

Rola nanokrzemionki w kształtowaniu właściwości kompozytów cementowych, stan zagadnienia

Role of nanosilica in the formation of the properties of cement composites, state of the art

Słowa kluczowe: kompozyty cementowe, nanokrzemionka, ciepło hydratacji, właściwości mechaniczne

Keywords: cement composites, nanosilica, hydration heat, mechanical properties

1. Wprowadzenie

Znaczącym obszarem, w którym szybko rozwijająca się nanotechnologia nadąża za rosnącymi wymaganiami konsumentów, jest przemysł budowlany. Choć na rynku budowlanym dostępna jest już szeroka gama produktów opartych na nanotechnologii, obecnie opracowywane są najnowocześniejsze aplikacje dedykowane przede wszystkim materiałom budowlanym. Nanotechnologia zapewnia materiałom budowlanym niezwykle ulepszone właściwości, a przede wszystkim wytrzymałość mechaniczną, odporność na działanie bakterii, zdolność samooczyszczania, oszczędzanie energii i izolację termiczną, by wymienić tylko kilka. Prowadzi to do rewolucji w nowoczesnym, zrównoważonym budownictwie w postaci bezpiecznych i niedrogich budynków, linii kolejowych, nawierzchni lotniskowych oraz drogowych. Dwutlenek tytanu, tlenek cynku i nanorurki węglowe są najczęstszymi nanomateriałami, które zostały skomercjalizowane w branży budowlanej. Ponadto, podobnie jak w innych dziedzinach, przemysł budowlany potrzebuje nowych rozwiązań, aby zmniejszyć zanieczyszczenie i odpady podczas procesów produkcyjnych. Pod tym względem obiekty nanotechnologiczne stanowią pewne panaceum, dzięki któremu przemysł budowlany jest bardziej przyjazny dla środowiska; czystszy i odporny na zanieczyszczenia, glony, grzyby, czy graffiti.

Niektóre materiały, które są obecnie uznawane jako nanomateriały, występują na rynku już od dawna. Na przykład sadza, która jest prawie od 100 lat stosowana jako składnik wzmacniający strukturę opon samochodowych. Do nanomateriałów stosowanych od dawna należą również: krzemionka [SiO₂], ditlenek tytanu [TiO₂] i tlenek cynku [ZnO]. Te nanomateriały, wraz z ostatnio powszechnie wprowadzonymi na rynek nanocząstkami srebra oraz nanorurkami i nanowłóknami węglowymi, są materiałami najczęściej wykorzystywanymi do produkcji dostępnych na rynku wyrobów zawierających takie dodatki. Tylko kilka nanomateriałów zostało zbadanych jako dodatki do betonu lub domieszki, w tym ditlenek tytanu (1), nanoAl₂O₃ (2) nanomagnetyt (3), nano-CaCO₃ (4), a także nanokrzemionka (5).

1. Introduction

An important area, in which the quickly developing nanotechnology follows the growing requirements of the materials producers, is construction industry. Although a lot of products based on the nanotechnology is already available on the construction market, the most modern applications are presently developed which are dedicated to the building materials. Nanotechnology brings to this sector the outstanding, improved properties, such as mechanical strength, biological resistance, self-cleaning ability, energy saving and thermal insulation, leading to the revolution in the sustainable construction: safe and relatively cheap buildings, railways, airport pavements and roads. The nanomaterials most often commercialized by the construction industry are titanium dioxide, zinc oxide and carbon nanotubes. Moreover, like in the other domains, the construction industry needs new solutions for diminishing the pollution and the volume of wastes during the production processes. In this regard the nanomaterials may be treated as some kind of panacea – thanks to them the construction is more environmental friendly, clean and resistant to pollution, algae, fungi or graffiti.

Some of materials, which are now recognized as nanomaterials, are present on the market for a long time; an example can be a soot, for almost 100 years used as a component strengthening the structures of the tyres. The long used nanomaterials are also: silica [SiO₂], titanium dioxide [TiO₂] and zinc oxide [ZnO]. These nanomaterials, together with recently widely introduced into the market silver nanoparticles, carbon nanotubes and carbon nanofibres, are most often used for the manufacturing of the products containing these nano admixtures. Only few nanomaterials were tested as the additions or admixtures for concrete, including titanium nano-dioxide (1), aluminum nano-oxide (2), nanomagnetite (3), nano-CaCO₃ (4) and nanosilica (5).

The nanosilica [NS], as the successor of the microsilica, is a subject of the broad interest of the scientists. There were 2154 papers involved with nanosilica, published in 2000-2017 and indexed in

Nanokrzemionka [NS] jako następcza mikrokrzemionki budzi szerokie zainteresowanie naukowców. W latach 2000-2017 ukazały się 2154 artykuły publikowane w bazie WoS dotyczące nanokrzemionki, z czego 4 w roku 2000, a aż 325 w roku 2017. Jednak zastosowanie NS nie doprowadziło jeszcze do tak spektakularnych osiągnięć w dziedzinie technologii betonu jak zastosowanie pyłów krzemionkowych, popularnie zwanych mikrokrzemionką. W pracy przedstawiono przegląd najważniejszych zagadnień związanych z zastosowaniem nanokrzemionki do modyfikacji kompozytów cementowych w oparciu o publikowane badania jak i badania własne, przeprowadzone w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie.

