cement pastes by impedance spectroscopy. Corros. Sci. **185**, 109441 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109441>

39. D.A. Triana-Camacho, D.A. Miranda, E. García-Macías, O.A. Mendoza Reales, J.H. Quintero-Orozco, Effective medium electrical response model of carbon nanotubes cement-based composites. Constr. Build. Mater. **344**, 128293 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128293>

40. P.A. Danoglidis, M.S. Konsta-Gdoutos, S.P. Shah, Relationship between the carbon nanotube dispersion state, electrochemical impedance and capacitance and mechanical properties of percolative nanoreinforced OPC mortars. Carbon **145**, 218–228 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.088>

41. M. Frąç, W. Pichór, Piezoresistive properties of cement composites with expanded graphite. Compos. Commun. **19**, 99–102 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.03.005>

42. M. Frąç, W. Pichór, P. Szoldra, Cement composites with expanded graphite as resistance heating elements. J. Compos. Mater. **54**, 3821–3831 (2020). <https://doi.org/10.1177/0021998320921510>

43. S. Wansom, N.J. Kidner, L.Y. Woo, T.O. Mason, AC-impedance response of multi-walled carbon nanotube/cement composites. Cem. Concr. Compos. **28**, 509–519 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.01.014>

44. X. Hu, C. Shi, X. Liu, J. Zhang, G. de Schutter, A review on microstructural characterization of cement-based materials by AC impedance spectroscopy. Cem. Concr. Compos. **100**, 1–14 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.03.018>

45. C.H. Hsu, F. Mansfeld, Technical Note: Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y into a capacitance. Corrosion **57**, 747–748 (2001). <https://doi.org/10.5006/1.3280607>

46. Y.-J. Wang, Y. Pan, X.-W. Zhang, K. Tan, Impedance spectra of carbon black filled high-density polyethylene composites. J. Appl. Polym. Sci. **98**, 1344–1350 (2005). <https://doi.org/10.1002/app.22297>

47. M. Radecka, E. Pamula, A. Trenczek-Zajac, K. Zakrzewska, A. Brudnik, E. Kusior, N.-T.H. Kim-Ngan, A.G. Balogh, Chemical composition, crystallographic structure and impedance spectroscopy of titanium oxynitride TiN_xO_y thin films. Solid State Ionics **192**, 693–698 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.07.021>