

Nanoanyagok szerepe a betonban

The role of nanomaterials in concrete

**Dr. KOPECSKÓ Katalin, egyetemi docens¹,
KHAIQANI, Zaid A.A., PhD hallgató²
AL-ASKARY, Ali Satar Jaber, PhD hallgató²**

¹ BME Geotechnika és Mérnökgeológia Tanszék, 1111 Budapest, Műegyetem rakpart 3.

² BME Építőanyagok és Magasépítés Tanszék, 1111 Budapest, Műegyetem rakpart 3.

E-mail: kopecsko.katalin@emk.bme.hu Tel: (36-1) 463-2238, Fax: (36-1) 463-2017

<http://gmt.bme.hu/>

Abstract

Nanomaterials, such as graphene oxide and cellulose nanocrystals, are innovative nanomaterials that improve the properties of concrete: thanks to their extremely small size and large surface area, they can improve the strength and crack resistance of concrete. They promote better hydration within the cement matrix by increasing the density and reducing the porosity. Overall, nanomaterials allow the development of high-performance, longer-lasting concretes with tailored properties. Overall, nanomaterials enable the development of high-performance, longer-lasting concretes with tailored properties.

Keywords: cement, concrete, nanomaterials, graphene oxide, cellulose nanocrystals

Kivonat

A nanoanyagok, mint például a grafén-oxid és a cellulóz nanokristályok, olyan innovatív nanoanyagok, amelyek javítják a beton tulajdonságait: rendkívül kis méretüknek és nagy felületüknek köszönhetően javítják a beton szilárdságát és repedésállóságát. Elősegítik a cementmátrixon belüli a jobb hidratációt, növelve annak sűrűséget és csökkentve a porozitását. Összességében a nanoanyagok lehetővé teszik a nagy teljesítőképességű, hosszabb élettartamú, testre szabott tulajdonságokkal rendelkező betonok kifejlesztését.

Kulcsszavak: cement, beton, nanoanyagok, grafén-oxid, GO, cellulóz nanokristály, CNC

1. BEVEZETÉS

A beton többkomponensű anyagi rendszer, amelynek viselkedését, szilárdságát, tartósságát és egyéb tulajdonságait elsősorban összetevői határozzák meg. Irodalmi áttekintésünkben elsősorban a grafén-oxid és a cellulóz nanokristály betonban történő alkalmazásának hatásait gyűjtöttük össze.

A cementkötésű anyagokat (habarcs, beton) széles körben használják, hiszen a beton az építőipar elsődleges anyagának tekinthető, különösen a 21. században. A hagyományos cementkötésű anyagok a technológia fejlődése és a társadalmi igények miatt nem minden esetben tudnak megfelelni a speciális mérnöki követelményeknek. A cementkötésű anyagok teljesítőképességének költség- és energiahatékony javítása jelentős feladat az ökológiai környezet és a társadalom szempontjából is, ezzel elősegítve a fenntartható fejlődés célkitűzéseit is.

Az elmúlt néhány évtizedben jelentősen megnőtt a nanoanyagok cementalapú kompozitokban való alkalmazását célzó kutatások száma [1–3]. A nanoanyagok beépítése lényegesen javíthatja a cement alapú anyagok teljesítőképességét, ami kémiai reakciókészségüknek, valamint fizikai töltő és kristálygőcképző hatásuknak tulajdonítható [2,4]. Ezeknek a nanoanyagoknak az elsődleges funkciója, hogy kölcsönhatásba lépjenek az anyag nanoszerkezetével, ezáltal gátolják a hibák terjedését ezen a szinten, mivel képesek megváltoztatni a nanoszerkezet kifejlődését. Következésképpen, ezek az anyagok a cementhidratáció kezdetétől nanoszintra tudják megakadályozni a mikropedések és mikroszkopikus hibák kialakulását, amelyek végezetül a makroszkopikus tulajdonságok javulásához vezetnek [1].

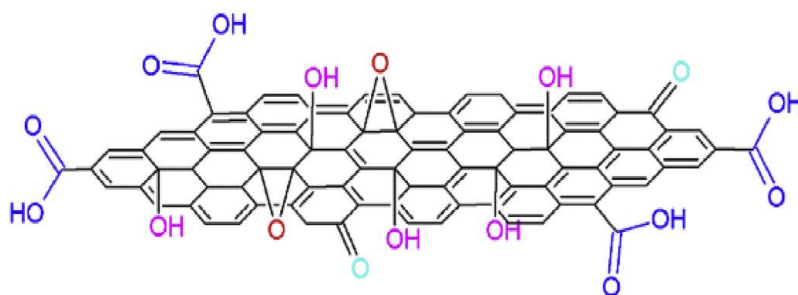
A grafén-oxid javítja a mechanikai szilárdságot, a tartósságot és a repedésállóságot, köszönhetően kivételesen nagy szakítószilárdságának, emellett finomítja a mikroszerkezetet. A cellulóz nanokristályok

hozzájárulnak a szakítószilárdság növeléséhez, csökkentik a permeabilitást, valamint javítják a termikus stabilitást azért, hogy nanoerősítőként működnek a cementmátrixon belül. Mindkét anyag elősegíti a jobb tapadást, valamint javíthatja a betonszerkezetek általános tartósságát és fenntarthatóságát. Felhasználásuk ígéretes lehet nagy teljesítőképességű betonok fejlesztésében.

2. GRAFÉN-OXID

2.1. A grafén-oxid (GO) nanorészecske

A grafén-oxid (GO) egyfajta kétdimenziós szerkezetű nanorészecske, amely a szénatomok hatszögletű szerkezetbe rendeződésével jön létre. A grafén-oxid (GO) előállításához grafitot használnak fel alapanyagként, amelyet erős savval történő oxidációval először grafit-oxiddá alakítanak, majd a GO-t az így keletkező oxid hámlasztásával állítják elő. A grafén-oxid az oxidáció következményeként olyan aktív hidrofíl csoportokkal rendelkezik, mint például a hidroxil (-OH), amely a kétdimenziós szerkezetű lap alapsíkjában helyezkedik el, vagy a karboxil (-COOH) csoportok a lapok szélein (1. ábra) [5]. Ezek a funkcionális csoportok megváltoztatják a grafén hidrofób tulajdonságát; ezáltal síkokat biztosítva a cement hidratációs termékeinek, a C-S-H és a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ keletkezéséhez a cementkötésű anyagokban.