2. Metody otrzymywania nanokrzemionki

Nanosfery krzemionkowe [NS], to cząstki o średnicach rzędu kilku nanometrów zbudowane z ditlenku krzemu [SiO_2]. Wszystkie formy krzemu zawierają wiązania Si-O, które są najbardziej trwałe spośród wiązań tworzonych przez krzem. Cząsteczka krzemionki ma postać tetraedru, w którego centrum znajduje się atom krzemu otoczony czterema atomami tlenu, znajdującymi się w rogach tej struktury geometrycznej. Struktury krzemowe mają nieregularnie rozłożone tetraedry i z tego powodu należą do ciał amorficznych. Na powierzchni nanosfery występują grupy silanolowe Si-OH (6).

Metoda otrzymywania nanosfer SiO_2 polega na rozkładzie związku, będącego źródłem krzemionki. W każdej z metod chemicznej syntezy otrzymywania NS wyróżnia się trzy etapy: procesy polegające na otrzymaniu zarodków kryształów, z których w późniejszych etapach zostaną otrzymane nanostruktury, polimeryzacja - pojedyncze cząsteczki łączą się w dimery, oligomery i większe cząsteczki, wzrost polegający na tworzeniu się sfer poprzez koagulację. Równocześnie należy utrzymać odpowiednio pH układu, w przeciwnym razie mogłoby na przykład dojść do żelowania cząstek, co prowadzi do powstawania długich łańcuchów (7).

Jest wiele różnych metod otrzymywania nanokrzemionki na przykład piroliza tetraalkoksylanu lub tertrachlorosilanu – ta ostatnia prowadzi do otrzymania sproszkowanej nanokrzemionki o nieregularnych kształtach i wielkości cząstek. Kolejną jest strącanie krzemionki w środowisku kwaśnym, z roztworu krzemianu sodowego, a następną metoda zol-żel (8). Większość metod syntezy krzemionki opiera się na reakcjach prowadzonych w warunkach hydrotermalnych, a także na metodzie zol-żel. Szczególną uwagę naukowców zwróciła metoda zol-żel, która ma szereg zalet, w porównaniu do innych metod. Metoda zol-żel umożliwia kontrolę parametrów procesu, a mianowicie temperatury, pH, stężenia i stałego stosunku składników oraz co ważne, pozwala na otrzymanie określonych rozmiarów cząstek, o założonej budowie (9). Ponadto syntezę można prowadzić w niskiej temperaturze i jest to proces stosunkowo prosty i ekonomiczny w porównaniu do innych metod (10). Zaletą tej metody jest również, że zapewnia uzyskanie materiału o wysokiej czystości (11).

Web of Science. The annual output grows from 4 publications in the year 2000 to 325 in the year 2017. The interest in nano- SiO_2 did not lead yet, however, to such spectacular achievements in the field of concrete technology as it was in the case of the silica fume. The overview of the most important problems, connected with the use of nanosilica for the modification of the cement composites, have been presented in this paper. The overview is based on the literature data as well as the own researches carried out on the West Pomeranian University of Technology in Szczecin.

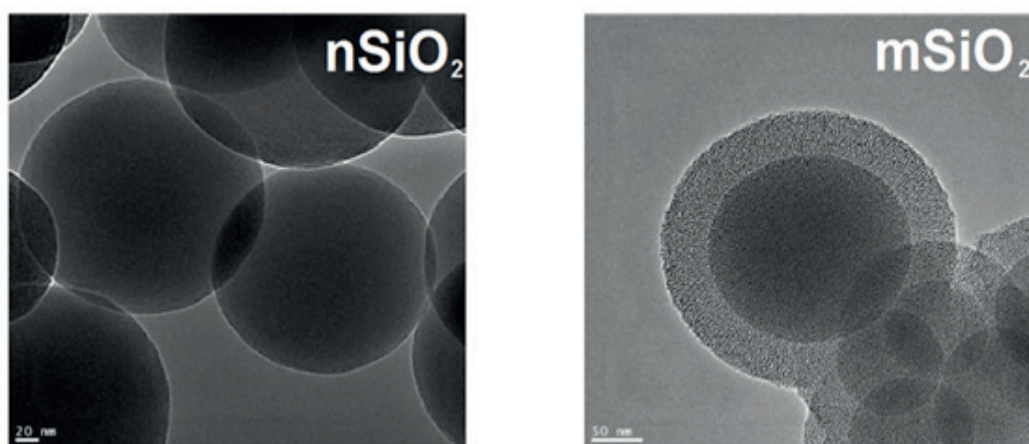
2. Methods of nanosilica synthesis

The silica nanospheres [NS] are the structures with diameters of several nanometers, built from the silica dioxide [SiO_2]. All forms of silica contains the Si-O bonds, which are the most stable from all bonds of silicon. The silica molecule has a form of tetrahedron with silicon atom in the centre, coordinated by four oxide atoms, located in the corners of this geometrical structure. The silica structures are characterized by irregular arrangement of tetrahedrons that is a cause of their amorphous creation. The surface of the nanosphere is covered by the silanol groups Si-OH (6).

The method of obtaining SiO_2 nanospheres consists in decomposition of the chemical compound which is a source of silica. In each method of chemical synthesis of NS three stages are distinguished: obtaining of the nuclei of crystallization, from which the nanostructures will be obtained in the later stages, polymerization – the single molecules are bound forming dimers, oligomers and larger molecules, the growth of the spheres by coagulation. In the system the proper pH should be maintained, since in the opposite case the gelation of the particles could take place, with creation of the long chains (7).

There are many various methods of the nanosilica products obtaining, e.g. pyrolysis of tetraalkoxysilane or tetrachlorosilane – the method giving the powdered nanosilica with irregular shapes and sizes of the particles, precipitation of silica, from the solution of sodium silicate, in the acid environment, or sol-gel method (8). The majority of the methods of silica synthesis are based on the reactions in hydrothermal condition and the sol-gel process. The particular attention is paid by the scientists to the sol-gel method, having a number of advantages, as compared to the other methods. The sol-gel method enables the control of the process parameters i.e. temperature, pH, components ratio and concentrations. It makes possible the obtaining of the particles with the given size and structure (9). Moreover, the synthesis can be conducted at the low temperature in relatively simple and economical process, as compared to the other methods (10). The advantage of this method is also the obtaining of the material of the high purity (11).

