



ELŻBIETA HORSZCZARUK
West Pomeranian University of Technology Szczecin
e-mail: Elzbieta.Horszczaruk@zut.edu.pl

Manuscript submitted 2019.08.13 – revised 2019.09.20,
initially accepted for publication 2019.10.22, published in December 2019

PROPERTIES OF CEMENT MORTARS MODIFIED WITH COMMERCIAL NANOSILICA

WŁAŚCIWOŚCI ZAPRAW CEMENTOWYCH MODYFIKOWANYCH NANOKRZEMIONKĄ KOMERCYJNĄ

DOI: 10.30540/sae-2019-018

Abstract

Nanosilica as a commercial product dedicated to construction remains a relatively expensive chemical admixture for concrete and cement mortars. Economic considerations are a major barrier to the industrial use of nanosilica in the building materials industry. With respect to nanosilica, the following have been confirmed: accelerating the effect of C_3S hydration, accelerated C-S-H gel formation, modification of the mixture viscosity, improvement of cement matrix tightness, also at high temperature. The efficiency of nanosilica depends on its even distribution in the composite, therefore disagglomeration is necessary for the proper design of mortar or concrete. The article presents the results of tests on cement mortars modified with different amounts of colloidal nanosilica. It is an nano-SiO₂ admixture in the form of an aqueous dispersion containing up to 50% pure nanosilica, which is produced on an industrial scale as an admixture for concrete and cement mortars. Dispersions of nanosilica in composite using ultrasound were used. The possibilities of using nanosilica as an admixture improving the early strength of cement composites were pointed out.

Keywords: nanosilica, mechanical properties, cement mortars

Streszczenie

Nanokrzemionka jako produkt komercyjny dedykowany dla budownictwa pozostaje nadal stosunkowo drogą domieszką chemiczną do betonów i zapraw cementowych. Względy ekonomiczne są główną barierą w przemysłowym zastosowaniu nanokrzemionki w przemyśle materiałów budowlanych. W odniesieniu do nanokrzemionki potwierdzono: przyspieszające działanie na hydratację C_3S , przyspieszone tworzenia się żelu C-S-H, modyfikację lepkości mieszanki, poprawę szczelności matrycy cementowej, także w warunkach wysokiej temperatury. Wydajność nanokrzemionki zależy od jej równomiernego rozmieszczenia w kompozycie, dlatego dezaglomeracja jest niezbędna do prawidłowego zaprojektowania zaprawy lub betonu. W artykule przedstawiono wyniki badań zapraw cementowych modyfikowanych różną ilością nanokrzemionki koloidalnej. Jest to domieszka nano-SiO₂ w postaci wodnej dyspersji zawierającej do 50% czystej nanokrzemionki, która produkowana jest na skalę przemysłową jako domieszka do betonów i zapraw cementowych. W badaniach zastosowano dyspersję nanokrzemionki w kompozycie z wykorzystaniem ultradźwięków. Wskazano na możliwości zastosowania nanokrzemionki jako domieszki poprawiającej wczesną wytrzymałość kompozytów cementowych.

Słowa kluczowe: nanokrzemionka, właściwości mechaniczne, zaprawy cementowe

1. INTRODUCTION

Nano-SiO₂, also known as silica nanoparticles or nanosilica, is silicon dioxide with the particles diameter less than 100 nm. Nanosilica is one of the first nanomaterials, whose impact on the properties of the cement composites has been the most

1. WPROWADZENIE

Nano-SiO₂, znany również jako nanocząstki krzemionki lub nanokrzemionka, jest ditlenkiem krzemu o średnicy mniejszej niż 100 nm. Nanokrzemionka jest jednym z pierwszych nanomateriałów, którego wpływ na właściwości kompozytów cementowych

widely studied, except to the carbon nanotubes. Application of nano-SiO₂ did not lead yet to such spectacular achievements in the concrete technology as the use of silica fumes, usually called microsilica. However, nanosilica is considered the basic nanomaterial for creation the so-called nano-engineered concrete [1], i.e. concrete not only of very high strength, but also of special functional properties, which can be obtained by using nanomaterials. There are many different chemical methods of nanosilica production, eg. pyrolysis of tetraalkoxysilane or tetrachlorsilane (this method leads to the obtaining of the powdered nanosilica with irregular shape and size of particles), silica precipitation (from the solution of sodium silicate in the acid environment) or the sol-gel method [2]. These methods, due to the high costs of production, do not allow to industrially use the nanosilica for the production of cement and concrete. The cheapest method of the industrial production of nanosilica for the construction purposes is the grinding method, however, the nanostructures obtained with this method are heterogeneous and contaminated [3]. Most of the papers dealing with the modification of the cement composites with nanosilica presents the results of tests conducted with the use of chemically synthesized nano-SiO₂. The results of the researches have confirmed the accelerating effect of the nanosilica on the hydration of C₃S and production of C-S-H gel [4], modification of the viscosity [5] and improvement of the tightness of the cement matrix [6], also at the high temperature [7].