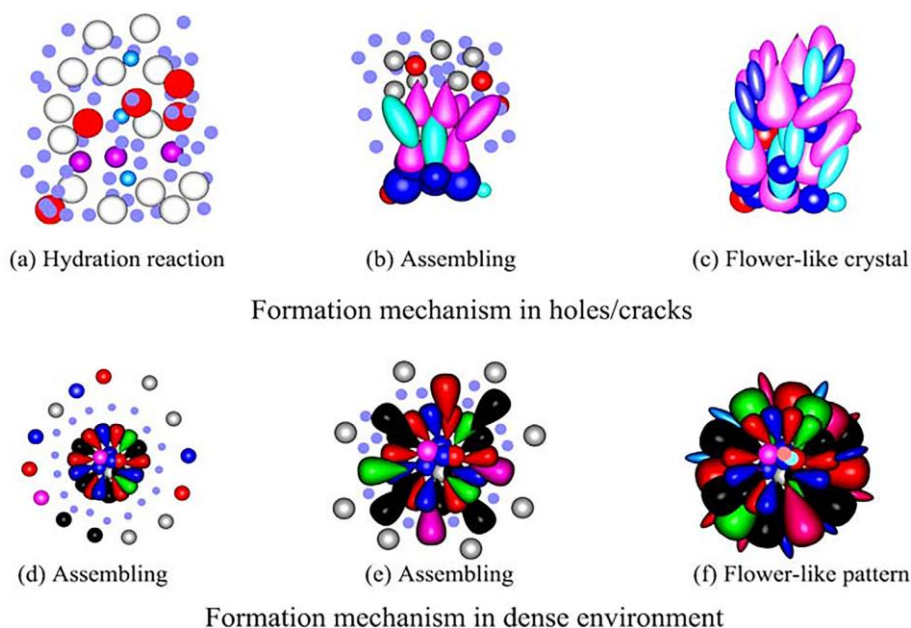
1. ábra. A grafén-oxid sematikus szerkezete [5]

A GO egyedi szerkezetének köszönhetően javíthatja a cementkötésű anyagok tulajdonságait [6-8]. A grafén-oxid hatásait különféleképpen magyarázzák. Az egyik a „nano- és nukleációs hatások”. A nanorészecskék csoportjához tartozó grafén-oxid fokozhatja a cementhidratáció sebességét, valamint csökkenti a pórustérfogatot [9-12]; emellett a kalcium-szilikát-hidrát (C-S-H) gélek polimerizációs foka a nukleációs hatásoknak köszönhetően nő [13]. A másik magyarázat az „iondiffúziós és transzportellenállási hatások”. A kétértékű kalciumionok jelenléte miatt az iondiffúziós folyamat felgyorsul [14], a grafén-oxid hatására megnő a transzport folyamatokkal szembeni ellenállás [15], ami felgyorsítja a cement hidratációs reakcióit, ezáltal növeli a habarcs nyomó- és szakítószilárdságát, csökkenti a pórustérfogatot, tehát javítja a cementkő tulajdonságait. A grafén-oxid különböző anionokkal és kationokkal való összekapcsolódása javítja a karbonátosodással szembeni ellenállóképességet [16]. A grafén-oxid jó hatással van a cementkötésű anyagok mechanikai tulajdonságaira. Javíthatja a beton tulajdonságait; körülbelül 0,02 tömegszázalék grafén-oxid cementhez való hozzáadásával a nyomó- és hajlítószilárdság, valamint a szívósság és a rugalmassági modulus több mint 30%-kal javítható a korai napokban. A grafén-oxid javíthatja a beton tartósságát is [17].

2.2. A grafén-oxid hatása a cementkötésű anyagokra

Az elmúlt években számos kutatás foglalkozott a grafén-oxidot tartalmazó cementkompozitok mechanikai és tartóssági teljesítőképességének javulása mögött rejlő mechanizmus feltárására. Az alábbiakban összefoglaljuk a GO-nak a cementkompozitok mikroszerkezetére gyakorolt hatásait a cementkötésű anyagok hidratációjára és pórus szerkezetére koncentrálva.

A GO-t tartalmazó cementkötésű anyagok hidratációs hatásmechanizmusának két fő szakasza: (i) a cementrészecskéken adszorbeálódott GO elindítja a hidratációs termékek képződését, (ii) A GO jelenléte felgyorsítja a hidratációs reakciót [18]. A hidratációs termékek keletkezése és jelenléte határozza meg a cementkötésű anyagok teljesítőképességét. Számos kutató kimutatta a GO hatását a cement hidratációs termékeinek keletkezésére [19-22]. A GO-t tartalmazó cementhidratációs termékek keletkezésének mechanizmusát a 2. ábra szemlélteti [23]. Lv, et al. [21] elektronmikroszkópos vizsgálatai igazolták, hogy a hidratációs termékek jól rendezett, szíriomszerű vagy kristályos szerkezetet mutatnak.



2. ábra. A hidratációs termékek kialakulási mechanizmusa jól rendezett, szímszerűen felépülő kristályos szerkezetekben [23]

GO jelenlétében a hidratációs termékek egyenletesebbé és tömörebbé válnak; így a pórusok is egyenletesebbek és kisebbek lesznek, ami a GO nagy szilárdságának és szívósságának köszönhető [21]. Más kutatások szerint a GO hozzáadásának nincs jelentős hatása a hidratációs termékek morfológiájára [24]. Lv et al. [23,25] széleskörű kutatást folytattak a GO nanorétegek hatásának megértése érdekében, elsősorban a hidratációs termékek kialakulási mechanizmusára és morfológiájára összpontosítva. A fenti kutatásokban megállapították, hogy a GO hatása a GO nanoréteg oxigén funkció csoportjától függ, amellyel a GO a cementrészecskéken adszorbeálódik és befolyásolja a hidratációt.

