

Badania wytrzymałości i trwałości zapraw cementowych zawierających nanokrzemionkę oraz kruszywo drobne ze stłuczki szklanej

Strength and durability of cement mortars containing nanosilica and waste glass fine aggregate

Słowa kluczowe: zaprawa cementowa, nanokrzemionka, stłuczka szklana, właściwości mechaniczne, trwałość

Keywords: cement mortar, nanosilica, waste glass, mechanical properties, durability

1. Wprowadzenie

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie odzyskiem i przetwarzaniem odpadów stałych. Z uwagi na to, że beton jest materiałem budowlanym wytwarzanym w największej ilości, stanowi on duży potencjał do ponownego wykorzystania odpadów stałych, zarówno w postaci sproszkowanej, jako składnika spoiwa, jak również jako kruszywa.

Szkło odpadowe znalazło zastosowanie w różnych rodzajach materiałów cementowych, w tym w kostce brukowej, zaprawach architektonicznych, betonach o dużej wytrzymałości lub zaprawach samoczyszczących i antybakteryjnych (1-5). Kruszywo naturalne zastępowane jest w składzie tych materiałów różną ilością szkła odpadowego w przedziale od 10% nawet do 100% (6). Z punktu widzenia zrównoważonego rozwoju, najbardziej pożądane byłoby zastąpienie kruszywa naturalnego w 100% szkłem odpadowym. Dotychczasowe badania wykazały, że kruszywo złożone w 100% z brązowego szkła o uziarnieniu do 2,36 mm (7) i 4,75 mm (8) można z powodzeniem zastosować do produkcji zapraw i betonów, bez znacznej ekspansji, spowodowanej reakcją kruszywa z wodorotlenkami sodu i potasu. Zastosowanie domieszek i dodatków mineralnych, a mianowicie popiołu lotnego, mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego, nanokrzemionki lub nawet mielonego szkła odpadowego (6, 9) może z powodzeniem zmniejszyć ekspansję związaną z reakcją kruszywa z wodorotlenkami sodu i potasu. Aly i in. (9) stwierdzili, że kombinacja proszku szklanego i nanokrzemionki znacznie zmniejsza prawdopodobieństwo wystąpienia reakcji kruszywa szklanego z wodorotlenkami sodu i potasu.

Stosując stłuczkę szklaną jako kruszywo do produkcji kompozytów cementowych, należy zwrócić uwagę na maksymalną wielkość ziaren. Serifou i in. (10) stwierdzili, że użycie stłuczki szklanej jako kruszywa grubego może pogorszyć właściwości mechaniczne be-

1. Introduction

The methods of utilization of solid waste has drawn attention of building industry and scientific centers for a long time. Concrete is the most commonly used building material which means that it represents a high potential for recycling of solid waste in both forms: powdered as supplementary cement materials, or as aggregates.

The waste glass [WG] found its application in many cement-based materials, including paving blocks, architectural mortars, high-performance concrete, or self-cleaning and antibacterial mortars (1-5). Natural aggregate is being replaced in these composites with waste glass in variable amounts ranging from 10% up to 100% (6). From the perspective of sustainable development, the 100% substitution of natural aggregate with waste glass would be the most desirable. Studies undertaken so far have shown that 100% of brown WG fine aggregate up to 2.36 mm (7) and 4.75 mm (8) can be successfully incorporated into cement-based composites, without considerable expansion caused by the alkali-silica reaction [ASR]. Moreover, it was observed that the application of mineral additives such as fly ash, ground blast furnace slag, nanosilica or even waste glass powder itself (6, 9) can successfully mitigate the expansion associated with the ASR effect. Aly et al. (9) have reported that the combination of waste glass powder and nanosilica considerably reduces the possibility of ASR occurrence.

While applying the waste glass in cement composites as aggregate, a maximum particle size should be taken into account. Serifou et al. (10) have observed that the use of coarse WG as aggregate can decrease the mechanical properties of cement-based composites as the result of cracking of larger grains. Therefore, the incorporation of WG in the form of fine aggregate seems to be much more effective. The utilization of fine fractions of waste glass together with properly chosen additives, can be a good way

tonu na skutek pęknięcia większych ziaren. W związku z tym, zastosowanie stłuczki szklanej jako kruszywa drobnego wydaje się być o wiele bardziej uzasadnione. Wykorzystanie drobnych frakcji szkła odpadowego wraz z odpowiednio dobranymi dodatkami może być dobrą metodą na uzyskanie zapraw cementowych o odpowiedniej trwałości i korzystnych właściwościach mechanicznych.

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie nanomateriałami. Mogą one poprawiać właściwości mechaniczne i trwałość zaczynów, zapraw i betonów, nawet w przypadku zastosowania niewielkiego ich dodatku. Najszerszej stosowanym w technologii zapraw i betonów materiałem tego typu jest nanokrzemionka. Wynika to przede wszystkim z jej dużej reaktywności w stosunku do wodorotlenku wapnia, a co za tym idzie, z poprawą właściwości stwardniałego materiału (11). Powszechnie wiadomo, że dodatek nanokrzemionki [zwykle do 5% masy cementu] zmniejsza szybkość dyfuzji chlorków oraz nasiąkliwość matrycy cementowej. Ponadto betony z dodatkiem nanokrzemionki wykazują mniejszą przepuszczalność wody, niż betony bez jej dodatku (12). Nanokrzemionka zmniejsza całkowitą objętość porów, a także poprawia strukturę porowatości poprzez zastąpienie większych porów mniejszymi. Przypisywane jest to zarówno aktywności chemicznej nanokrzemionki, prowadzącej do zwiększenia ilości powstającej fazy C-S-H, jak również efektowi fizycznemu, polegającemu na zjawisku nano-wypełnienia (5).

Efekt połączenia kruszywa ze stłuczki szklanej z nanokrzemionką nie został dotychczas szczegółowo zbadany, o czym świadczy dostępna literatura z tego zakresu. Sikora i in. (13), oprócz badań podstawowych, przeprowadzili analizę właściwości cieplnych zapraw cementowych zawierających 100% drobnoziarnistej stłuczki szklanej i nanokrzemionki. Zaprawy zawierające kruszywo szklane miały znacznie niższą przewodność cieplną od zapraw z kruszywa naturalnego. Powodem tego jest około trzykrotnie mniejsza przewodność cieplna stłuczki szklanej w porównaniu do kruszywa naturalnego.

Celem niniejszej pracy jest ocena wytrzymałości i trwałości zapraw cementowych zawierających nanokrzemionkę i odpadowe kruszywo szklane w ilości 50% i 100%, jako zamiennik piasku naturalnego.