One of the most popular and often used way of performing the sol-gel method for silica synthesis is Ströber's method (12). This method consists in synthesis of the silica nanospheres using tetraethyl ortosilicate [TEOS] – the chemical compound which is a source of silica as well as ammonia which is a catalyst, water and ethanol. All substrates are placed under the reflux condenser. The



Rys. 1. Obrazy pod mikroskopem elektronowym litych nanosfer krzemionkowych [nSiO₂] oraz litych nanosfer krzemionkowych z otoczką mezoporowatą [mSiO₂] (13).

Fig. 1. TEM micrograph of solid silica nanospheres n-SiO₂ and mesoporous silica nanospheres m-SiO₂ (13).

Jedną z najpopularniejszych i najczęściej stosowanych metod zol-żel do syntezy krzemionki jest metoda Ströbera (12). Polega ona na syntezie nanosfer krzemowych przy użyciu ortokrzemianu tetraetylu, związku będącego źródłem krzemionki, amoniaku, pełniącego funkcję katalizatora, oraz wody i etanolu. Wszystkie substraty umieszcza się pod chłodnicą zwrotną. Proces przebiega przy ciągłym mieszaniu i podgrzewaniu. Dużymi zaletami tej metody jest jej prostota oraz, co najważniejsze, możliwość otrzymywania nanosfer krzemionki o stałej wielkości i powierzchni właściwej, co zapewnia stałość oraz porównywalność wyników badań laboratoryjnych. Dodatkowo, nieznaczna modyfikacja procesu syntezy, polegająca na dodatku odpowiednich środków powierzchniowo czynnych, pozwala na uzyskiwanie nanostruktur o pożądanej porowatości. Przykładowe mikrogramy wykonane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego litych nanosfer krzemionki oraz litych nanosfer krzemionkowych z otoczką mezoporowatą, o znacznie większej porowatości, przedstawiono na rysunku 1.

Struktury NS można otrzymać również w wyniku bardzo drobnego mielenia, na przykład piasków kwarcowych (14). Metoda mielenia jest zaliczana do tańszych metod, jednak nanostruktury wytwarzane tą metodą są niejednorodne i zanieczyszczone. W produkcji przemysłowej można obecnie otrzymać nanostruktury NS w postaci proszku o różnych średnicach i powierzchni właściwej. Nanostruktury NS są również produkowane przemysłowo w postaci suspensji wodnej lub zawiesiny w acetonie, jednak żaden produkt nie jest obecnie przeznaczony specjalnie do wytwarzania betonu lub zapraw cementowych.

3. Wpływ dodatku nanokrzemionki na właściwości kompozytów cementowych

3.1. Urabialność świeżych betonów i zapraw cementowych

Do oceny urabialności zapraw i betonów cementowych często wykorzystuje się wyniki pomiaru opadu stożka i średnicy rozprylu.

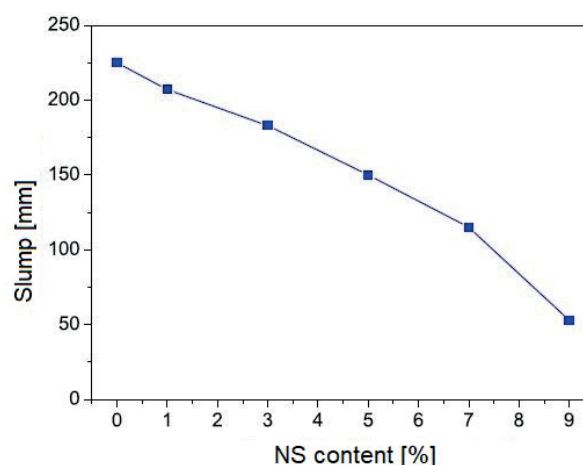
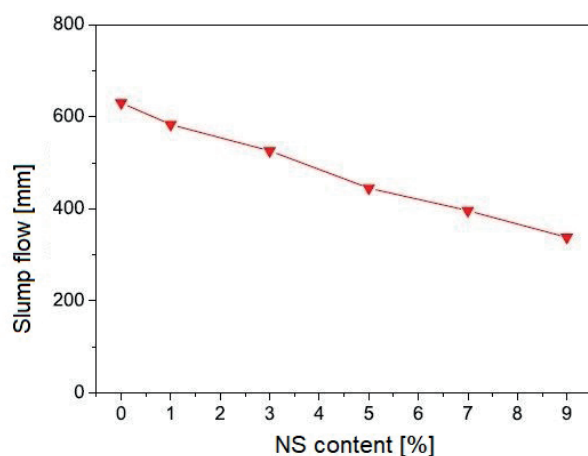
process runs with constant stirring and heating. The big advantages of the method are its simplicity and – what is the most important, possibility of obtaining the silica nanospheres with the stable size and specific surface, which in turn enables the stability and comparability of the test results. Additionally, the slight modification of the process, consisting in addition of the suitable surfactants, makes possible to obtain the nanostructures with the given porosity. The examples of images of the solid silica nanospheres as well as the solid silica nanospheres with mezoporous shell and with significantly higher porosity, under the transmission electron microscope [TEM], are presented in the Fig. 1.