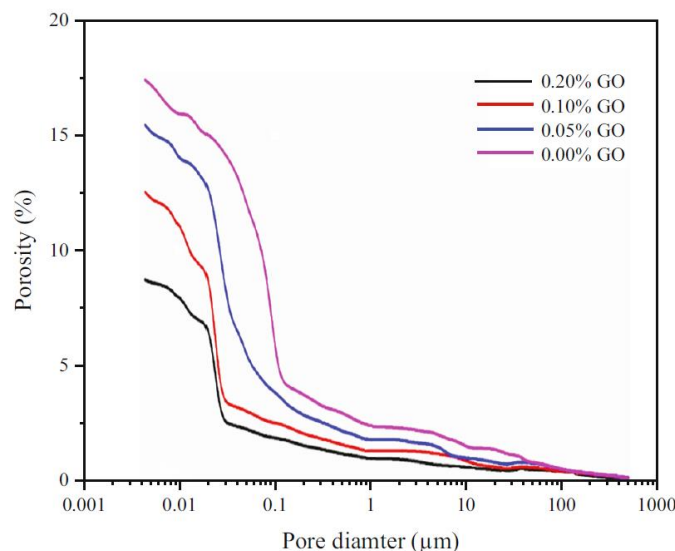
A pórusszerkezet a cementkompozitokban – ezen anyagok porózus jellegéből adódóan – a mechanikai és tartóssági tulajdonságok meghatározó paraméterének tekinthető. A GO-t tartalmazó cementmátrix elemzése sűrűbb szerkezetet mutat, továbbá a GO javítja a pórusszerkezetet és csökkenti a porozitást. Higany intrúziós porozimetriával (mercury intrusion porosity, MIP) végzett vizsgálatok azt mutatják, hogy a cementkompozitok porozitása a GO-tartalom növekedésével csökkent, amint azt a 3. ábra mutatja [26]. A jelenség okai: (i) az első tényező, amely a finomított pórusszerkezetért felelős, a GO lapok nanoszintű pórustöltő hatásának köszönhető, és (ii) a másik tényező a GO kristálycsíra képző hatása, amely elősegíti, hogy több hidratációs termék töltse ki a pórusteret, ami tömörebb mikroszerkezetet eredményez, és végül a mechanikai és tartóssági teljesítmény javulásához vezet [27-39].

A kétdimenziós GO nanoréteg egyedi tulajdonságai, mint például funkcionális csoportok és a nagy felület, hatékonyan befolyásolják a cementkompozitok tulajdonságait. A GO kis mennyiségű, a cement 0,01-0,05 tömeg%-ának beépülése jelentősen javítja a mechanikai és tartóssági tulajdonságokat.

A GO hatása a cementkötésű anyagok konzisztenciájára és bedolgozhatóságára szintén fontos tulajdonság [29]. Számos kutató megállapította, hogy a GO nem kedvez a konzisztenciának, és hidrofili jellege miatt növeli a cementpép viszkozitását, ezzel egyidejűleg csökkenti annak a mozgékonyágát [34,40-43].

A tartósság kérdésének elsődleges szempontja a cementkötésű anyagok transzporttulajdonságai, mint például az áteresztőképesség, a szorpció és a diffúzió [44,45]. A cementmátrix mikroszerkezete, amelyet a pórushálózat térfogata és átjárhatósága jellemez, befolyásolja a transzportparamétereket. GO nanorétegek beépülése cementkompozitokba jelentősen csökkenti a korrozív vegyi anyagok bejutását, ezáltal növeli a tartósságot [46]. 0,06 tömeg% GO használatával a szorpciós együttható 24,8%-kal csökkent a referencia keverékhez képest, ami szintén a tartósság javulását eredményezi [47]. Mohammed et al. [48] a cementhabarcs vízabszorpciós tulajdonságát és kloridion behatoló képességét vizsgálták. Megállapították, hogy a GO nanorétegek hozzáadása jelentősen csökkenti a kloridion behatolást és a szorpciót, különösen a 0,03 tömeg%/cement tömeg dózis alkalmazása esetén [49]. A kloridbehatolás mélysége 26 mm volt a kontroll keverékben, míg a G1 keverékben mindössze 5 mm. Ez összefüggésbe hozható a GO nanolemezek lamellás szerkezetével, amely szivacs alakú szerkezetet képez a habarcsokban, ezáltal javítva a

cementhabarcsok kloridion behatolással szembeni ellenálló képességét. További kutatások során megállapították, hogy a GO 80%-kal csökkentette a klorid penetrációt, mivel növelte a mátrix mikroporozitását. Ugyanakkor a GO 1,5%-ot meghaladó adagolása e részecskék agglomerációját okozza, ami által csökken a GO hatékonysága [50,51].



3. ábra. GO-módosított cementkötésű anyagok higany porozimetriás vizsgálatának eredményei [26].

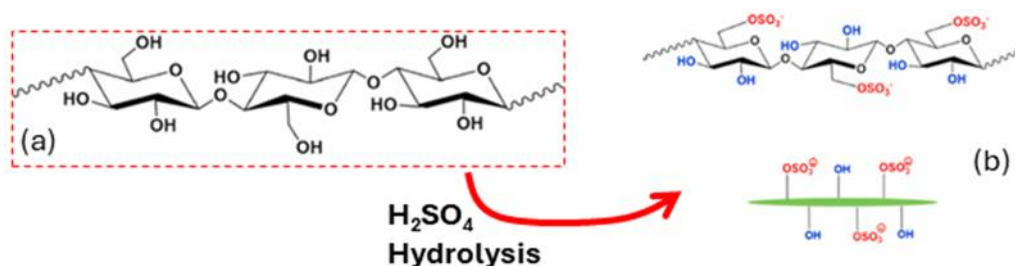
A karbonátosodási ellenállás a betonszerkezet jelentős tartóssági mutatója, mivel a szén-dioxid bediffundál a betonmátrixba és ott reakcióba lép a lúgosságot adó kalcium-hidroxiddal. Mivel a karbonátosodási reakció során csökken a beton pH értéke, ez a megszilárdult beton gyors lebomlását és az acélmerevítés korrózióját eredményezi. A GO alkalmazása javíthatja a karbonátosodással szembeni ellenállóképességet és a fagyállóságot is [48]. Mohammed et al. a 7. ábrán látható módon a GO-módosított habarcsok csökkentett karbonizációs mélységét mutatták. A karbonizációs mélység mindössze 3 mm 18 hónapos karbonizálás után, ami a kontrollcsoport 18%-a [16,51].