2. Materiały i metody badań

2.1. Materiały

Do przygotowania zapraw stosowano cement portlandzki CEM I 42.5R zgodny z PN-EN 197-1, superplastyfikator z eteru polikarboksyłowego oraz wodę wodociągową. Zastosowano także zawiesinę nanokrzemionki zawierającą 20% masy stałej, przy czym faza ciekła zawiesiny nanokrzemionki stanowiła część wody zarobowej. Właściwości nanokrzemionki szczegółowo przedstawiono w pracy Horszczaruk i in. (14). Kruszywo drobnoziarniste stanowił piasek naturalny oraz kruszywo uzyskane z brązowego szkła sodowo-wapniowego frakcji 0/2. Piasek naturalny pochodził z kopalni zlokalizowanej w Bielinie [Polska], natomiast stłuczka szklana od

to develop the sustainable cement mortars of improved durability and advantageous mechanical properties.

The interest in nanomaterials has recently increased. Their application can significantly affect mechanical properties and the durability of cement-based products, even if small addition is used. Among the nanomaterials, nanosilica is the most commonly used. Its popularity is attributed to the reactivity with cement ingredients, leading to significant improvement in the properties of fresh mixture and hardened cement composites, as well as their durability (11). It is widely known that the addition of nanosilica [usually up to 5% of cement mass] enhances the resistance to chloride penetration, decrease the water absorption and capillary absorption. Furthermore, it was reported that concrete containing nanosilica is characterized by lower water permeability than concrete without this admixture (12). Moreover, it was discerned that nanosilica refines the pore structure by decreasing the total pore volume, as well as subdividing larger pores into smaller ones. This effect is attributed to both, the chemical activity of nanosilica leading to the increase in C-S-H phase content, as well as the physical impact called the nano-filling effect (5).

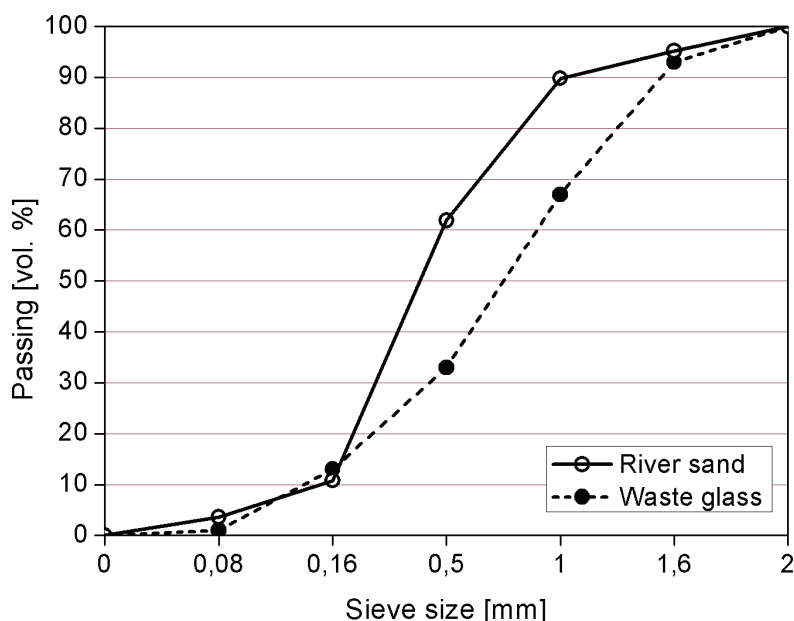
The combined effect of waste glass aggregate and nanosilica has not been studied in detail so far, which is evidenced by the literature. Sikora et al. (13), apart from fundamental studies, have analyzed thermal properties of cement mortars containing 100% of fine recycled waste glass aggregate and nanosilica. The studies have shown significantly lower thermal conductivity in cement mortars containing WG aggregate in comparison to natural aggregate as a result of approximately 3 times lower thermal conductivity of waste glass itself.

The goal of this study was the evaluation of strength and durability of cement mortars containing nanosilica and waste glass aggregate in amounts of 50% and 100% as the replacement of natural sand.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Cement mortars were prepared using Portland cement CEM I 42.5R conforming to PN-EN 197-1, polycarboxylate ether superplasticizer and tap water. Nanosilica suspension containing 20% by mass of solid was also used, where the liquid phase of nanosilica suspension was used as a part of the mixing water. Properties of nanosilica used in the study have been extensively presented in study published by Horszczaruk et al. (14). Fine aggregate consisted of river sand and fine brown soda-lime waste glass [WG in fractions 0/2]. River sand was obtained from local mine [Bielinek, Poland], while waste glass was supplied by local recycling company. Prior to use in cement mortars, waste glass was washed, dried and crushed in a way that enabled to obtain grading curve conforming to EN 196-1. Fig. 1 presents the grading curves of river sand and waste glass aggregate.



Rys. 1. Krzywe ziarnowe piasku i mielonej stłuczki szklanej

Fig. 1. Grading curves of sand and waste glass aggregates

lokalnej firmy przetwarzającej odpady. Przed dodawaniem stłuczki szklanej do zapraw cementowych odpady szklane oczyszczono w wodzie, wysuszono, po czym rozdrobniono, aby uzyskać krzywą ziarnową zgodną z EN 196-1. Rysunek 1 przedstawia krzywe ziarnowe piasku naturalnego oraz mielonej stłuczki szklanej.

2.2. Skład i przygotowanie zapraw

Zaprawy cementowe o stałym stosunku kruszywo-cement-woda 3:1:0,5 przygotowano zgodnie z PN-EN 196-1. Wykonano trzy rodzaje zapraw cementowych oznaczonych jako R [zaprawy wzorcowe], RWG [zaprawy z piaskiem i stłuczką szklaną] i WG [zaprawy ze stłuczką szklaną], które zawierały odpowiednio 0%, 50% i 100% stłuczki szklanej, zastępującej objętościowo kruszywo naturalne. Cyfry 0, 1 i 3 przy nazwie zaprawy oznaczają procentową ilość domieszki nanokrzemionki w odniesieniu do masy

Tablica 1 / Table 1

SKŁADY ZAPRAW, KG/M³

MIX PROPORTIONS, KG/M³

Oznaczenie próbki Sample designation	Składniki / Components				Piasek rzeczny River sand, %	Stłuczka szklana Waste glass, %
	Cement	Woda Water	Nanokrzemionka Nanosilica	Uplynniciacz/ Superplasticizer		
R0	519	257	-	1.6	100	-
R1	519	239	26	1.6	100	-
R3	519	197	78	1.6	100	-
RWG0	519	257	-	1.6	50	50
RWG1	519	239	26	1.6	50	50
RWG3	519	197	78	1.6	50	50
WG0	519	257	-	3.6	-	100
WG1	519	239	26	3.6	-	100
WG3	519	197	78	3.6	-	100

2.2. Mix proportions and mortar preparation

Cement mortars with the constant aggregate to cement to water ratio 3:1:0.5 were prepared according to the PN-EN 196 – 1. Three types of cement mortars designated as R [control mortars], RWG [mortars with natural sand and waste glass] and WG [mortars with waste glass] containing respectively 0%, 50% and 100% substitution by volume of natural sand with waste glass were prepared. Digits (0, 1 or 3) next to the cement mortar name indicated content of nanosilica [NS] admixture, in relation to cement mass. Prior to mixing with dry components, nanosilica suspension, mixing water and superplasticizer were mechanically mixed at a high speed for one minute in order to obtain homogenous suspension. The amount of mixing water was reduced proportionally to the amount of water contained in the nanosilica suspension. Table 1 presents the composition of all mixtures. After demoulding, mortars were stored at 20°C±2°C and relative humidity RH ≥ 95% for 7 and 28 days.