The NS structures can also be obtained by very fine grinding of quartz sand (14). The method of grinding is cheap, but the nanostructures made this way are heterogeneous and contaminated. In the industrial production there is possible now to obtain the NS nanostructures in the form of powders with various diameters and specific surfaces. The NS nanostructures are also produced in the form of suspension in water or acetone, but none of these products is currently dedicated especially to the cement concretes or mortars.

3. Influence of nanosilica addition on the properties of cement composites

3.1. Workability of concrete mixes and mortars

Evaluation of workability of the cement mortars and concretes is often conducted using the results of slump and flow measurements. According to the results of Quercia et al. (15), the addition and specific surface of the used NS, significantly affects the workability of the cement composites. The use of the high addition of NS to the concrete mix the worsening of its workability is causing. Supit and Shaikh (16), have found that the addition of 2% and 4% of NS led to the decrease of the flow by about 40% and 60%, respectively. The nanosilica has the high influence on the slump and flow of the concrete mixes; with various additions of NS the changes of these



Rys. 2. Wpływ dodatku NS na opad stożka i rozplływ mieszanek betonowych (17).

Fig. 2. The influence of the NS addition on the slump and flow of concrete mixes (17).

Jak wynika z badań Quercia i in. (15) ilość dodatku i powierzchnia właściwa zastosowanych NS ma duży wpływ na urabialność kompozytów cementowych. Zastosowanie dużego dodatku NS do mieszanki betonowej powoduje duży spadek jej urabialności. Supit i Shaikh (16) stwierdzili, że dodanie 2% lub 4% NS do mieszanki betonowej spowodowało spadek rozplwywu o około 40% i 60%. Na rysunku 2 przedstawiono wyniki pomiarów opadu stożka i średnicy rozplwywu mieszanek betonowych o różnej zawartości NS (17). Wraz ze wzrostem zawartości NS pogarsza się urabialność mieszanki betonowej.

Podobne zjawisko obserwowano przy wykonywaniu zapraw cementowych. Wykonano zaprawy cementowe z cementu CEM I 42.5 R i piasku kwarcowym, o stosunku w/c = 0.5. Do badań stosowano komercyjną nanokrzemionkę w postaci zawiesiny wodnej, która została dodana do suchych składników zaprawy. Zawartość nanokrzemionki koloidalnej w roztworze wynosiła 50%. Całkowita ilość NS w stosunku do masy cementu w badanych zaprawach wynosiła 1, 3, 5 i 7%. Wyniki badań konsystencji zapraw przedstawiono na rysunku 3.

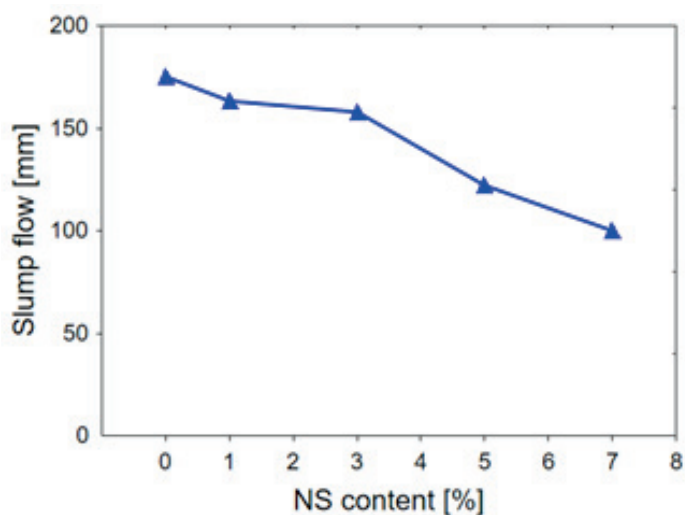
Znaczny wpływ na właściwości fizyczne świeżych betonów i zapraw ma bardzo duża powierzchnia właściwa nanokrzemionki, przyczyniająca się do adsorpcji wody, co w konsekwencji powoduje skrócenie czasu tężenia kompozytów cementowych. Wzrost szybkości powstawania fazy C-S-H spowodowany przez domieszkę NS pośrednio potwierdzają pomiary właściwości reologicznych zapraw i zaczynów cementowych zawarte w pracy Senff i in. (18), w których stwierdzono znaczne zwiększenie współczynników opisujących lepkość plastyczną oraz granicę płynięcia zaczynów i zapraw cementowych, modyfikowanych nanokrzemionką. Ponadto stwierdzono, że nanocząstki krzemionki powodują bardzo dobre wypełnienie przestrzeni między ziarnami cementu, zwiększając spójność kompozytu cementowego (19). Równocześnie zapobiega to segregacji składników, a zwłaszcza wydzielaniu się wody w betonach samozagęszczających się.

Dodatek NS powoduje poprawę mikrostruktury kompozytów cementowych. Wpływ NS na kompozyty cementowe nie ogranicza

rheological parameters are presented in the Fig. 2 (17). Together with the increase of NS content the workability of the concrete mix is worsening.