3. CELLULÓZ NANOKRISTÁLY

3.1. A cellulóz nanokristály (CNC) nanorészecske

A cellulóz nanokristályok (CNC) az utóbbi időben kiterjedt kutatások tárgyát képezték számos tudományágban. A CNC egy környezetbarát biopolimer, mivel az eredeti cellulózból származik, amelyet a természetből (fa, pamut, kender, banán, ananász és alga) vagy egyéb hulladékokból nyernek. Közismert, hogy a cellulóz egy természetes anyag, egyúttal a legelterjedtebb biopolimer, amelynek fontos további tulajdonságai megújuló képessége, fenntarthatósága és biológiai lebonthatósága is [52–54].

A szakirodalomban a cellulóz nanokristály (CNC) és a kristályos nanocellulóz (CNC) kifejezéseket gyakran felcserélik, mivel mindkettő ugyanarra az anyagra utal a cellulóz polimer nanoméretű kristályos tartományában. A CNC előállítási folyamata magában foglalja a félkristályos cellulózsálak savas hidrolízisét, amelyben az amorf részeket leoldják, miközben a kristályos részt érintetlenül hagyják. Az egyes kristallitokat mechanikai, pl. ultrahangos kezelés segítségével választják el és diszpergálják [55]. Ezek a nanoméretű kristályok jelentős karcsúságot mutatnak 100 és 3000 nm közötti hosszúságukkal, valamint 3 és 50 nm közötti szélességükkel. A hidrolízis folyamatához leggyakrabban kénsavat alkalmaznak, bár az utóbbi időben új módszereket is kifejlesztettek a CNC izolálásra, amelyek oxidációt és hidrolízist foglalnak magukban különböző savak, például sósav, hidrogén-bromid, citromsav, foszforsav, oxálsav és maleinsav felhasználásával [56]. A sav megválasztása jelentős hatással van a keletkező nanoanyagok tulajdonságaira. A kénsavval vagy foszforsavval izolált CNC-k negatív felületi töltést kapnak, ami szuszpenzióik elektrosztatikus stabilizálását is biztosítja (4. ábra) [57,58].



4. ábra. (a) A cellulóz kémiai szerkezete; (b) CNC a felületi hidroxil csoportokkal és negatív töltésű szulfátcsoportokkal [58]

A CNC-ket rendkívül sokféle alkalmazásban használják, mivel kis anyagsűrűséggel, nagy merevséggel, valamint kedvező, az acélhoz és az üvegszálakhoz hasonló mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek. Ezek a jellemzők alkalmassá teszik őket olyan alkalmazásokban való felhasználásra, amelyek szilárdságot és tartósságot igényelnek [59–61]. Emellett felhasználják pl. a gyógyszeriparban [62], az elektronikus iparban [63], valamint a fémek, műanyagok és kerámiák korrózió elleni védelmére is [64].

3.2. A A cellulóz nanokristály hatása a cementkötésű anyagokra

A CNC-k cementkötésű kompozitokban való alkalmazása napjainkban még mindig viszonylag korlátozott és alulkutatott. Az építőiparban és mélyépítésben széles körben használt cement alapú kompozitokat folyamatosan fejlesztik, hogy megfeleljenek a tartósság, szilárdság és környezeti fenntarthatóság iránti növekvő igényeknek. A CNC-k hozzájárulhatnak a szén-dioxid-kibocsátás csökkentéséhez is, mivel a CNC-re a mechanikai teljesítőképesség és a fenntarthatóság javításának eszközeként tekintenek [65–69]. A CNC-k alkalmazása javítja mind a reológiai tulajdonságokat [70–75], a hidratációt [71], valamint a mechanikai tulajdonságokat [71–73, 76–78]. Ezenkívül a CNC-k hozzáadása megakadályozza a mikrorepedések képződését [71, 78, 79], növeli a hidratációs fokot [40, 48], csökkenti az összefüggő kapillárisok térfogatát [80, 81], és fokozza a cemenkő és az adalékanyag közötti átmeneti zóna (interfacial transition zone, ITZ) sűrűségét [71, 79, 82]. Ezenkívül a CNC-k képesek fokozni a cementkötésű kompozitok savállóságát [65,83–87].

A CNC-k jelentős szerepet játszanak a cementek kötési idejének módosításában. A kötési időre gyakorolt hatásuk különösen előnyös lehet a hidratációs folyamat szabályozásában, ami döntő fontosságú a vasbetonépítésben. Nassiri et al. [58] megfigyelték, hogy a 0,035 tömeg% és 0,1 tömeg% közötti koncentrációjú CNC-k progresszív késleltetést eredményeztek mind a kezdeti, mind a végső kötési időben. Ez azt jelenti, hogy a CNC hatékony kötéselejtettként működik. Emellett a CNC jelentősen befolyásolja a reológiai viselkedést, amely kritikus a cementkötésű anyagok bedolgozhatóságának, kötési idejének és általános teljesítményének meghatározása szempontjából. A CNC-k általában növelik a cementpépek viszkozitását és folyási feszültségét, ami fokozott stabilitást és vérzés csökkenését eredményezi [58,88]. Ez a hatás jelentősebb a nagyobb CNC-koncentrációnál, mivel elősegítik a sűrűbb részecskehálózat kialakulását a cementpépen belül.

A CNC-vel végzett kutatások következetesen bizonyítják cellulóz nanokristály pozitív hatását a mechanikai tulajdonságokra. Ezek közül a nyomószilárdság a legszélesebb körben vizsgált paraméter. 0,2% CNC-k beépítése (a cement tömegére vonatkoztatva) figyelemre méltó, 43%-os nyomószilárdság-növekedést eredményezett a referenciaértékhez képest 28 napon belül [89]. A javulást a CNC-nek tulajdonítják, amely elősegíti a C-S-H gél és a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ képződését a hidratáció során [90]. A szakirodalom egyértelműen rámutat arra, hogy a CNC-k jelentősen javítják a cement alapú anyagok mechanikai tulajdonságait, mivel finomítják azok mikroszerkezetét. Ezek a javulások sokkal hangsúlyosabbak a cementkötésű anyagok későbbi életkorában, ami jelzi a CNC-k azon képességét, hogy javítják a cementkötésű rendszerek hosszú távú teljesítőképességét.