2.3. Methods

The consistency of cement mortars was tested using flow table method according to PN-EN 1015-3. For isothermal calorimetry the TAM Air calorimeter, at a base temperature of 25±0.02°C was used. The heat of hydration was recorded in the first 60 hours of the hydration process. Drying shrinkage was measured on the cement mortar prisms of 40 mm × 40 mm × 160 mm with a Graf-Kaufman device. For this evaluation, cement mortars were stored in a climate chamber at fixed temperature of 20°C±2°C and relative humidity RH=50±5%. Measurements were performed after 2, 7, 14, 28 and 56 days of curing. Flexural and compressive strength were tested according to PN-EN 197-1 after 7 and 28 days of curing. For each type of mortar six 40 mm × 40 mm × 160 mm prisms were prepared for the of strength development measurements. Water absorption test was conducted in accordance with PN-B-

cementu. Przed zmieszaniem z suchymi składnikami, zawieszinę nanokrzemionki, wodę oraz superplastyfikator wymieszano mechanicznie w mieszarce przez 1 minutę, w celu uzyskania jednorodnej zawiesiny. Wodę zarobową zmniejszono proporcjonalnie do ilości wody zawartej w zawieszynie nanokrzemionki. W tablicy 1 podano składy zapraw. Po rozformowaniu, próbki dojrzewały w powietrzu w temperaturze $20^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ oraz wilgotności względnej otoczenia $\text{RH} \geq 95\%$ przez 7 i 28 dni.

2.3. Metody badań

Konsystencję zapraw cementowych oznaczono za pomocą stolika rozplwyu zgodnie z PN-EN 1015-3. Badania szybkości wydzielania ciepła wykonano za pomocą kalorymetru TAM Air w temperaturze $25\pm 0.02^{\circ}\text{C}$. Pomiar ciepła hydratacji przeprowadzono w czasie pierwszych 60 godzin hydratacji. Skurcz przy wysychaniu badano na beleczkach o wymiarach $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$ za pomocą aparatu Graf-Kaufmana. Do tego oznaczenia próbki dojrzewały w komorze klimatycznej, w temperaturze $20^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ i wilgotności względnej otoczenia $\text{RH}=50\pm 5\%$. Pomiar prowadzono po 2, 7, 14, 28 i 56 dniach dojrzewania. Wytrzymałość na zginanie i wytrzymałość na ściskanie oznaczono zgodnie z PN-EN 197-1 po 7 i 28 dniach dojrzewania. Badanie nasiąkliwości zapraw przeprowadzono metodą moczenia zgodnie z PN-B-04500:1985, natomiast oznaczenie współczynnika absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym według PN-EN 1015-18. W obydwu badaniach wykorzystano po 3 beleczki o wymiarach $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$ wykonane z poszczególnych zapraw. Oznaczenie odporności na zamrażanie i rozmrażanie wykonano metodą podaną w PN-B-04500:1985; z każdego rodzaju zaprawy przygotowano po 6 beleczek o wymiarach $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$. Wszystkie próbki, dojrzewały przez 28 dni w tych samych warunkach otoczenia jak do badania wytrzymałości, po czym wysuszono je do stałej masy w temperaturze 100°C , a następnie nasycano wodą. W dalszej kolejności, z każdych sześciu beleczek, trzy przechowywano w wodzie do zakończenia badania [próbki wzorcowe], natomiast pozostałe trzy podano 100 cyklom zamrażania i rozmrażania. Po zakończeniu tego etapu badania wszystkie próbki wysuszono do stałej masy w temperaturze 100°C i oznaczono ich wytrzymałość na ściskanie. Na tej podstawie obliczono spadek wytrzymałości na ściskanie. Wytrzymałość na ściskanie próbek poddanych 100 cyklom zamrażania-rozmrażania dzielono przez wytrzymałość próbek wzorcowych.

3. Wyniki badań i dyskusja

3.1. Wpływ nanokrzemionki na ciepło hydratacji

Ciepło hydratacji wzorcowego zaczynu cementowego oraz zaczynów cementowych zawierających 1% i 3% NS przedstawiono na rysunku 2. Dodatek nanokrzemionki spowodował zwiększenie szybkości reakcji.

Dodatek nanokrzemionki powoduje przyspieszenie hydratacji cementu. Im większy dodatek, tym większa szybkość reakcji, co

04500:1985 while the evaluation of sorptivity coefficient caused by the capillary action was determined according to PN-EN 1015-18. For both tests 3 prisms of each type of mortar of the size of $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$ were used. Freeze-thaw durability was tested according the PN-B-04500:1985, although for this test six $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$ prisms of each type of mortar were prepared. All samples after demoulding were cured for 28 days in analogous conditions as samples designated for strength tests. Afterwards, samples were dried to constant mass at 100°C and immersed in water. 3 prisms [reference samples] were stored in water until the end of test, while another 3 prisms were subjected to 100 freeze and thaw cycles. Then the samples were dried to constant mass at 100°C and compressive strength was measured. On that basis, the relative residual compressive strength of samples was calculated. Strength of samples exposed to 100 freeze-thaw cycles was divided by strength of reference samples.

3. Results and discussion

3.1. Effect of nanosilica on the cement heat of hydration

The hydration heat evolution of the comparative cement paste and cement paste containing 1 and 3% of NS is presented in Fig. 2. Addition of nanosilica resulted in the noticeable increase of the reaction rate.

It was found that the presence of nanosilica in the mixture, accelerated the rate of cement hydration. The increase of the admixture content also resulted in higher hydration rate, which stands in agreement with the other works (15, 16). The main peak appeared earlier in the case of samples containing nanosilica and the amount of released heat was higher in comparison with cement paste without this addition. The increase of the heat of hydration in the first period of reaction was mainly linked with C_3S hydration. The addition of nanosilica accelerated the Portland cement hydration process. As reported by Land et al. (16) the addition of nanosilica to Portland cement causes the considerable increase of the hydration heat, as a result of faster formation of portlandite and more dynamic consumption of C_3S during the setting period. With the increasing content of nanosilica, the hydration process was accelerated and the heat evolution was increasing significantly, as shown in Fig. 1.