As the majority of the nanomaterials, nanosilica shows the tendency to agglomerate. The efficiency of nanosilica depends on its homogeneous distribution in the composite, therefore, its disagglomeration is necessary for the proper designing of the cement composite. The use of a superplasticizer is often not sufficient. The effective, but also expensive, method of application of nano-SiO₂ is combination of sonication (ultrasounds) with the fast mechanical stirring [8].

Nanosilica as the commercial product, dedicated to the construction industry, is produced in the form of powder obtained by grinding of the waste cullet. The product contains the particles of nano-SiO₂ with diameters 60-300 nm and is dedicated as the admixture for the high-performance concretes, decorative concretes and shotcretes. The nano-SiO₂ occurs also in the form of the water suspension,

został najszerzej zbadany oprócz nanorurek węglowych. Zastosowanie nano-SiO₂ nie doprowadziło jeszcze do tak spektakularnych osiągnięć w dziedzinie technologii betonu jak zastosowanie pyłów krzemionkowych, popularnie zwanych mikrokrzemionką. Nanokrzemionka jest jednak uważana za podstawowy nanomateriał do tworzenia tzw. nanoinżynierskiego betonu [1], tj. betonu nie tylko o bardzo wysokiej wytrzymałości, ale także specjalnych właściwościach użytkowych, których uzyskanie możliwe jest dzięki zastosowaniu nanomateriałów. Istnieje wiele różnych metod chemicznych wytwarzania nanokrzemionki np. piroliza tetraalkoksylanu lub tertrachlorosilanu (metoda prowadząca do otrzymania sproszkowanej nanokrzemionki o nieregularnym kształcie i wielkości cząstek), strącanie krzemionki (w środowisku kwaśnym z roztworu krzemianu sodowego) czy metody zol-żel [2]. Metody te z uwagi na wysokie koszty produkcji nie pozwalają na przemysłowe wykorzystanie nanokrzemionki w przemyśle produkcji cementu i betonu. Najtańszą metodą przemysłowej produkcji nanokrzemionki na potrzeby budownictwa pozostaje metoda mielenia, jednak nanostruktury pozyskiwane tą metodą są niejednorodnie i zanieczyszczone [3]. Większość publikacji dotyczących modyfikacji kompozytów cementowych nanokrzemionką prezentuje wyniki badań z zastosowaniem nano-SiO₂ syntetyzowanej chemicznie. Badania kompozytów cementowych modyfikowanych nanokrzemionką potwierdziły jej przyspieszające działanie na hydratację C₃S i tworzenie się żelu C-S-H [4], modyfikację lepkości kompozytów [5] oraz poprawę szczelności matrycy cementowej [6], także w warunkach wysokiej temperatury [7].

Jak większość nanomateriałów nanokrzemionka ma skłonność do tworzenia skupisk zwanymi aglomeratami. Wydajność nanokrzemionki zależy od jej równomiernego rozmieszczenia w kompozycie, dlatego dezaglomeracja jest niezbędna do prawidłowego zaprojektowania kompozytu cementowego. Zastosowanie superplastyfikatora jest często niewystarczające. Skuteczną, jednak kosztowną metodą aplikacji nano-SiO₂ jest połączenie sonikacji (ultradźwięki) z szybkim mieszaniem mechanicznym [8].

Nanokrzemionka jako produkt komercyjny dedykowany dla budownictwa produkowana jest w formie proszku powstałego ze zmielenia odpadowej stłuczki szklanej. Produkt ten zawiera cząsteczki nano-SiO₂ o średnicy 60-300 nm i jest przeznaczony jako domieszka do betonów wysokowartościowych, betonów architektonicznych i torkretu. Jako produkt przemysłowy nano-SiO₂ występuje również w posta-

containing up to 50% of the pure silica and designed for the self-compacting and pre-cast concretes.