A CNC hatása a tartóssági tulajdonságokra szintén fontos területe a jelenleg folyó kutatásoknak. Barnat-Hunek et al. [91] fagyállósági kísérletei alapján az 1%-os CNC hozzáadása 14%-kal csökkenti a tömegvesztést a referenciahoz képest, eközben a nyomószilárdság mindössze 0,18%-kal csökkent, míg a referencia esetében 2,28%-kal. Ez azt jelzi, hogy a CNC-k csökkenthetik a fagy okozta károkat azáltal, hogy csökkentik a beton pórusainak víztelítettségét, és korlátozzák a jégképződés okozta repedések képződését. A CNC-k javítják a pórusszerkezetet is, csökkentve a vízfelvételt és a cementkompozitok permeabilitását [81]. Emellett a CNC-k alkalmazása cementkötésű anyagokban ígéretesnek bizonyulnak a kloridion-penetráció és a karbonátosodás mérséklésében is [92].

4. ÖSSZEFOGLALÁS

A nanoanyagok az utóbbi időben kiterjedt kutatások tárgyát képezték számos tudományágban. Cikkünkben a grafén-oxid (GO) és a cellulóz nanokristály (CNC) nanorészecskéket mutattuk be, valamint összefoglaltuk a cementkötésű anyagokban történő alkalmazásuk hatásait. A nanoanyagok alkalmazása lényegesen javíthatja a cementkötésű anyagok teljesítőképességét, ami kémiai reakciókészségüknek, valamint fizikai töltő és kristálygócképző hatásuknak tulajdonítható. Ezeknek a nanoanyagoknak az elsődleges funkciója, hogy a cementhidratáció kezdetétől nanoszinten tudják megakadályozni a mikrorepedések és mikroszkopikus hibák kialakulását, amely végezetül a makroszkopikus tulajdonságok javulásában nyilvánul meg. Világszerte számos kutatás folyik a beton teljesítőképességének és fenntarthatóságának javítása céljából, amelyek során különböző nanoanyagok szerepét és hatását is vizsgálják. A BME Építőmérnöki Karán jelenleg két doktori kutatás során vizsgáljuk a GO és CNC nanoanyagok hatásait, elsősorban a beton tartóssági és transzporttulajdonságaira fókuszálva. Bízunk benne, hogy a kutatási eredményeink hozzájárulnak a beton tudomány (Concrete Science) és a vasbetonépítés fejlődéséhez.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A cikk szerzői köszönetet mondanak a 2020-1.1.2-PIACI-KFI-2021-00252 "Innovatív, esztétikus előregyártott cementkötésű szénszál kompozit beton homlokzati és burkolati elemek kifejlesztése a MOLNÁRBETON Kft.-nél" című pályázaton keresztül kapott kutatási támogatásért, valamint az Osztrák-Magyar Akció Alapítvány 115ou5 sz. „Die Verwendung recycelter Zuschlagstoffe aus Bau- und Abbruchabfällen in neuem, nachhaltigem Beton” című pályázaton keresztül kapott kutatási támogatásért.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] K. Sobolev, Modern developments related to nanotechnology and nanoengineering of concrete, *Frontiers of Structural and Civil Engineering* 2016 10:2 10 (2016) 131–141. <https://doi.org/10.1007/S11709-016-0343-0>.
- [2] Z. Wu, C. Shi, K.H. Khayat, S. Wan, Effects of different nanomaterials on hardening and performance of ultra-high strength concrete (UHSC), *Cem Concr Compos* 70 (2016) 24–34. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2016.03.003>.
- [3] R. Gopalakrishnan, R. Jeyalakshmi, Strength deterioration of nano-silica contained in ordinary Portland cement concretes in aggressive sulfate environments, *The European Physical Journal Plus* 2018 133:9 133 (2018) 1–19. <https://doi.org/10.1140/EPJP/I2018-12162-3>.
- [4] F. Sanchez, K. Sobolev, Nanotechnology in concrete – A review, *Constr Build Mater* 24 (2010) 2060–2071. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2010.03.014>.
- [5] Li Z, Young R, Wang R, Yang F, Hao L, Jiao W, Polymer W L- and 2013 undefined The role of functional groups on graphene oxide in epoxy nanocomposites Elsevier
- [6] Luo J, Chen S, Li Q, Liu C, Gao S, Zhang J and Guo J 2019 Influence of Graphene Oxide on the Mechanical Properties, Fracture Toughness, and Microhardness of Recycled Concrete Nanomater. 2019, Vol. 9, Page 325 9 325
- [7] Yao S, Zou F, Hu C, Wang F and Hu S 2020 New insight into design of highly ordered calcium silicate hydrate with graphene oxide *J. Am. Ceram. Soc.* 103 681–91
- [8] Shang J, Chen Y, Zhou Y, Liu L, Wang G, Li X, Kuang J, Liu Q, Dai Z, Miao H and others 2015 Effect of folded and crumpled morphologies of graphene oxide platelets on the mechanical performances of polymer nanocomposites *Polymer (Guildf)*. 68 131–9
- [9] de Silva R A, de Castro Guetti P, da Luz M S, Rouxinol F and Gelamo R V 2017 Enhanced properties of cement mortars with multilayer graphene nanoparticles *Constr. Build. Mater.* 149 378–85
- [10] Hou D, Yang T, Tang J and Li S 2018 Reactive force-field molecular dynamics study on graphene oxide reinforced cement composite: functional group de-protonation, interfacial bonding and strengthening mechanism *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 8773–89
- [11] Li W, Li X, Chen S J, Liu Y M, Duan W H and Shah S P 2017 Effects of graphene oxide on early-age hydration and electrical resistivity of Portland cement paste *Constr. Build. Mater.* 136 506–14
- [12] Lv S, Hu H, Zhang J, Lei Y, Sun L and Hou Y 2019 Structure, performances, and formation mechanism of cement composites with large-scale regular microstructure by distributing uniformly few-layered graphene oxide in cement matrix *Struct. Concr.* 20 471–82
- [13] Zhao L, Guo X, Liu Y, Zhao Y, Chen Z, Zhang Y, Guo L, Shu X and Liu J 2018 Hydration kinetics, pore structure, 3D network calcium silicate hydrate, and mechanical behavior of graphene oxide reinforced cement composites *Constr. Build. Mater.* 190 150–63
- [14] Roy R, Mitra A, Ganesh A T and Sairam V 2018 Effect of graphene oxide nanosheets dispersion in cement mortar composites incorporating metakaolin and silica fume *Constr. Build. Mater.* 186 514–24