3.2. Consistency and drying shrinkage

Table 2 presents the consistency of fresh cement mortar determined by flow table method. The amount of superplasticizer for each mortar type was fixed in order to obtain a relatively comparable initial consistency of all mortars. For the preparation of fresh R and RWG mortars 1.6 kg of superplasticizer per 1 m^3 (0.3 % by mass of cement) were used, while for WG mortars 3.6 kg per 1 m^3 (0.7 % by mass of cement) was used. The increased content of superplasticizer in the WG mortar (100 % of waste glass aggregate) can be justified by the attempt to prepare mortars demonstrating the consistence comparable to R mortar, which should be undertaken because of the particular shape of glass aggregate. WG

jest zgodne z innymi pracami (15, 16). Główne maksimum pojawiło się po krótszym okresie indukcji w próbkach zawierających nanokrzemionkę, a ilość wydzielonego ciepła uległa zwiększeniu w porównaniu do próbki wzorcowej. Zwiększenie ciepła hydratacji w pierwszym okresie wiązania jest głównie związane z hydrolizą alitu. Dodatek nanokrzemionki o małej średnicy cząstek i dużej powierzchni właściwej przyspiesza proces hydratacji cementu portlandzkiego. Land i in. (16) stwierdzili, że dodanie do cementu portlandzkiego nanokrzemionki powoduje wyraźny wzrost ciepła hydratacji, jako wynik szybszej hydrolizy C_3S i przyspieszonego formowania się fazy C-S-H, co powoduje skrócenie czasu wiązania.

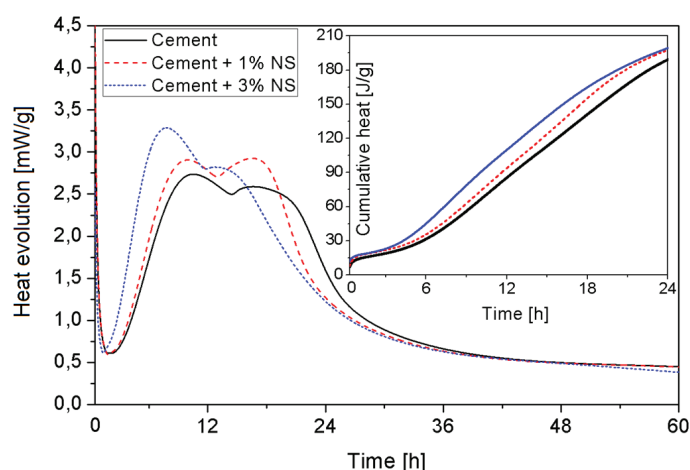
3.2. Konsystencja i skurcz wysychania

W tabelicy 2 przedstawiono wyniki badania konsystencji świeżej zaprawy cementowej, za pomocą stolika rozplwywu.

Ilość superplastyfikatora we wszystkich zaprawach [R, RWG i WG] dobrano tak, aby uzyskać podobną konsystencję początkową. Do zaprawy R i RWG dodano 1,6 kg superplastyfikatora do 1 m³ zarobu, co stanowi 0,3% masy cementu, natomiast do zaprawy WG – 3,6 kg do 1 m³ zarobu, czyli 0,7% masy cementu. Zwiększony dodatek superplastyfikatora do zaprawy WG zawierającej 100% kruszywa ze stłuczki szklanej, dodanej w celu uzyskania zbliżonej konsystencji do zaprawy R, powoduje pokrój ziaren kruszywa szklanego. Ziarna szkła po procesie kruszenia są płaskie, wydłużone i spiczaste. Ten kształt ziaren wpływa na urabialność w wyniku mechanicznego blokowania ziaren (17). Wprowadzenie nanokrzemionki do zapraw cementowych spowodowało zmniejszenie rozplwywu wraz ze wzrostem jej zawartości. Nanomateriały ze względu na duży stosunek powierzchni właściwej do objętości, cechuje duża wodożądność, przez co ilość wolnej wody jest mniejsza, co zmniejsza płynność zapraw cementowych (14, 18-19).

Na rysunku 3 pokazano skurcz wysychania zapraw cementowych po 2, 7, 14, 28 i 56 dniach dojrzewania w temperaturze $20 \pm 2^\circ C$ i wilgotności względnej otoczenia wynoszącej $50 \pm 5\%$.

We wszystkich badanych zaprawach skurcz wysychania w pierwszych 28 dniach dojrzewania zmieniał się znacznie, zaś pomiędzy 28 a 90 dniem twardnienia zmiany były już nieznaczne. Wpływ stłuczki szklanej na skurcz wysychania kompozytów cementowych jest przedmiotem dyskusji (6). Niektórzy autorzy twierdzą, że wprowadzenie stłuczki szklanej jest korzystne ze względu na nieprzepuszczalną powierzchnię ziaren kruszywa oraz ich małą nasiąkliwość. Inni natomiast stwierdzili znikomy efekt, bądź nawet wzrost skurczu. Wyniki uzyskane w prezentowanej pracy [rys. 3] wskazują na zwiększenie skurczu przy wysychaniu zapraw zawie-



Rys. 2. Szybkość wydzielania ciepła hydratacji i całkowite ciepło hydratacji zaczynu cementowego zawierającego 0%, 1% i 3% nanokrzemionki

Fig. 2. Heat evolution and cumulative heat of hydration of cement paste containing 0%, 1% and 3% of nanosilica

particles after crushing are flat, needle-shaped and elongated. Such angularity of particles affected the samples workability as a result of mechanical interlocking of these particles (17). Addition of nanosilica to cement mortars resulted in decrease in flow together with increase in its content. Because of the high surface area to volume ratio, nanomaterials exhibited high water demand, hence less free water was available to provide the sufficient workability of cement mortar (14, 18-19).