The results of the tests of the cement mortars modified with various amounts of colloidal nanosilica are presented in the paper. This is nano-SiO₂ admixture in the form of the water suspension containing up to 50% of the pure nanosilica, produced in the industrial scale as the admixture for concretes and mortars. In order to evenly distribute the nano-admixture in water, sonication of the solution was used in addition to mechanical mixing.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

Portland cement CEM I 42.5R, conforming to the requirements of PN-EN 197-1, was used for preparation of the cement mortars. The chemical composition of the cement is presented in Table 1. The standard sand 0÷2 mm conforming to the PN-EN 196-1 was also used. The mortars were modified with the admixture of commercial nanosilica, in the form of the alkaline water dispersion containing about 50% (by mass) of the colloidal silica. The dispersion of silica is stabilized with sodium, and the particles of the amorphous silica have negative surface charge. The silica particles have smooth, spherical shape and are present in the wide distribution of the size. The dispersion is a white fluid, with the viscosity (8 cP) and density (1.4 g/cm³) slightly higher than that of water. The diameters of nanosilica measured using SEM were from 40 to 160 nm. Four cement mortars were prepared with the content of nanosilica equal to 0%, 1%, 3% and 5% in relation to the cement mass. The samples of the mortars containing admixture of nano-SiO₂ were marked, respectively, M0, M1, M3 and M5. The proportions of the components are presented in Table 2. For all mortars the amount of cement was constant and the w/c ratio was 0.5. The water from the admixture was included into the composition of the mortars.

ci zawiesiny wodnej zawierającej maksymalnie do 50% czystej krzemionki i jest przeznaczony do betonów samozagęszczalnych oraz betonów stosowanych w prefabrykacji.

W pracy przedstawiono wyniki badań zapraw cementowych modyfikowanych różną ilością nanokrzymionki koloidalnej. Jest to domieszka nano-SiO₂ w postaci wodnej dyspersji zawierającej do 50% czystej nanokrzymionki, która produkowana jest na skalę przemysłową jako domieszka do betonów i zapraw cementowych. W celu równomiernego rozmieszczenia nanodomieszki w wodzie zastosowano oprócz mieszania mechanicznego sonikację roztworu.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Materiały

Do wykonania zapraw cementowych zastosowano cement portlandzki CEM I 42,5R spełniającym wymagania normy PN-EN 197-1, o składzie chemicznym podanym w tabeli 1, oraz piasek normowy frakcji 0÷2 mm zgodny z normą PN-EN 196-1. Zaprawy modyfikowano domieszką nanokrzymionki komercyjnej występującej w postaci alkalicznej wodnej dyspersji krzymionki koloidalnej, która stanowi około 50% wagowych części stałych. Dyspersja krzymionki jest stabilizowana sodem, a cząstki bezpostaciowej krzymionki mają ujemny ładunek powierzchniowy. Cząstki krzymionki, mają gładki, kulisty kształt i są obecne w szerokim rozkładzie wielkości cząstek. Fizyczny wygląd dyspersji to biały płyn o nieco wyższej lepkości niż woda (8 cP) i gęstości 1,4 g/cm³. Pomiarzone średnice nanokrzymionki z wykorzystaniem analizy SEM wynosiły od 40 nm do 160 nm. Wykonano cztery zaprawy cementowe o procentowej zawartości nanokrzymionki w stosunku do masy cementu wynoszącej odpowiednio: 0%, 1%, 3% i 5%. Próbkki zapraw z domieszką nano-SiO₂, w zależności od zawartości nanodomieszki, oznaczono symbolami M0, M1, M3 i M5. Proporcje składników zastosowanych do wykonania zapraw przedstawiono w tabeli 2. Dla wszystkich zapraw ilość cementu była stała, a wskaźnik w/c wynosił 0,5. W składzie zapraw uwzględniono wodę występującą w domieszce.

Table 1. Chemical properties of cement used in cement mortars

Tabela 1. Skład chemiczny cementu do wykonania zapraw cementowych

Material	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	BaSO ₄	TiO ₂
CEM I 42.5 R	63.3	19.5	4.9	2.9	0.01	1.3	0.1	0.9	2.8	0.1	0.01

Table 2. Mix proportions of cement mortars
Tabela 2. Proporcje składników zapraw cementowych

Cement type	Nano-SiO ₂ content	Sand type	Proportion of C, W, S
CEM I 42.5 R	0, 1, 3, 5 (mass % of C)	Standard sand	C:W:S = 1:0.5:3
Note: C represents cement, W represents water, S represents sand			

Before introducing into the cement, the nano-SiO₂ admixture was mixed with the mixing water, using the mechanical stirrer. Simultaneously, the mixture of the mixing water and admixture was dispersed by sonication, in order to obtain the homogeneous suspension of SiO₂ in water. This mixture was added to the cement, using the standard mortar mixer. Times of mixing of the particular components of the mortars are presented in Table 3. The mortar without nano-SiO₂ was prepared according to PN-EN 196-1.