- [15] Long W-J, Gu Y, Xing F and Khayat K H 2018 Microstructure development and mechanism of hardened cement paste incorporating graphene oxide during carbonation *Cem. Concr. Compos.* 94 72–84
- [16] Mohammed A, Sanjayan J G, Nazari A and Al-Saadi N T K 2018 The role of graphene oxide in limited long-term carbonation of cement-based matrix *Constr. Build. Mater.* 168 858–66
- [17] Xu G, Du S, He J and Shi X 2019 The role of admixed graphene oxide in a cement hydration system *Carbon N. Y.* 148 141–50
- [18] Lin C, Wei W and Hu Y H 2016 Catalytic behavior of graphene oxide for cement hydration process *J. Phys. Chem. Solids* 89 128–33
- [19] Lv S, Liu J, Sun T, Ma Y and Zhou Q 2014 Effect of GO nanosheets on shapes of cement hydration crystals and their formation process *Constr. Build. Mater.* 64 231–9
- [20] Lv S H, Deng L J, Yang W Q, Zhou Q F and Cui Y Y 2016 Fabrication of polycarboxylate/graphene oxide nanosheet composites by copolymerization for reinforcing and toughening cement composites *Cem. Concr. Compos.* 66 1–9
- [21] Lv S H, Ma Y J, Qiu C C and Ju H B 2013 Study on reinforcing and toughening of graphene oxide to cement-based composites *J. Funct. Mater.* 44 2227–31
- [22] Yaya C U I, Ting S U N and others 2015 The effect of graphene oxide on the fluidity of cement paste and the structure and properties of cement paste *Funct. Mater.* 46 4051–6
- [23] Lv S, Zhang J, Zhu L and Jia C 2016 Preparation of cement composites with ordered microstructures via doping with graphene oxide nanosheets and an investigation of their strength and durability *Materials (Basel)*. 9 924
- [24] Horszczaruk E, Mijowska E, Kalenczuk R J, Aleksandrak M and Mijowska S 2015 Nanocomposite of cement/graphene oxide--Impact on hydration kinetics and Young's modulus *Constr. Build. Mater.* 78 234–42
- [25] Lv S, Zhang J, Zhu L, Jia C and Luo X 2017 Preparation of Regular Cement Hydration Crystals and Ordered Microstructures by Doping GON and an Investigation into Its Compressive and Flexural Strengths *Crystals* 7 165
- [26] Long W-J, Wei J-J, Ma H and Xing F 2017 Dynamic mechanical properties and microstructure of graphene oxide nanosheets reinforced cement composites *Nanomaterials* 7 407
- [27] Zhou C, Li F, Hu J, Ren M, Wei J and Yu Q 2017 Enhanced mechanical properties of cement paste by hybrid graphene oxide/carbon nanotubes *Constr. Build. Mater.* 134 336–45
- [28] Mohammed A, Sanjayan J G, Duan W H and Nazari A 2016 Graphene oxide impact on hardened cement expressed in enhanced freeze--thaw resistance *J. Mater. Civ. Eng.* 28 4016072
- [29] Gong K, Pan Z, Korayem A H, Qiu L, Li D, Collins F, Wang C M and Duan W H 2015 Reinforcing effects of graphene oxide on portland cement paste *J. Mater. Civ. Eng.* 27 A4014010
- [30] Mokhtar M M, Abo-El-Enein S A, Hassaan M Y, Morsy M S and Khalil M H 2017 Mechanical performance, pore structure and micro-structural characteristics of graphene oxide nano platelets reinforced cement *Constr. Build. Mater.* 138 333–9
- [31] Mohammed A, Al-Saadi N T K and Al-Mahaidi R 2017 Utilization of graphene oxide to synthesize high-strength cement-based adhesive *J. Mater. Civ. Eng.* 29 4016258
- [32] Long W-J, Zheng D, Duan H, Han N and Xing F 2018 Performance enhancement and environmental impact of cement composites containing graphene oxide with recycled fine aggregates *J. Clean. Prod.* 194 193–202
- [33] Long W-J, Wei J-J, Xing F and Khayat K H 2018 Enhanced dynamic mechanical properties of cement paste modified with graphene oxide nanosheets and its reinforcing mechanism *Cem. Concr. Compos.* 93 127–39
- [34] Wang Q, Wang J, Lu C, Liu B, Zhang K and Li C 2015 Influence of graphene oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement *New Carbon Mater.* 30 349–56
- [35] Sharma S and Kothiyal N C 2015 Influence of graphene oxide as dispersed phase in cement mortar matrix in defining the crystal patterns of cement hydrates and its effect on mechanical, microstructural and crystallization properties *Rsc Adv.* 5 52642–57.
- [36] Long W-J, Wei J-J, Ma H and Xing F 2017 Dynamic mechanical properties and microstructure of graphene oxide nanosheets reinforced cement composites *Nanomaterials* 7 407
- [37] Lv S, Ting S, Liu J and Zhou Q 2014 Use of graphene oxide nanosheets to regulate the microstructure of hardened cement paste to increase its strength and toughness *CrystEngComm* 16 8508–16
- [38] Long W-J, Ye T--H, Gu Y-C, Li H-D and Xing F 2019 Inhibited effect of graphene oxide on calcium leaching of cement pastes *Constr. Build. Mater.* 202 177–88
- [39] Kang X, Zhu X, Qian J, Liu J and Huang Y 2019 Effect of graphene oxide (GO) on hydration of tricalcium silicate (C3S) *Constr. Build. Mater.* 203 514–24
- [40] Lu Z, Li X, Hanif A, Chen B, Parthasarathy P, Yu J and Li Z 2017 Early-age interaction mechanism between the graphene oxide and cement hydrates *Constr. Build. Mater.* 152 232–9
- [41] Li X, Lu Z, Chuah S, Li W, Liu Y, Duan W H and Li Z 2017 Effects of graphene oxide aggregates on hydration degree, sorptivity, and tensile splitting strength of cement paste *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 100 1–8
- [42] Pan Z, He L, Qiu L, Korayem A H, Li G, Zhu J W, Collins F, Li D, Duan W H and Wang M C 2015 Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide--cement composite *Cem. Concr. Compos.* 58 140–7.
- [43] Zhu X H, Kang X J, Yang K and Yang C H 2017 Effect of graphene oxide on the mechanical properties and the formation of layered double hydroxides (LDHs) in alkali-activated slag cement *Constr. Build. Mater.* 132 290–5