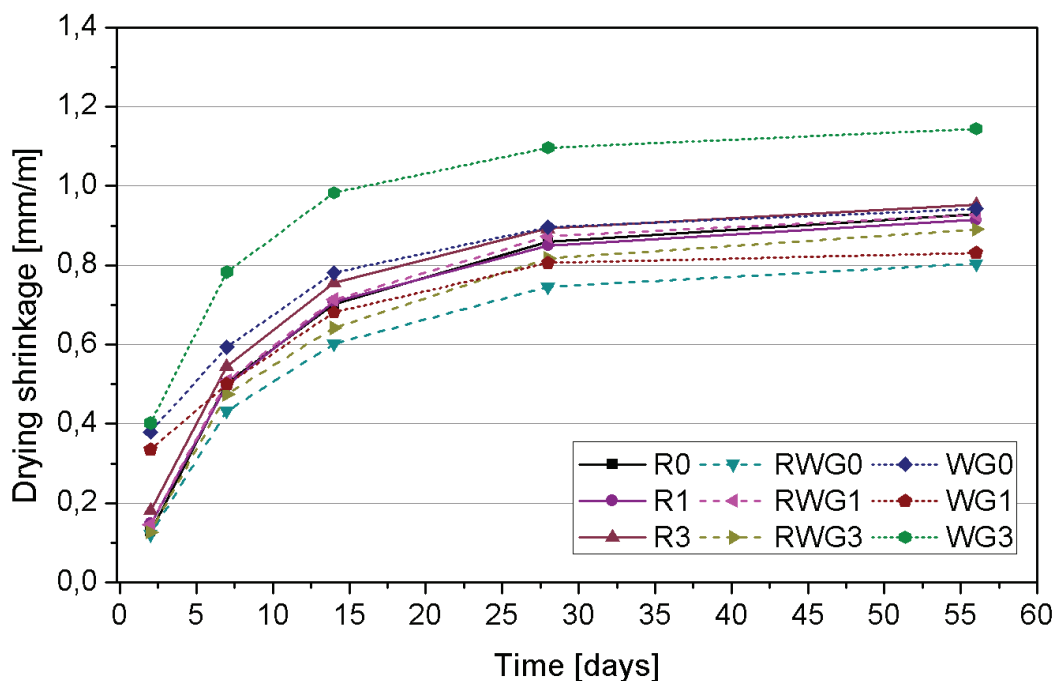
Fig. 3 presents the evolution of drying shrinkage in cement mortars after 2, 7, 14, 28 and 56 days of curing in stable curing conditions at $20 \pm 2^\circ C$ and $RH = 50 \pm 5\%$. It can be observed that drying shrinkage up to 28 days of curing was changing significantly in all type of mortars while its inhibition took place after 28 days of curing. The effect of waste glass aggregate on drying shrinkage of cement-based materials remains disputable (6). Some researchers state that addition of waste glass to concrete is beneficial because of the lower absorbability of this aggregate. However, other authors observed a negligible effect or even an increase in shrinkage. Based on presented results, a significant increase of drying shrinkage of samples containing 100% of WG after 2 days of curing was noticed. Nevertheless, after 7 and 14 days, the shrinkage was comparable to those samples of concrete containing natural sand. The lowest shrinkage was found for the RWG0 samples, while the highest for WG3 samples. Together with the increase of the nanosilica content, the shrinkage was significantly increasing, which is in agreement with other papers (20). Due to the nanosilica accelerating action of cement hydration [see section 3.1.] it promotes the formation of

Tablica 2 / Table 2

KONSYSTENCJA ŚWIEŻEJ ZAPRAWY CEMENTOWEJ

CONSISTENCY OF FRESH CEMENT MORTAR

Oznaczenie świeżej zaprawy Mortar designation	R0	R1	R3	RWG0	RWG1	RWG3	WG0	WG1	WG3
Średni rozplwyw Average flow diameter, mm	187	171	152	169	151	142	185	163	141



Rys. 3. Skurcz wysychania zapraw cementowych po 2, 7, 14, 28 i 56 dniach dojrzewania [T= 20±2°C; WW=50±5%]

Fig. 3. Drying shrinkage of cement mortars after 2, 7, 14, 28 and 56 days of curing (T= 20±2°C; RH=50±5%)

rających 100% stłuczki szklanej po 2 dniach dojrzewania. Niemniej po 7 i 14 dniach wartości skurczu są zbliżone w przypadku próbek zawierających piasek naturalny. Najmniejszy skurcz wykazywała zaprawa RWG0, natomiast największy zaprawa WG3. Wraz ze wzrostem dodatku nanokrzemionki nastąpiło wyraźne zwiększenie skurczu, co zgodne jest z wynikami innych prac (20). Ze względu na to, że nanokrzemionka przyspiesza proces hydratacji cementu [punkt 3.1], powoduje równocześnie powstawanie większej ilości fazy C-S-H w porównaniu z zaprawą wzorcową. Większa ilość faz uwodnionych może prowadzić do większego skurczu wysychania.

higher quantities of C-S-H phase, in comparison to cement paste with sand only. Larger content of hydrated phases causes the increase of drying shrinkage.

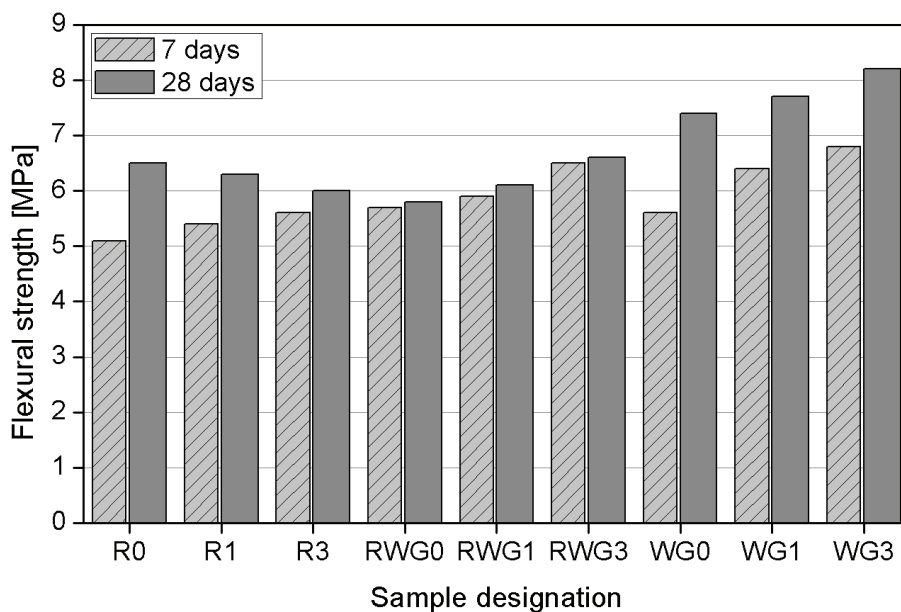
3.3. Flexural and compressive strength

Figs. 4 and 5 present flexural and compressive strength after 7 and 28 days of curing respectively. After 7 days of curing, no significant difference was observed between flexural strength of cement mortars containing different waste glass content. However, after 28 days of curing, samples WG0 containing 100% of waste glass