Przed wprowadzeniem nano-SiO₂ do cementu, domieszkę wymieszano z wodą zarobową z zastosowaniem mieszadła mechanicznego. Jednocześnie mieszanie wody zarobowej i domieszki poddano dyspersji przez sonikację w celu uzyskania jednorodnej zawiesiny SiO₂ w wodzie. Tak powstała mieszaninę dozowano do cementu, stosując normową mieszarkę do zapraw. Czasy mieszania poszczególnych składników zapraw przedstawiono w tabeli 3. Zaprawę bez domieszki nano-SiO₂ wykonano zgodnie z normą PN-EN 196-1.

Table 3. Main fabrication process of cement mortars with nano-SiO₂
Tabela 3. Sposób wykonania zapraw cementowych z nano-SiO₂

Feeding order	Technology		Moulding		Curing	
	Method	Time	Method	Size/mm	Conditions	Time
Water+nano-SiO ₂	Shear mixing (300 rot/min) and ultrasonication	10 min	Vibration	40 x 40 x 160 mm (mechanical test)	Air (20±2°C, at RH 95%)	2 days 28 days
Cement	Shear mixing (at low speed)	60 s				
–	Shear mixing (at fast speed)	30 s				
Sand	Shear mixing (at low speed)	30 s				
–	Shear mixing (at high speed)	60 s				

2.2. Methods of testing

The consistence of the mortars was determined using the flow table, according to PN-EN 1015-3. The consistence tests were carried out every 15 minutes within the period of 60 minutes from the finish of mixing the components. Before starting the next measurement, every mortar was mixed for 30 seconds in the mortar mixer at the low speed (140 rt/min).

The specimens for the mechanical tests were prepared in the form of the standard beams 4 x 4 x 16 cm. The specimens were demoulded after 24 hours of storing in the climate chamber at the temperature 20±2°C and relative humidity 95%.

2.2. Metody badań

Konsystencję zapraw oznaczono za pomocą stolika rozplywu zgodnie z normą PN-EN 1015-3. Badania konsystencji zapraw prowadzono co 15 minut przez okres 60 minut od momentu zakończenia mieszania składników. Przed rozpoczęciem kolejnego badania każdą zaprawę mieszano przez 30 sekund w mieszarce do zapraw z niską prędkością (140 obr/min.).

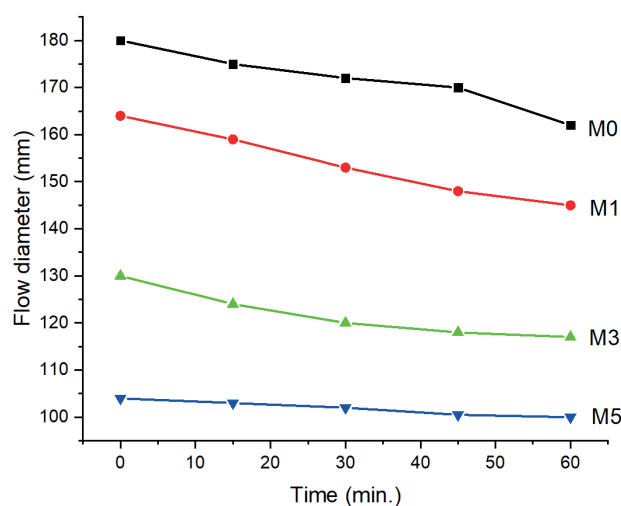
Próbki do badań właściwości mechanicznych zapraw uformowano w postaci standardowych belek prostopadłościennych o wymiarach 4 x 4 x 16 cm. Próbki rozformowano po 24 godzinach przechowywania w komorze klimatycznej w temperaturze

The way of preparing and curing of the specimens until testing is presented in the Table 3. The tests of the mechanical properties of the mortars were conducted after 2 and 28 days of curing. Six specimens were prepared for every mortar. Flexural and compressive strength was determined according to PN-EN 196-1.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Consistence of the mortars

The results of tests of the influence of nano-SiO₂ on the consistence of fresh mortars as a function of time are presented in Figure 1. A clear effect of the content of nano-SiO₂ admixture on the change of consistence of the mortars can be observed, both immediately after mixing of the components and within the next 60 minutes.