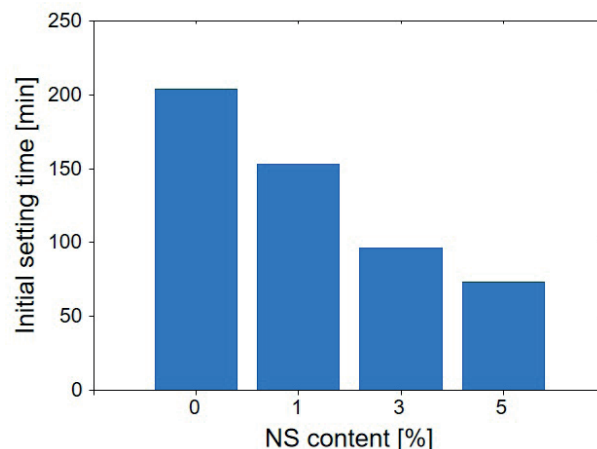
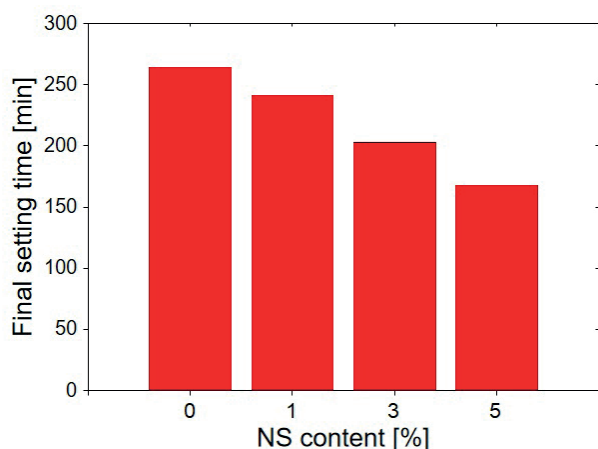
The similar phenomenon was observed when preparing cement mortars. The mortars from Portland cement CEM I 42.5R and quartz sand were made with water to cement ratio 0.5. The commercial nanosilica in the form of the water suspension was added to the dry components of the mortar. The concentration of the colloidal nanosilica in the solution was 50%. The total content of NS in the tested mortars was 1%, 3%, 5% and 7% of the cement mass. The results of consistence measurements are presented in the Fig. 3.

Very high specific surface of the nanosilica affects significantly the physical properties of concretes and mortars. It contributes to the absorption of water, which in turn leads to the shortening of the stiffening time of the cement composites. The increase of the rate of C-S-H formation under the influence of NS admixture has been indirectly confirmed by the measurements of the rheological properties of the cement mortars and pastes, described by Senff et



Rys. 3. Wpływ zawartości NS na konsystencję badanych zapraw cementowych

Fig. 3. The effect of NS content on the cement mortars consistency



Rys. 4. Wpływ dodatku NS na czas wiązania cementu

Fig. 4. The effect of NS content on the setting time of cement

się tylko do roli wypełniacza – tak zwany „nano-wypełniacz”. Nanokrzemionka przejawia zdolność do absorpcji jonów wapniowych oraz odgrywa rolę zarodków, co powoduje, że hydratacja faz cementowych ulega przyspieszeniu. Wpływ nanokrzemionki na przyspieszenie procesu hydratacji zaczynu cementowego został szeroko opisany w literaturze (20). Na rysunku 4 pokazano wpływ dodatku NS w % masy cementu na czas wiązania zaczynu cementowego. W zaczynach o stosunku $w/c = 0.5$ stosowano dodatek nanokrzemionki koloidalnej.

Jak już wspomniano zwiększenie dodatku NS w zaczynie powoduje również wzrost szybkości hydratacji. Na rysunku 5 pokazano wyniki badań ciepła hydratacji zaczynu z cementu CEM I 42,5 R o $w/c = 0.5$, przy zastosowaniu komercyjnej NS w ilości 3% masy cementu. Główne maksimum pojawia się wcześniej w zaczynie z dodatkiem NS, a ilość wydzielonego ciepła uległa zwiększeniu w porównaniu do próbki kontrolnej. W pierwszym okresie wiązania wzrost ciepła hydratacji związany jest głównie z hydratacją C_3A i C_3S .

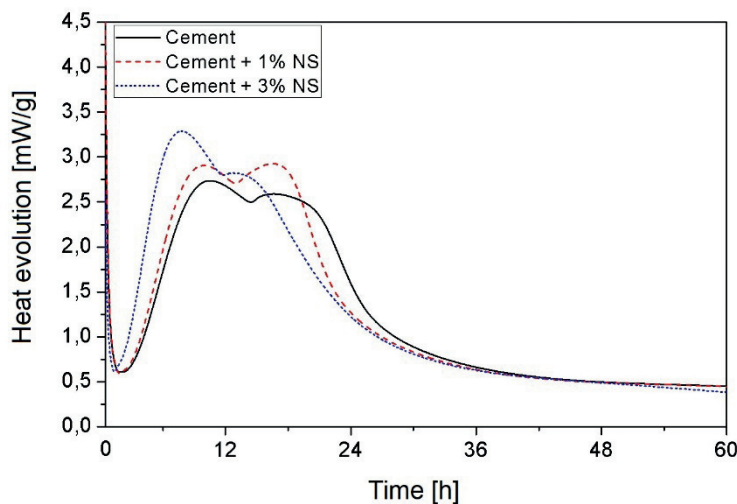
3.2. Wpływ NS na właściwości mechaniczne kompozytów cementowych

Większość badań wykazuje, że właściwości mechaniczne betonów i zapraw cementowych można poprawić poprzez pewien dodatek NS. Poprawa ta następuje nawet przy bardzo małym dodatku tej domieszki do kompozytu cementowego, nie przekraczającym 1% w stosunku do masy cementu] (21). Ilość, morfologia oraz rozmiar zastosowanych nanocząstek SiO_2 ma duży wpływ na wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych (13). Średnica nanostruktur ma większy wpływ w początkowym etapie dojrzewania betonu, im mniejsza tym występuje większy wzrost wytrzymałości na ściskanie (22). Natomiast po dłuższym czasie dojrzewania, na przykład po 90 dniach, większe średnice nanostruktur [około 80 nm] dawały większy przyrost wytrzymałości betonu niż nanostruktury drobne [15 nm] (23). Przy małej zawartości NS w spoiwie, mniejszym od 1%, większy przyrost wytrzymałości zapewniają nanostruktury o większych średnicach (24).

al. (18). The significant increase of the coefficients corresponding to the plastic viscosity and yield stress value have been found for the pastes and mortars modified with nanosilica. There was also observed that the silica nanoparticles fill completely the spaces between the cement grains, increasing the cohesion of the cement composite (19). On the other hand, this phenomenon prevents the segregation of the components, particularly the excessive bleeding in SCC mixes.