3.3. Wytrzymałość na zginanie i na ściskanie

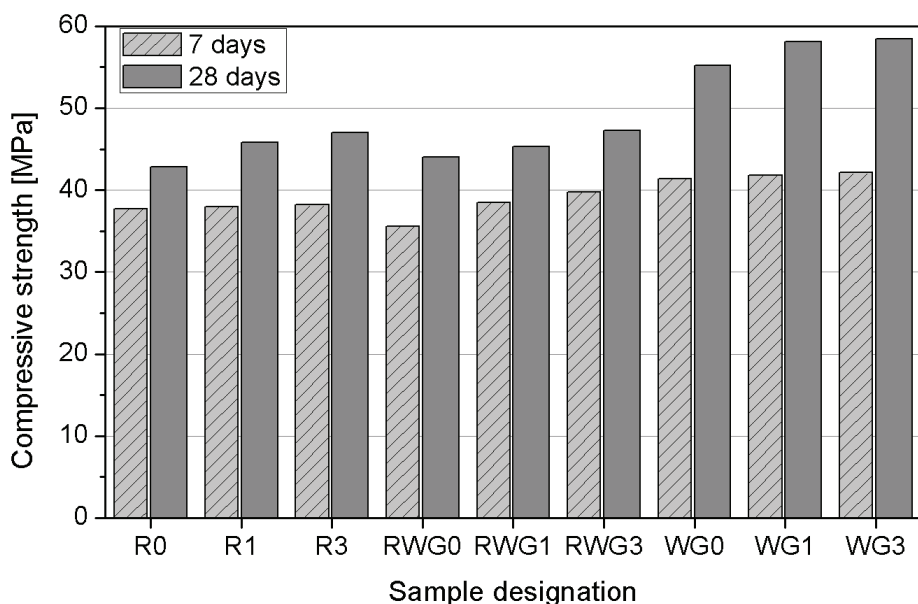
Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono kolejno średnią wytrzymałość na zginanie i na ściskanie po 7 i 28 dniach dojrzewania zapraw. Po 7 dniach dojrzewania nie było znacznej różnicy pomiędzy wytrzymałością na zginanie zapraw cementowych z różną zawartością stłuczki szklanej. Natomiast po 28 dniach dojrzewania, próbki WG0 z kruszywem tylko ze stłuczki szklanej miały większą wytrzymałość na zginanie niż zaprawy cementowe z piasku naturalnego [R0].

W przypadku wytrzymałości na ściskanie zapraw cementowych po 7 dniach dojrzewania, wpływ kruszywa był znikomy, natomiast po 28 dniach wytrzymałość na



Rys. 4. Wytrzymałość na zginanie zapraw cementowych po 7 i 28 dniach dojrzewania

Fig. 4. Flexural strength of cement mortars after 7 and 28 days of curing



Rys. 5. Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych po 7 i 28 dniach dojrzewania

Fig. 5. Compressive strength of cement mortars after 7 and 28 days of curing

ściskanie zaprawy WG0 była o 28% większa w porównaniu z R0. W różnych pracach wykazano, że zastąpienie naturalnego piasku słuźczką szklaną może zapewnić taką samą wytrzymałość na zginanie, a lepszą wytrzymałość na ściskanie (6, 20). Korzystny wpływ kruszywa szklanego przypisano efektowi mechanicznego blokowania się, tarcia ziaren kruszywa, jak również jego zwiększonej powierzchni (8).

Korzystny wpływ nanokrzemionki na wytrzymałość zapraw cementowych zaznacza się już po 7 dniach dojrzewania. W wyniku zwiększonej szybkości hydratacji następuje skrócenie czasu początku wiązania zapraw zawierających nanokrzemionkę. W związku z tym jest więcej fazy C-S-H, powodując szybszy przyrost wytrzymałości (20).

Wraz ze zwiększaniem dodatku nanokrzemionki zwiększa się wytrzymałość na zginanie po 7 i 28 dniach dojrzewania. W przypadku wytrzymałości na ściskanie, wpływ nanokrzemionki był znacznie większy. Dodanie 3% nanokrzemionki do zapraw R3, RWG3 i WG3 powodował wzrost wytrzymałości na ściskanie odpowiednio o 23%, 18%, 38% w porównaniu z zaprawami kontrolnymi R0, RWG0 i WGO. Nanokrzemionka, ze względu na dużą aktywność chemiczną oraz efekt wypełniania porów, znacznie poprawia mikrostrukturę, a przede wszystkim zwiększa zawartość fazy C-S-H, co powoduje poprawę wytrzymałości (11). Wyniki wybranych zapraw przedstawiono częściowo w poprzedniej pracy (13).

3.4. Nasiąkliwość i współczynnik absorpcji kapilarnej

Na rysunku 6 przedstawiono zmierzoną nasiąkliwość oraz współczynnik absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym zapraw cementowych oznaczony po 28 dniach dojrzewania. Zanotowano brak znacznych różnic w nasiąkliwości zapraw, niezależnie od rodzaju użytego kruszywa, a także zawartości nanokrzemionki. Nastąpił jedynie nieznaczny spadek absorpcji

exhibited slightly higher flexural strength than cement mortar R0, containing natural sand. In the case of compressive strength of mortars after 7 days of curing, the effect of aggregate was negligible, while after 28 days WG0 sample gained higher compressive strength equal 28% in comparison with R0. Various studies have shown that replacement of natural sand with fine waste glass can contribute to stabilization of the flexural strength and the improvement of compressive strength (6,20), while the beneficial effect of WG aggregate was attributed to mechanical interlocking, internal friction, as well as the increased surface area of aggregate (8).

The advantageous effect of nanosilica on the mechanical properties of cement mortars was observed after 7 days of curing. As a result of the increased rate of hydration, the initial setting time of cement-based composites containing nanosilica was shortened. Therefore, higher quantities of C-S-H gel and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ were formed, causing rapid development of strength (20). Together with the increase of nanosilica content, higher flexural strength after 7 and 28 days of curing was found. In the case of compressive strength, the effect of nanosilica was much more pronounced. When 3% by mass of nanosilica was added to the mixture, the compressive strength of R3, RWG3 and WG3 increased by 23%, 18%, 38% respectively in comparison to corresponding R0, RWG0 and WGO samples without this admixture. Because of its chemical activity and the nano-filling effect, nanosilica significantly improves the microstructure and increase the higher formation of C-S-H phase, which leads to a strength improvement (11). Results of selected mechanical properties of mortars were partially presented in previous work (13).

3.4. Water absorption and capillary sorptivity coefficient

In Fig. 6 water absorption and capillary sorptivity coefficient of cement mortars determined after 28 days of curing is presented. No significant differences in water absorption of cement mortars were observed regardless the used aggregate type as well as nanosilica content. Only slight decrease of water absorption in samples containing 3% of NS and 50% and 100% of waste glass [RWG3 and WG3 samples] was observed. Taking published results into account, nanosilica should decrease the water absorption because of its pore-filling effect and capability to cause the improvement of microstructure. However, some authors (21) report that the variation of water absorption is relatively limited. In light of the results presented in this paper, we did not found noticeable differences in the water absorption of cement mortars with the nanosilica addition. However, advantageous effect of nanosilica was visible in the value of capillary sorptivity coefficient. Among the plain cement mortars, the highest sorptivity coefficient value

wody w zaprawach zawierających 3% NS oraz 50% i 100% szkła odpadowego [zaprawy RWG3 i WG3]. W świetle publikowanych wyników badań, nanokrzemionka, ze względu na efekt wypełniania porów i zdolność do poprawy mikrostruktury, powinna zmniejszyć nasiąkliwość zapraw. Jednak niektórzy autorzy podają (21), że zmiana w nasiąkliwości jest niewielka. Prezentowane wyniki badań nie wykazują znacznych różnic w nasiąkliwości zapraw cementowych po wprowadzeniu nanokrzemionki. Dodatek nanokrzemionki wpłynął natomiast korzystnie na współczynnik absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym. Wraz ze zwiększeniem dodatku nanokrzemionki wyraźnie zmniejsza się współczynnik absorpcji, spowodowanej podciąganiem kapilarnym. Zjawisko to zostało wyjaśnione w pracy (13).