Introduction of nano-SiO₂ into the cement mortars have caused decreasing of the flow with growing admixture content. Nanosilica, like other nanomaterials, due to the high ratio of the specific area to the volume shows high water demand, and thus the content of the free water in the cement composite is decreasing with growing amount of nanosilica [9, 10].

The mortar with low content of nano-SiO₂ (M1) has demonstrated relatively good workability and stability of consistence within 60 minutes from mixing of the components. The mortars with high content of nano-SiO₂ (M3 and M5), however, have demonstrated significant fall of the consistence and, as a consequence, have poor workability. In the case of the mortar M5, the poor workability

20±2°C i wilgotności względnej 95%. Sposób formowania i przechowywania próbek zapraw do czasu badania właściwości mechanicznych przedstawiono w tabeli 3. Badania właściwości mechanicznych zapraw przeprowadzono po 2 i 28 dniach dojrzewania. Dla każdej z zapraw wykonano po 6 próbek i oznaczono wytrzymałość na zginanie i ściskanie zgodnie z normą PN-EN 196-1.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

3.1. Konsystencja zapraw

Wyniki badań wpływu nano-SiO₂ na konsystencję świeżych zapraw w funkcji czasu przedstawiono na rysunku 1. Widoczny jest wyraźny wpływ ilości domieszki nano-SiO₂ na zmianę konsystencji badanych zapraw, zarówno bezpośrednio po wymieszaniu składników, jak i w badanym przedziale czasowym 60 minut.

Fig. 1. Flow diameter of the tested mortars as a function of time
Rys. 1. Średnica rozplywu badanych zapraw w funkcji czasu

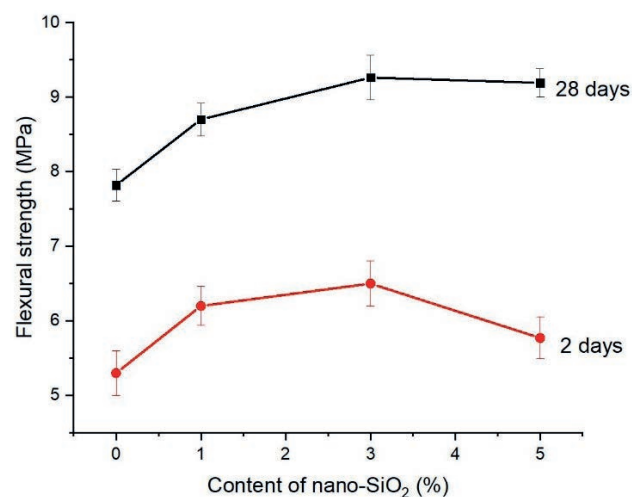
Wprowadzenie nano-SiO₂ do zapraw cementowych spowodowało zmniejszanie rozplywu wraz ze wzrostem zawartości domieszki. Nanokrzymionka, podobnie jak i inne nanomateriały, z uwagi na duży stosunek powierzchni właściwej do objętości, cechuje się dużą wodożądnością, przez co ilość wolnej wody w kompozycie cementowym zmniejsza się wraz ze wzrostem jej zawartości w kompozycie [9, 10].

Zaprawa z niską zawartością nano-SiO₂ (M1) wykazuje stosunkowo dobrą urabialność i dobrą stabilność konsystencji w przeciągu 60 minut od wymieszania składników. Domieszka 1% nanokrzymionki nie spowodowała spadku urabialności zaprawy w badanym czasie. Jednak zaprawy o dużej zawartości nano-SiO₂ (M3 i M5) wykazują znaczny spadek konsystencji, a co za tym idzie, wykazują słabą urabialność

was observed immediately after mixing of the components. This leads to the extended time of compaction during preparation of the specimens. The testing of consistence reveals the necessity of the use of superplasticizers when higher amount of nano-SiO₂ (above 1% of the cement mass) is used, for obtaining the required workability of the mortars and limiting the excess of pores.

3.2. Flexural and compressive strength

The relation between the content of nano-SiO₂ and the flexural strength of the tested mortars are presented in Figure 2. The Table 4 presents the growth of the rate of flexural strength development after 2 and 28 days of curing. Analysis of the Figure 2 shows that the admixture of nano-SiO₂ caused an increase of the flexural strength. The maximum growths of strength were observed at 3% of nano-SiO₂ content in the mortar (M3). The higher increases of flexural strength were observed for the mortars after 2 days of curing (up to 24.5% for the mortar M3). The growth of 28-day flexural strength was lower and did not exceed 20% in relation to the standard mortar.