The addition of NS causes an improvement of the properties of the building elements of cement composites. The function of NS in the composite is not limited to the role of the physical filler – so called “nano-filler”, in the microstructure. The silica nanostructures show the ability to absorb the calcium ions and play the role of the nuclei, accelerating the hydration of the silicate phases. The influence of nanosilica on the acceleration of the hydration of cement paste has been widely described in the literature (20).

The effect of the content of NS in % of the cement mass on the time of initial and final times of the cement pastes setting is presented in the Fig. 4. The pastes with $w/c=0.5$ were prepared using the



Rys. 5. Krzywe hydratacji cementu bez i z 1% i 3 % dodatkiem NS

Fig. 5. Heat of hydration of the cement without and with 1% and 3% of NS

W badaniach wytrzymałości zapraw cementowych z domieszką NS stwierdzono, że wytrzymałość zapraw wzrasta do pewnej wielkości dodatku. Występuje optymalna zawartość NS, która powoduje poprawę właściwości mechanicznych kompozytu cementowego. W przeprowadzonych badaniach dodatek ten wynosił 3% masy cementu. Na rysunku 6 przedstawiono względne wytrzymałości na zginanie i ściskanie badanych zapraw.

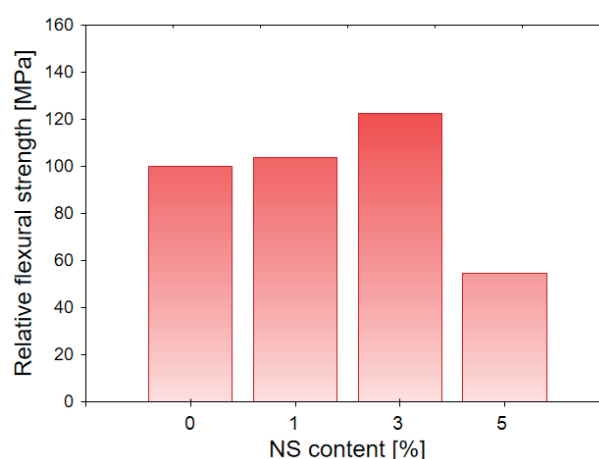
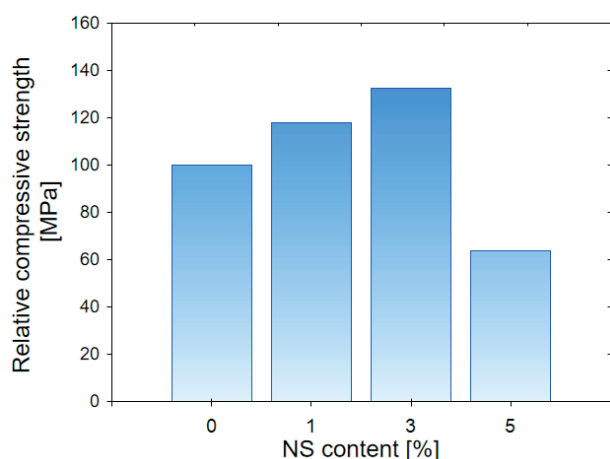
W badaniach betonów cementowych stwierdzono również korzystny wpływ NS na właściwości mechaniczne, w szczególności na wytrzymałość na ściskanie. Salemi i Behfarnia (25) stwierdzili, że wytrzymałość na ściskanie betonu wzrosła o 30% po dodaniu 5% NS, w stosunku do masy spoiwa. Wang (26) wykazał, że wpływ dodatku 3-5% NS na wczesną wytrzymałość na ściskanie jest większy niż w późniejszym okresie dojrzewania. Szczególnie jest to widoczne po 7 dniach. Badania Li (27) wykazały, że dodanie NS do betonu o dużej zawartości popiołów lotnych może prowadzić do

colloidal nanosilica.

Increasing content of NS in the paste causes also the increase of the rate of hydration. The heat of hydration of Portland cement CEM I 42.5R, without and with addition of 1% and 3% by mass of cement of the commercial NS, is presented in Fig. 5. The exothermic peak appeared earlier in the paste with NS and the amount of the released heat was higher as compared with the control sample. The heat evolution in the first period of setting is connected mainly with the hydration of C_3A and C_3S .

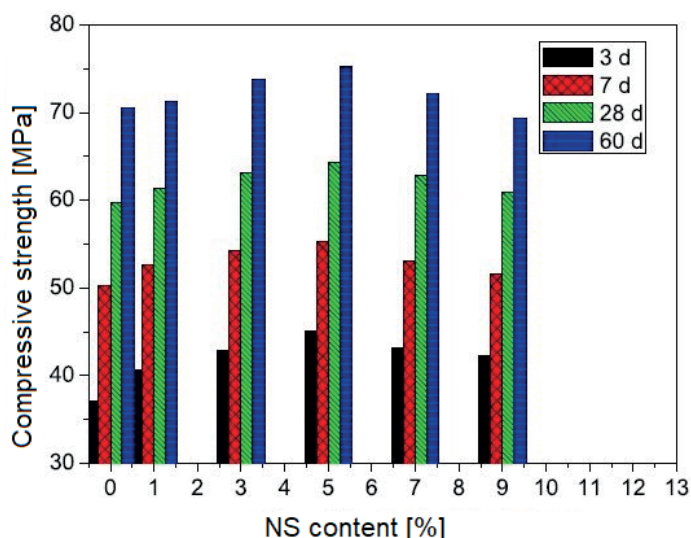
3.2. Effect of NS on the mechanical properties of the cement composites

Most of the research shows that the mechanical properties of the cement concretes and mortars can be improved by addition of NS. It is important that this improvement is pronounced even at the



Rys. 6. Porównanie względnej wytrzymałości na zginanie i ściskanie badanych zapraw z różnym dodatkiem NS.