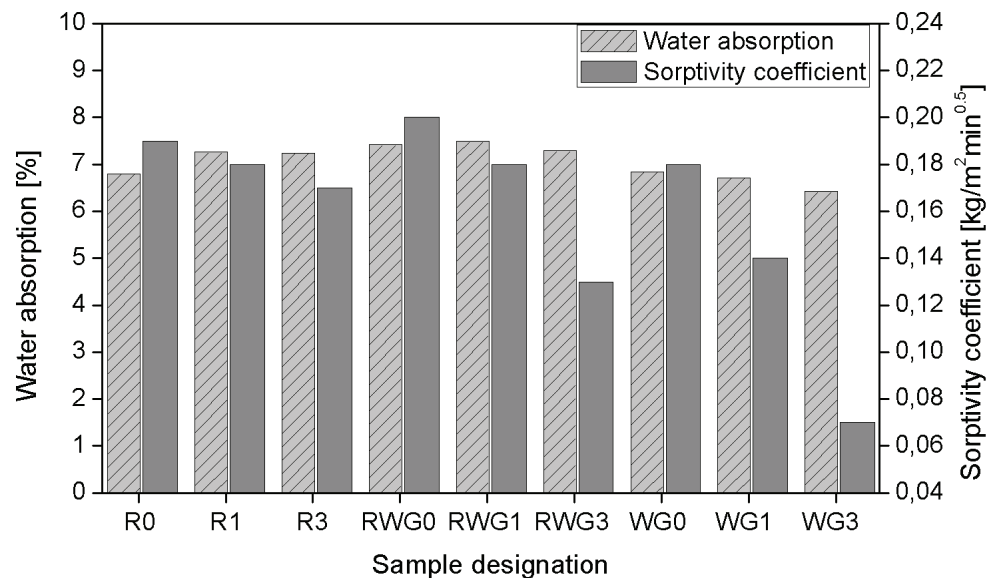
3.5. Odporność na cykle zamrażania i rozmrażania

Na rysunku 7 pokazano wytrzymałość względną na ścisnienie po 100 cyklach zamrażania i rozmrażania badanych zapraw cementowych w odniesieniu do próbek wzorcowych. Dodatek mielonej stłuczki szklanej w ilości 50% i 100% objętości kruszywa ma korzystny wpływ na odporność na zamrażanie i rozmrażanie. Zaprawy zawierające kruszywo ze stłuczki szklanej miały po 100 cyklach zamrażania i rozmrażania największą wytrzymałość na ścisnienie, a spadek wytrzymałości w przypadku tych zapraw nie przekraczał 20%. Próbki zapraw z piasku naturalnego, bez udziału nanokrzemionki [R0], wykazywały po 100 cyklach odpryski powierzchniowe oraz widoczne głębokie uszkodzenia, niepozwalające na oznaczenie ich wytrzymałości na ścisnienie. W przypadku zapraw R1 i R2 spadek wytrzymałości przekroczył 30%, jednak dodatek nanokrzemionki zwiększył znacznie odporność na zamrażanie i rozmrażanie, a także zapobiegł powstawaniu odprysków powierzchniowych w przypadku tych próbek. Podobne wyniki przedstawili Behfarnia i in. (22), w których zmniejszenie wytrzymałości betonu zawierającego 3% NS wyniosło jedynie 28% po 300 cyklach zamrażania i rozmrażania, podczas gdy beton kontrolny uległ całkowitemu zniszczeniu.

4. Wnioski

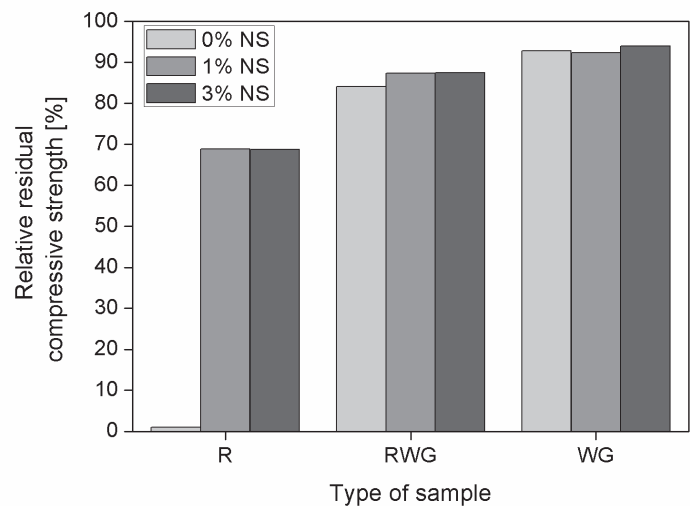
W artykule przedstawiono wyniki badań właściwości i trwałość zapraw cementowych zawierających nanokrzemionkę i kruszywo ze szkła odpadowego. Na ich podstawie można wyciągnąć następujące wnioski:

- nanokrzemionka powoduje przyspieszenie reakcji cementu z wodą, a tym samym zwiększenie ciepła hydratacji,



Rys. 6. Nasiąkliwość i współczynnik absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym zapraw cementowych

Fig. 6. Water absorption and capillary sorptivity coefficient of cement mortars



Rys. 7. Względna resztkowa wytrzymałość na ścisnienie zapraw cementowych po 100 cyklach zamrażania i rozmrażania

Fig. 7. Relative residual compressive strength of cement mortars after 100 freeze-thaw cycles

exhibited RWG0 sample followed by R0 and WG0 samples. In other mortars, the increase of the NS content significantly decreased the sorptivity coefficient. This phenomenon was explained in our previous work (13).

3.5. Freeze-thaw resistance

In Fig. 7 the relative compressive strength of the cement mortars after 100 freeze-thaw cycles in respect to reference mortars strength is presented. As it can be seen, the addition of 50% and 100% of waste glass fine aggregate has advantageous influence on freeze-thaw resistance. Mortars containing 100% of waste glass exhibited the highest compressive strength, while the loss of compressive strength did not exceeded 20%. Samples containing

- zwiększenie dodatku nanokrzemionki pogarsza urabialność mieszanki i zmniejsza jej rozplływ,
- podłużne i ostrokrawędziste ziarna kruszonej stłuczki szklanej pogarszają konsystencję świeżej zaprawy,
- wraz ze zwiększeniem dodatku nanokrzemionki następuje zwiększenie skurczu wysychania. Kruszywo ze stłuczki szklanej wpływa na znaczny wzrost skurczu we wczesnej fazie dojrzewania zaprawy,
- kruszywo ze stłuczki szklanej, a także nanokrzemionka, poprawiają wytrzymałość zapraw,
- zastosowanie stłuczki szklanej jako drobnego kruszywa wpływa na zmniejszenie nasiąkliwości zapraw,
- kruszywo ze stłuczki szklanej oraz nanokrzemionka znacznie poprawiają odporność na zamrażanie i rozmrażanie zapraw cementowych.