ścią. W przypadku zaprawy M5 już po wymieszaniu składników obserwowano bardzo niską urabialność, co skutkowało koniecznością zastosowania wydłużonego czasu zagęszczania zapraw przy formowaniu próbek do badań mechanicznych. Badania konsystencji pokazują bezwzględną konieczność stosowania superplastyfikatorów przy zastosowaniu większych ilości nano-SiO₂ (powyżej 1% m.c) w celu uzyskania wymaganej urabialności zapraw i ograniczenia nadmiernej ilości porów.

3.2. Wytrzymałość na zginanie i na ściskanie

Zależność pomiędzy zawartością nano-SiO₂ a wytrzymałością na zginanie badanych zapraw przedstawiono na rysunku 2. Tabela 4 przedstawia wzrost szybkości wytrzymałości na zginanie zapraw cementowych po 2 i 28 dniach dojrzewania. Z analizy rysunku 2 wynika, że domieszka nano-SiO₂ powoduje przyrost wytrzymałości zapraw na zginanie. Maksymalne przyrosty wytrzymałości obserwowano przy 3% zawartości nano-SiO₂ w zaprawie (M3). Większe przyrosty wytrzymałości na zginanie obserwowano dla zapraw po 2 dniach twardnienia (do 24,5% dla zaprawy M3). Przyrost 28-dniowej wytrzymałości na zginanie był niższy i nie przekroczył 20% w stosunku do zaprawy normowej.

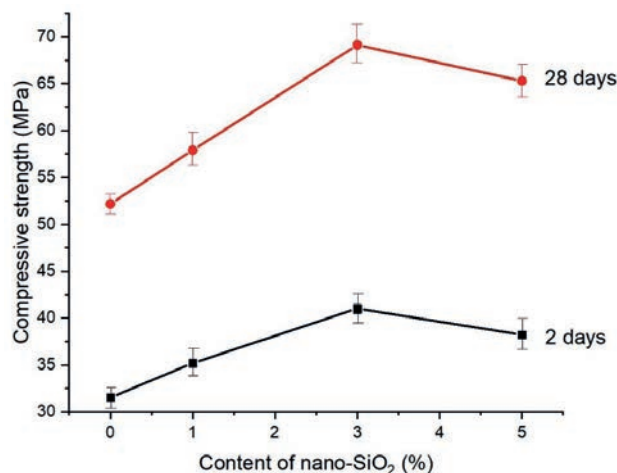
Fig. 2. Flexural strength of cement mortar with nano-SiO₂ at curing ages of 2 and 28 days

Rys. 2. Wytrzymałość na zginanie zapraw cementowych z nano-SiO₂ po 2 i 28 dniach dojrzewania

Table 4. Increase of flexural and compressive strength of cement mortars with different content of nano-SiO₂
Tabela 4. Przyrost wytrzymałości na zginanie i ściskanie zapraw cementowych z różną zawartością nano-SiO₂

Curing age	Flexural strength (%)			Compressive strength (%)		
	With 1% of nano-SiO ₂	With 3% of nano-SiO ₂	With 5% of nano-SiO ₂	With 1% of nano-SiO ₂	With 3% of nano-SiO ₂	With 5% of nano-SiO ₂
2 days	17.0	24.5	8.9	11.6	30.1	21.2
28 days	11.3	18.4	17.5	11.0	32.5	25.2

The Figure 3 presents the relation between the compressive strength of the tested mortars and the content of nano-SiO₂.



The analysis of the Figure 3 and the data from the Table 4 shows that the growths of the strength after both 2 and 28 days were similar for the mortars with the same content of nano-SiO₂. The maximum compressive strength was noted for the mortar with 3% of nano-SiO₂ (the mortar M3). At 3% content of nano-SiO₂, the more than 30% increase of the compressive strength after 2 and 28 days of curing was observed. The 3% content of the admixture of nanosilica seems to be an optimum, considering the improvement of the mechanical properties of the tested mortars. Due to the downfall of the workability of the mortar M3, however, the use of a superplasticizer is necessary. According to the number of the researches reported in the literature, the significant worsening of the physico-mechanical properties of the cement composites modified with nano-SiO₂ was observed most often at 5% content of nano-SiO₂ [11-14]. The large amount of nano-SiO₂ in cement composites creates significant problems in the even distribution of nanomaterial in the matrix, which results in the formation of agglomerates (Fig. 4). Nanoparticle agglomerates are the cause of local matrix weakening. This is the result of a greater demand for water for nanoparticles, which causes a local increase in the porosity of the capillary matrix in the vicinity of agglomerates [8, 15].