Fig. 6. Comparison of the relative flexural and compressive strength of the tested mortars with NS different addition.



Rys. 7. Wpływ zawartości NS na wytrzymałość na ściskanie betonu po 3,7,28 i 60 dniach dojrzewania (17).

Fig. 7. Effect of NS content on the compressive strength of the concrete after 3, 7, 28 and 60 days of curing (17).

very low content of such admixture in the cement composite, not exceeding 1% by mass of cement (21). The amount, morphology and size of the used SiO_2 nanoparticles influence significantly the compressive strength of the cement composites (13). The diameters of the nanostructures is particularly important in the initial stage of concrete curing; the smaller it was, the higher growth of the compressive strength was observed (22) However, after the longer curing period i.e. 90 days, the bigger diameters of the nanostructures, about 80 nm, the higher growth of the concrete strength are causing than the finer ones, for example equal 15 nm (23). At the low content of NS in the binder – below 1%, the nanostructures with the bigger diameters appeared to be more efficient in the strength improving (24).

The investigation of the cement mortars with admixture of NS shows that the strength of the mortars is increasing, up to some content of NS. There is an optimum content of NS improving the mechanical properties of the cement composite. In the performed tests this content was 3% by mass of the cement. The relative flexural and compressive strength of the tested mortars are presented in the Fig. 6.

znacznego wzrostu wytrzymałości na ściskanie, nie tylko po długim czasie dojrzewania [91 dni], lecz także we wczesnym okresie – od 3 do 28 dni; ponieważ popioły lotne mogą być aktywowane przez cząsteczki NS.

Zhang i in. (17) badali wytrzymałość na ściskanie betonu zawierającego różną ilość NS i popiół lotny. Wyniki badań pokazano na rys. 7. Wytrzymałość na ściskanie, niezależnie od wieku próbek w chwili badania [3, 7, 28 i 60 dni], wzrasta wraz ze wzrostem zawartości NS. Po przekroczeniu 5% ilości NS w stosunku do masy spoiwa, zaobserwowano tendencję spadkową wytrzymałości wraz ze wzrostem zawartości NS.

W większości badań optymalna zawartość NS w spoiwie cementowym dla uzyskania maksymalnego wzmocnienia wytrzymałości, wahała się w granicach 2-5%. Istnieją także takie badania, w których zastosowano skutecznie do 10% nanokrzemionki w kompozycie (28).

4. Wnioski

Analizę wpływu nanokrzemionki na właściwości betonów i zapraw cementowych przeprowadzono w oparciu o przegląd literatury i badania własne. Na tej podstawie sformułowano następujące wnioski ogólne:

1. Dodatek NS zmniejsza urabialność świeżych zapraw i mieszanek betonowych. W przypadku zastosowania większego dodatku NS konieczne jest zastosowanie domieszki znacznie zmniejszającej stosunek w/c, w celu uzyskania niezbędnej urabialności kompozytu.
2. Domieszka NS wpływa na proces wiązania cementu – wydłuża znacznie początkowy jak i końcowy czas wiązania.
3. Zastosowanie NS poprawia wytrzymałość betonów i zapraw cementowych, jednak jak wykazują badania przy dodatku NS większym od 5% masy cementu efekt poprawy wytrzymałości może ulegać zmniejszeniu. Ilość dodatku i wielkość nanocząstek NS ma wielki wpływ na kształtowanie wytrzymałości na ściskanie kompozytów cementowych.
4. Na podstawie przeglądu wyników badań można przyjąć, że zawartość NS w stosunku do masy cementu w celu uzyskania pożądaných właściwości kompozytu nie powinna przekraczać 5% masy spoiwa.

Podziękowania

Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu badawczego nr DEC- 2014/13/B / ST8 / 03875 (OPUS 7)

Literatura / References

1 Vazinram F, Jalal M., Foroushani M.Y. Effect of nano ZnO₂ and lime water curing on strength and water absorption of concrete, *Int. J. of Materials Production and Technology*, **50**, 3–4, 356–365 (2015).

The positive effect of NS on the mechanical properties, particularly compressive strength, has also been found in the tests of the cement concretes. Salemi and Behfarnia (25) have stated that the compressive strength of the concrete increased by 30% with NS addition of 5% by mass of cement. Wang (26) has showed that the impact of 3-5% addition of the NS on the early compressive strength is more significant than at the later period of the concrete curing; this is particularly evident after 7 days. The research described by Li (27) has shown that the addition of NS to the concrete with high content of the fly ash can lead to the high increase of the compressive strength not only after long time of curing – for example during 91 days, but also in the early period, from 3 days to 28 days. This phenomenon is the proof that the fly ashes can be activated by the NS particles.

Zhang et al.(17) have followed the compressive strength of concrete containing various additions of NS and fly ash. Results of these tests are presented in Fig. 7. The compressive strength is growing with the increasing content of NS, independently of the specimens age, at the period of testing i.e. after 3, 7, 28 and 60 days. However, if the content of NS is exceeding 5% by mass of cement, the decreasing tendency was observed together with increasing content of NS.