Podziękowania

Badanie zostało sfinansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach SEFICRAOM 2 / KONNECT / 2016 (KONNECT Joint Call).

Literatura / References

1. E. Ganjian, G. Jalull, H. Sadeghi-Pouya, Using waste materials and by-products to produce concrete paving blocks, *Const. Build. Mater.*, **77**, 270–275 (2015).
2. M.-Z. Guo, Z. Chen, T.-C. Ling, C. S. Poon, Effects of recycled glass on properties of architectural mortar before and after exposure to elevated temperatures, *J. Clean. Prod.*, **101**, 158–164 (2015).
3. G. Sahmenko, N. Toropovs, M. Sutinis, J. Justs, Properties of High Performance Concrete Containing Waste Glass Micro-Filler, *Key Eng. Mater.*, **604**, 161–164 (2014).
4. P. Sikora, E. Horszczaruk, T. Rucinska, The Effect of Nanosilica and Titanium Dioxide on the Mechanical and Self-Cleaning Properties of Waste-Glass Cement Mortar, *Procedia Eng.*, **108**, 146-153 (2015).
5. P. Sikora, A. Augustyniak, K. Cendrowski, E. Horszczaruk, T. Rucinska, P. Nawrotek, E. Mijowska, Characterization of mechanical and bactericidal properties of cement mortars containing waste glass aggregate and nano-materials, *Materials*, **9**, 701 (2016).
6. A. M. Rashad, Recycled waste glass as fine aggregate replacement in cementitious materials based on Portland cement, *Const. Build. Mater.*, **72**, 340–357 (2014).
7. H. Du, K. H. Tan, Effect of particle size on alkali–silica reaction in recycled glass mortars, *Constr. Build. Mater.*, **66**, 275–285 (2014).
8. H. Du, K. H. Tan, Concrete with recycled glass as fine aggregates, *ACI Mater. J.*, **111**, 47–58 (2014).
9. M. Aly, M. S. J. Hashmi, A. G. Olabi, Effect of colloidal nano-silica on the mechanical and physical behaviour of waste-glass cement mortar, *Mater. Des.*, **33**, 127–135 (2012).
10. M. Serifou, Z. M. Sbartai, S. Yotte, M. O. Boffoue, E. Emeruwa, F. Bos, A study of concrete made with fine and coarse aggregates recycled from fresh concrete waste, *J. Const. Eng.*, **2013**, 317812:1–5 (2013).

natural sand without nanosilica [R0] presented surface spalling and were so highly damaged that the compressive strength of samples could not be determined after 100 cycles. R1 and R2 mortars lost more than 30 % of their strength, however, the nanosilica addition to the mixture significantly improved freeze-thaw resistance, that the surface spalling of samples was not occurring. Similar findings were reported by Behfarnia et al. (22) where concrete containing 3% by mass of NS had lost only 28% of strength after 300 cycles of freezing and thawing, while concrete without this additive lost 100% of its strength.

4. Conclusions

Paper presents the experimental results of the strength and durability of cement mortars containing nanosilica and crushed waste glass examination. Based on the results, the following conclusions can be drawn:

- addition of nanosilica to cement paste accelerates the hydration process and is increasing the heat evolution,
- with the increase of the nanosilica content the workability of mortar and its flow is decreasing,
- elongated and needle-shaped grains of crushed waste glass worsen the consistency of fresh mortar,
- with the increase of nanosilica content drying shrinkage of the mortars is increasing. Waste glass aggregate contributes to the significant increase of drying shrinkage in the early period of curing.
- waste glass aggregate and nanosilica have advantageous effects on strength of mortars,
- use of waste glass as aggregate the decrease of water sorptivity is causing,
- waste glass aggregate and nanosilica are significantly improving the cycles of freezing and thawing resistance of cement mortars.

Acknowledgments

This research was funded by the National Centre for Research and Development within SEFICRAOM 2/KONNECT/2016 (KONNECT Joint Call).

11. P. Aggarwal, R. P. Singh, Y. Aggarwal, Use of nano-silica in cement based materials—A review, *Cogent Eng.*, **2**, 1078018 (2015).
12. S. Gupta, Application of Silica Fume and Nanosilica in Cement and Concrete—A Review. *Journal on Today's Ideas -Tomorrow's Technologies*, **1**, 982013 (2015).
13. P. Sikora, E. Horszczaruk, K. Skoczylas, T. Rucinska, Thermal Properties of Cement Mortars Containing Waste Glass Aggregate and Nanosilica, *Procedia Eng.*, **196**, 159-166 (2017).
14. E. Horszczaruk, P. Sikora, K. Cendrowski, E. Mijowska, The effect of elevated temperature on the properties of cement mortars containing nanosilica and heavyweight aggregates, *Constr. Build. Mater.*, **137**, 420-431 (2017).
15. L. Wang, D. Zheng, S. Zhang, H. Cui, D. Li, Effect of Nano-SiO₂ on the Hydration and Microstructure of Portland Cement, *Nanomater.*, **6**, 241 (2016).
16. G. Land, D. Stephan, The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement, *J. Mater. Sci.* **47**, 1011–1017 (2012).
17. S.-Y. Chung, M. A. Elrahman, P. Sikora, T. Rucinska, E. Horszczaruk, D. Stephan, Evaluation of the Effects of Crushed and Expanded Waste Glass Aggregates on the Material Properties of Lightweight Concrete Using Image-Based Approaches, *Mater.*, **10**, 1354 (2017).
18. P. Sikora, P. Łukowski, K. Cendrowski, E. Horszczaruk, E. Mijowska, The Effect of Nanosilica on the Mechanical Properties of polymer-Cement Composites (PCC), *Procedia Eng.*, **108**, 139-145 (2015).
19. E. Horszczaruk, E. Mijowska, K. Cendrowski, P. Sikora, Influence of the new method of nanosilica addition on the mechanical properties of cement mortars, *Cement Wapno Beton*, **80**, 308-316 (2014).
20. Y. Chen, Y.-F. Deng, M.-Q. Li, Influence of Nano-SiO₂ on the Consistency, Setting Time, Early-Age Strength, and Shrinkage of Composite Cement, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, **2016**, 5283706 (2016).
21. F. T. Isfahani, E. Redaelli, F. Lollini, W. Li, L. Bertolini, Effects of Nanosilica on Compressive Strength and Durability Properties of Concrete with Different Water to Binder Ratios, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, **2016**, 8453567 (2016).
22. K. Behfarnia, N. Salemi, The effects of nano-silica and nano-alumina on frost resistance of normal concrete, *Constr. Build. Mater.*, **48**, 580-584 (2013).