- [44] Basheer L, Kropp J and Cleland D J 2001 Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review *Constr. Build. Mater.* 15 93–103
- [45] Yang C-C, Wang L C and Weng T L 2004 Using charge passed and total chloride content to assess the effect of penetrating silane sealer on the transport properties of concrete *Mater. Chem. Phys.* 85 238–44
- [46] Peyvandi A, Soroushian P, Balachandra A M and Sobolev K 2013 Enhancement of the durability characteristics of concrete nanocomposite pipes with modified graphite nanoplatelets *Constr. Build. Mater.* 47 111–7
- [47] Qureshi T S and Panesar D K 2019 Impact of graphene oxide and highly reduced graphene oxide on cement-based composites *Constr. Build. Mater.* 206 71–83
- [48] Mohammed A, Sanjayan J G, Duan W H and Nazari A 2015 Incorporating graphene oxide in cement composites: A study of transport properties *Constr. Build. Mater.* 84 341–7
- [49] Du H, Du S and Liu X 2014 Durability performances of concrete with nano-silica *Constr. Build. Mater.* 73 705–12
- [50] Du H and Dai Pang S 2015 Enhancement of barrier properties of cement mortar with graphene nanoplatelet *Cem. Concr. Res.* 76 10–9
- [51] Mohammed A, Sanjayan J G, Nazari A, Bagheri A and Al-Saadi N T K 2017 Inhibition of carbonation attack in cement-based matrix due to adding graphene oxide *Aust. J. Civ. Eng.* 15 20–31
- [52] R.J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, J. Youngblood, Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites, *Chem Soc Rev* 40 (2011) 3941–3994.
- [53] A. Balea, E. Fuente, A. Blanco, C. Negro, Nanocelluloses: Natural-Based Materials for Fiber-Reinforced Cement Composites. A Critical Review, *Polymers* 2019, Vol. 11, Page 518 11 (2019) 518. <https://doi.org/10.3390/POLYM11030518>.
- [54] M. Ardanuy, J. Claramunt, R.D. Toledo Filho, Cellulosic fiber reinforced cement-based composites: A review of recent research, *Constr Build Mater* 79 (2015) 115–128. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2015.01.035>.
- [55] Y. Habibi, L.A. Lucia, O.J. Rojas, Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications, *Chem Rev* 110 (2010) 3479–3500. https://doi.org/10.1021/CR900339W/ASSET/CR900339W.FP.PNG_V03.
- [56] V. Mymrin, P. Presotto, K. Alekseev, M.A. Avanci, P.H.B. Rolim, V. Petukhov, A. Taskin, E. Gidarakos, A. Valouma, G. Yu, Application of hazardous serpentine rocks' extraction wastes in composites with glass waste and clay-sand mix to produce environmentally clean construction materials, *Constr Build Mater* 234 (2020) 117319. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2019.117319>.
- [57] A.M. Said, O.I. Quiroz, D.W. Hatchett, M. Elgawady, Latex-modified concrete overlays using waste paint, *Constr Build Mater* 123 (2016) 191–197. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2016.06.123>.
- [58] S. Nassiri, Z. Chen, G. Jian, T. Zhong, M.M. Haider, H. Li, C. Fernandez, M. Sinclair, T. Varga, L.S. Fifield, M. Wolcott, Comparison of unique effects of two contrasting types of cellulose nanomaterials on setting time, rheology, and compressive strength of cement paste, *Cem Concr Compos* 123 (2021) 104201. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104201>.
- [59] T. Aziz, H. Fan, X. Zhang, F. Haq, A. Ullah, R. Ullah, F.U. Khan, M. Iqbal, Advance Study of Cellulose Nanocrystals Properties and Applications, *Journal of Polymers and the Environment* 2020 28:4 28 (2020) 1117–1128. <https://doi.org/10.1007/S10924-020-01674-2>.
- [60] W.Y. Hamad, Cellulose Nanocrystals: Properties, Production and Applications by Wadood Y. Hamad, *MRS Bull* 43 (2018) 461–461. <https://doi.org/10.1557/MRS.2018.139/METRICS>.
- [61] J. George, S.N. Sabapathi, Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications Nanotechnology, Science and Applications Dovepress Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications, *Nanotechnol Sci Appl* 8 (2015) 45–54. <https://doi.org/10.2147/NSA.S64386>
- [62] T. Aziz, A. Ullah, H. Fan, R. Ullah, F. Haq, F.U. Khan, M. Iqbal, J. Wei, Cellulose Nanocrystals Applications in Health, Medicine and Catalysis, *J Polym Environ* 29 (2021) 2062–2071. <https://doi.org/10.1007/S10924-021-02045-1/FIGURES/3>.
- [63] D. Trache, M.H. Hussin, M.K.M. Haafiz, V.K. Thakur, Recent progress in cellulose nanocrystals: sources and production, *Nanoscale* 9 (2017) 1763–1786. <https://doi.org/10.1039/C6NR09494E>.
- [64] V. Thakur, A. Guleria, S. Kumar, S. Sharma, K. Singh, Recent advances in nanocellulose processing, functionalization and applications: a review, *Mater Adv* 2 (2021) 1872–1895. <https://doi.org/10.1039/D1MA00049G>.
- [65] J.K. Muiruri, S. Liu, W.S. Teo, J. Kong, C. He, Highly Biodegradable and Tough Polylactic Acid-Cellulose Nanocrystal Composite, *ACS Sustain Chem Eng* 5 (2017) 3929–3937.
- [66] M. Kaur, M. Arshad, A. Ullah, In-Situ Nanoreinforced Green Bionanomaterials from Natural Keratin and Montmorillonite (MMT)/Cellulose Nanocrystals (CNC), *ACS Sustain Chem Eng* 6 (2018) 1977–1987.
- [67] A. Babaei-Ghazvini, B. Vafakish, R. Patel, K.J. Falua, M.J. Dunlop, B. Acharya, Cellulose nanocrystals in the development of biodegradable materials: A review on CNC resources, modification, and their hybridization, *Int J Biol Macromol* 258 (2024) 128834.
- [68] J. Shojaeiarani, D.S. Bajwa, S. Chanda, Cellulose nanocrystal based composites: A review, *Composites Part C: Open Access* 5 (2021) 100164.