Na rysunku 3 przedstawiono zależność pomiędzy zawartością nano-SiO₂ a wytrzymałością na ściskanie badanych zapraw.

Fig. 3. Compressive strength of cement mortar with nano-SiO₂ at curing ages of 2 and 28 days

Rys. 3. Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych z nano-SiO₂ po 2 i 28 dniach dojrzewania

Z analizy rysunku 3 i danych z tabeli 4 wynika, że zarówno dla wczesnej wytrzymałości na ściskanie, jak i wytrzymałości 28-dniowej przyrosty wytrzymałości były zbliżone dla zapraw o tej samej zawartości nano-SiO₂. Maksymalną wytrzymałość na ściskanie zanotowano dla zapraw o zawartości 3% nano-SiO₂ (zaprawa M3). Przy zawartości 3% nano-SiO₂ obserwowano ponad 30% wzrost wytrzymałości na ściskanie po 2 i 28 dniach dojrzewania. Ilość 3% domieszki nanokrzemionki w zaprawie wydaje się wartością optymalną, biorąc pod uwagę poprawę właściwości mechanicznych badanych zapraw, jednak z uwagi na spadek urabialności zapraw M3 konieczne jest zastosowanie superplastyfikatora. Jak wykazują stosunkowo liczne badania publikowane w literaturze, wyraźne pogorszenie cech fizykomechanicznych kompozytów cementowych modyfikowanych nano-SiO₂ obserwowano najczęściej już przy 5% zawartości nano-SiO₂ w kompozycie [11-14]. Duża ilość nano-SiO₂ w kompozytach cementowych stwarza znaczące problemy w równomiernym rozmieszczeniu nanomateriału w matrycy, co skutkuje tworzeniem się aglomeratów (rys. 4). Aglomeraty nanocząstek są przyczyną lokalnego osłabienia matrycy. Jest to wynikiem większego zapotrzebowania na wodę nanocząstek, co powoduje lokalne zwiększenie porowatości kapilarnej matrycy w sąsiedztwie aglomeratów [8, 15].

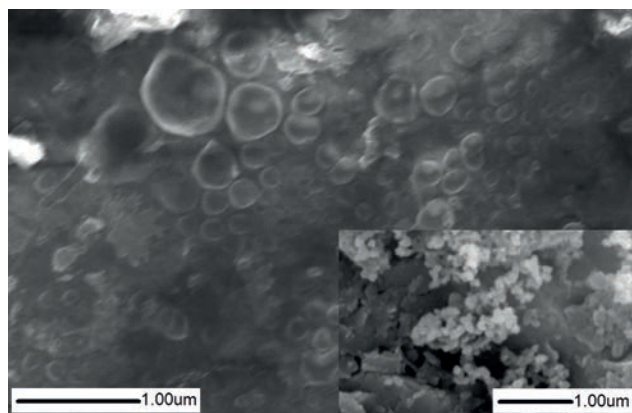


Fig. 4. SEM micrograph of the agglomeration of silica nanospheres [15]

Rys. 4. Mikrografia SEM aglomeratów nanosfer krzemionkowych [15]

4. CONCLUSIONS

On the basis of the performed tests and analyses, the following conclusions can be formulated:

- admixture of nanosilica improves the mechanical properties of the cement mortars. However, at the higher contents of the admixture in the composite, this effect can be diminished;
- nano-SiO₂ shows a practical potential as the admixture for the concrete pre-cast elements, because its use in the cement composites improves the early-age compressive and flexural strength;
- increasing content of nanosilica worsens the mortars workability, therefore at the higher contents of nano-SiO₂ a superplasticizer should be included into the composition of mortars and concretes;
- on the basis of the performed tests and the review of the literature, it can be accepted that the content of nano-SiO₂ in relation to the cement mass, in order to achievement of the desired properties of the composite, should not exceed 5%.