- [69] C. Calvino, N. Macke, R. Kato, S.J. Rowan, Development, processing and applications of bio-sourced cellulose nanocrystal composites, *Prog Polym Sci* 103 (2020) 101221.
- [70] F. Montes, T. Fu, J.P. Youngblood, J. Weiss, Rheological impact of using cellulose nanocrystals (CNC) in cement pastes, *Constr Build Mater* 235 (2020) 117497.
- [71] S. Raghunath, M. Hoque, E.J. Foster, On the Roles of Cellulose Nanocrystals in Fiber Cement: Implications for Rheology, Hydration Kinetics, and Mechanical Properties, 11 (2023) 10727–10736.
- [72] M.R. Kamal, V. Khoshkava, Effect of cellulose nanocrystals (CNC) on rheological and mechanical properties and crystallization behavior of PLA/CNC nanocomposites, *Carbohydr Polym* 123 (2015) 105–114.
- [73] Ali Satar Jaber AL-ASKARY, Didem OKTAY, Influence of Cellulose Nanocrystals and Nanosilica on Microstructural and Mechanical Performance of Cement-Based Materials, Master's Degree Thesis, Yildiz Technical University, 2022.
- [74] S. Shafeiei-Sabet, W.Y. Hamad, S.G. Hatzikiriakos, Influence of degree of sulfation on the rheology of cellulose nanocrystal suspensions, *Rheol Acta* 52 (2013) 741–751.
- [75] Y. Cao, P. Zavaterra, J. Youngblood, R. Moon, J. Weiss, The influence of cellulose nanocrystal additions on the performance of cement paste, *Cem Concr Compos* 56 (2015) 73–83.
- [76] A.S.J. Al-Askary, D. Oktay, Influence of Cellulose Nanocrystals and Nano Silica on Mechanical Performance of Cement-Based Materials, in: H.Y. ÇOĞUN, Z. KARACAGİL (Eds.), 2nd International Congress of Engineering and Natural Sciences Studies, Bidge, Ankara/Turkey, 2022: pp. 11–25.
- [77] R. Roopchand, J. Andrew, B. Sithole, Using cellulose nanocrystals to improve the mechanical properties of fly ash-based geopolymer construction materials, *Engineering Science and Technology, an International Journal* 25 (2022).
- [78] H.J. Lee, S.K. Kim, H.S. Lee, W. Kim, A Study on the Drying Shrinkage and Mechanical Properties of Fiber Reinforced Cement Composites Using Cellulose Nanocrystals, *Int J Concr Struct Mater* 13 (2019).
- [79] T. Fu, F. Montes, P. Suraneni, J. Youngblood, J. Weiss, The influence of cellulose nanocrystals on the hydration and flexural strength of Portland cement pastes, *Polymers (Basel)* 9 (2017).
- [80] M.R. Dousti, Y. Boluk, V. Bindiganavile, The effect of cellulose nanocrystal (CNC) particles on the porosity and strength development in oil well cement paste, *Constr Build Mater* 205 (2019) 456–462.
- [81] D. Barnat-Hunek, M. Grzegorzczak-Frańczak, M. Szymańska-Chargot, G. Łagód, Effect of eco-friendly cellulose nanocrystals on physical properties of cement mortars, *Polymers (Basel)* 11 (2019).
- [82] Y. Cao, P. Zavaterra, J. Youngblood, R. Moon, J. Weiss, The influence of cellulose nanocrystal additions on the performance of cement paste, *Cem Concr Compos* 56 (2015) 73–83.
- [83] A. Kumar, Y.S. Negi, V. Choudhary, N.K. Bhardwaj, Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste, *Journal of Materials Physics and Chemistry* 2 (2014) 1–8.
- [84] L. Wu, G. Huang, C. Hu, W.V. Liu, L. Wu, G. Huang, C. Hu, W.V. Liu, Effects of cellulose nanocrystals on the acid resistance of cementitious composites, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 28 (2021) 1745–1758.
- [85] L. ping Wu, G. ping Huang, C. shi Hu, W.V. Liu, Effects of cellulose nanocrystals on the acid resistance of cementitious composites, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 28 (2021) 1745–1758.
- [86] L. ping Wu, G. ping Huang, C. shi Hu, W.V. Liu, Effects of cellulose nanocrystals on the acid resistance of cementitious composites, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 2021 28:11 28 (2021) 1745–1758.
- [87] D. Bondeson, A. Mathew, K. Oksman, Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis, *Cellulose* 2006 13:2 13 (2006) 171–180.
- [88] Z. Zhang, G.W. Scherer, Measuring chemical shrinkage of ordinary Portland cement pastes with high water-to-cement ratios by adding cellulose nanofibrils, *Cem Concr Compos* 111 (2020) 103625.
- [89] D. Mazlan, M.F. Md Din, C. Tokoro, I.S. Ibrahim, CELLULOSE NANOCRYSTALS ADDITION EFFECTS ON CEMENT MORTAR MATRIX PROPERTIES, *Cellulose Nanocrystals Addition Effects on Cement Mortar Matrix Properties* 44 (2016) 2394–2827.
- [90] D. Mazlan, S. Krishnan, M.F.M. Din, C. Tokoro, N.H.A. Khalid, I.S. Ibrahim, H. Takahashi, D. Komori, Effect of Cellulose Nanocrystals Extracted from Oil Palm Empty Fruit Bunch as Green Admixture for Mortar, *Scientific Reports* 2020 10:1 10 (2020) 1–11.
- [91] D. Barnat-Hunek, M. Szymańska-Chargot, M. Jarosz-Hadam, G. Łagód, Effect of cellulose nanofibrils and nanocrystals on physical properties of concrete, *Constr Build Mater* 223 (2019) 1–11.
- [92] H.J. Lee, W. Kim, Long-term durability evaluation of fiber-reinforced ECC using wood-based cellulose nanocrystals, *Constr Build Mater* 238 (2020) 117754.