4. WNIOSKI

Na podstawie wykonanych badań i analiz można sformułować następujące wnioski:

- domieszka nanokrzemionki poprawia właściwości mechaniczne zapraw cementowych, jednak przy większych ilościach domieszki w kompozycie efekt poprawy wytrzymałości mechanicznej może ulec zmniejszeniu;
- nano-SiO₂ wykazuje potencjał praktyczny jako domieszka stosowana przy produkcji prefabrykatów betonowych, gdyż jej zastosowanie w kompozycjach cementowych poprawia wczesną wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie;
- zwiększenie dodatku nanokrzemionki pogarsza urabialność zapraw, dlatego przy zastosowaniu większych ilości domieszki nano-SiO₂ należy w składzie zapraw i betonów uwzględnić zastosowanie superplastyfikatora;
- na podstawie wyników badań oraz przeglądu literatury można przyjąć, że zawartość nano-SiO₂ w stosunku do masy cementu w celu uzyskania pożądanych właściwości kompozytu nie powinna przekraczać 5% masy spoiwa.

REFERENCES

- [1] Sobolev K.: *Modern developments related to nanotechnology and nanoengineering of concrete*. Frontiers of Structural and Civil Engineering, 10(2): 2016, 131–141, ISSN: 2095-2449.
- [2] Cendrowski K., Sikora P., Horszczaruk E., Mijowska E.: *Waste-free synthesis of silica nanospheres and silica nanocoatings from recycled ethanol-ammonium solution*, Chemical Papers, 71(4), 2017, 841–848, ISSN: 2585-7290.
- [3] Lim H.M. et al.: *Comparative Study of Various Preparation Methods of Colloidal Silica*. Engineering, 2, 2010, 998–1005. ISSN:1947-3931.
- [4] Ye Q., Zhang Z., Kong D., Chen R.: *Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume*. Construction and Building Materials, 21(3), 2007, 539–45, ISSN: 0950-0618.
- [5] Quercia G., Spiesz P., Hüskén G., Brouwers H.J.H.: *SCC modification by use of amorphous nano-silica*. Composites Part B, 81, 2015, 120–129, ISSN: 1359-8368.
- [6] Singh L.P., Karade S.R., Bhattacharyya S.K., Yousuf M.M., Ahalawat S.: *Beneficial role of nanosilica in cement based materials – A review*. Construction and Building Materials, 47, 2013, 1069–1077, ISSN: 0950-0618.
- [7] Horszczaruk E., Sikora P., Cendrowski K., Mijowska E.: *The effect of elevated temperature on the properties of cement mortars containing nanosilica and heavyweight aggregates*. Construction and Building Materials, 137, 2017, 420–431, ISSN: 0950-0618.

- [8] Johna E., Matscheib T., Stephan D.: *Nucleation seeding with calcium silicate hydrate – A review*. Cement and Concrete Research. 113, 2018, 74-85, ISSN: 0008-8846.
- [9] Sikora P., Łukowski P., Cendrowski K., Horszczaruk E., Mijowska E.: *The Effect of Nanosilica on the Mechanical Properties of polymer-Cement Composites (PCC)*, Procedia Engineering, 108, 2015, 139-145, ISSN: 1877-7058.
- [10] Flores I., Pradoto R. G.K., Moini M., Kozhukhova M., Potapov V., Sobolev: *The effect of SiO₂ nanoparticles derived from hydrothermal solutions on the performance of Portland cement based materials*. Frontiers of Structural and Civil Engineering, 11,4, 2017, 436-445, ISSN: 2095-2430.
- [11] Zhang P., Zhao Y-N., Li Q-F., Zhang T-H., Wang P., *Mechanical properties of fly ash concrete composite reinforced with nano-SiO₂ and steel fiber*, Current Science, 106, 11, 1529-1537 (2014).
- [12] Wang B.: *Influence of nano-SiO₂ on the strength of high performance concrete*, Materials Science Forum, 686, 2011, 432-437, ISSN: 1662-9752.
- [13] Li G.: *Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂*. Cement and Concrete Research. 34,2004, 1043-1049, ISSN: 0008-8846.
- [14] Horszczaruk E.: *Role of nanosilica in the formation of the properties of cement composites, state of the art*. Cement Wapno Beton, 6, 2018, 487-495, ISSN 1425-8129.
- [15] Horszczaruk E., Mijowska E., Cendrowski K., Mijowska S., Sikora P.: *Effect of incorporation route on dispersion of mesoporous silica nanospheres in cement mortar*. Construction and Building Materials 66, 2014, 418-421, ISSN: 0950-0618.

Acknowledgments:

The work was financed by the West Pomeranian University of Technology in Szczecin, Faculty of Civil Engineering and Architecture

Podziękowania:

Praca była finansowana przez Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Budownictwa i Architektury