In most research the optimum content of NS in the cement binder, causing the maximum increase of the strength, was between 2% and 5 %. However, there are also known results, in which 10% of nanosilica in the composite was used efficiently (28).

4. CONCLUSIONS

The analysis of the effect of nanosilica on the properties of cement concretes and mortars has been carried out on the basis of the literature overview and own investigations. The following general conclusions can be drawn:

1. The addition of NS worsens the workability of the mortars and concrete mixes. In the case of the larger NS addition, a use of high-range water-reducing admixture is necessary to obtain the required consistence.
2. The addition of NS affects the setting time of cement, significantly prolonging both: the initial and final time of this process.
3. The use of NS improves the strength of the cement concretes and mortars. However, the investigations show that at the NS content higher than 5% by mass of cement the improvement can disappear. The amount and size of added NS has a high impact on the compressive strength development of the cement composites.
4. On the basis of the overview of the tests results it can be assumed that NS content, suitable for obtaining the desirable properties of the composite, should not exceed 5% of the binder mass.

- 2 Ismeal R, Silva JV & Carmo RNF., Influence of nano-SiO₂ and nano-Al₂O₃ additions on steel-to-concrete bonding, *Constr. Build. Mat.*, 125; 1080–1092 (2016).
- 3 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; 139-145 (2015).
- 4 Supit S.M.W., Shaikh F.U.A., Effect of nano-CaCO₃ on compressive strength development of high volume fly ash mortars and concretes, *J. Adv. Concr. Tech.*, 12, 3: 178–186 (2014).
- 5 Khalo O., Mobini M.H., Hosseini P., Influence of different types of nano-SiO₂ particles on properties of high-performance concrete, *Constr. Build. Mat.*, 113, 188–201 (2016).
- 6 Sikora P., Horszczaruk E., Cendrowski K., Mijowska E. The influence of nano-Fe₃O₄ on the microstructure and mechanical properties of cementitious composites. *Nanoscale Research Letters*, 11, 1-9 (2016).
- 7 Bergna H., In: *The Colloid Chemistry of Silica, Advances in Chemistry*, American Chemical Society, Washington, DC., 1994.
- 8 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, 841-848 (2017).
- 9 Shakhmenko G., Juhneva I., Korjakins A., Influence of sol–gel nanosilica on hardening processes and physically-mechanical properties of cement paste, *Procedia Engineering*, 57, 1013–1021 (2013).
- 10 Singh LP., Goel A., Bhattacharyya S.K., Ahalawat S., Sharma U., Mishra G., Effect of morphology and dispersibility of silica nanoparticles on the mechanical behaviour of cement mortar, *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 9, 207–217 (2015).
- 11 Oertel T. Hutter F., Helbig U., SEXTL G., Amorphous silica in ultra-high performance concrete: first hour of hydration, *Cem. Concr. Res.*, 44, 131–142 (2014).
- 12 Land G., Stephan D., Controlling cement hydration with nanoparticles, *Cem. Concr. Comp.*, 57, 64–67 (2015).
- 13 Horszczaruk E., Mijowska E., Cendrowski K., Mijowska S., Sikora P. The influence of nanosilica with different morphology on the mechanical properties of cement mortars, *Cement Wapno Beton*, 80, 24-32 (2013).
- 14 Lim H.M., Lee J., Jeong J-H., Oh S-G., Lee S-H., Comparative Study of Various Preparation Methods of Colloidal Silica, *Engineering*, 2, 998-1005 (2010).
- 15 Quercia G., Lazaro A., Geus J.W., Brouwers H.J.H., Characterization of morphology and texture of several amorphous nanosilica particles used in concrete, *Cem. Concr. Comp.*, 44, 77–92 (2013).
- 16 Supit S.M.W., Shaikh F.U.A., Durability properties of high volume fly ash concrete containing nanosilica. *Material and Structures*, 48, 2431–2445 (2015).
- 17 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).
- 18 Senff L., Hotza D., Repette W.L., Ferreira V.M., Labrincha J.A., Mortars with nano-SiO₂ and micro-SiO₂ investigated by experimental design. *Constr. Build. Mat.*, 24, 1432-1437 (2010).
- 19 Silvestre J., de Brito J., Silvestre N., Review on concrete nanotechnology. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 20, 455-485 (2016).
- 20 Björnström J., Martinelli A. Matic A., Börjesson L., Panas I. Accelerating effects of colloidal nano silica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement, *Chemical Physics Letters* 392; 242-248 (2001).

Acknowledgement

This research was supported by the National Science Centre of Poland within the project No. 2014/13/B/ST8/03875 (OPUS 7).

Note of the Redaction

The note of Redaction is concerning the prices of nanosilica. The nanosilica in Poland is produced to use in research only, thus in small quantities. Probably for this reason there no industrial technologies for NS production. It is connected with very high prices of NS, which are on the level of about 6800 zlotys for 1 kg. These prices give no possibility of NS application in building industry. It is enough to say that the cost of materials for one m³ of concrete is about 275 zlotys and the addition of 3% by mass of cement of NS, which for 380 kg of cement in 1 m³ is equal to 11,4 kg of NS, will cost 77.800 zlotys. It is obvious that for 1 m³ of concrete nobody will pay 77.800 zlotys. For industrial application of nanosilica in Poland it should be waited for it industrial production. For this reason the conclusions, of this very interesting paper, presented in point 4 are concerning only the scientific sphere.

- 21 Heikal M, Ali . A.I., Ismail M.N., Awad S., Ibrahim N.S., Behavior of composite cement pastes containing silica nano-particles at elevated temperature, *Constr. Build. Mat.*, 70, 339–350 (2014).
- 22 Heidari A., Tavakoli D., A study of the mechanical properties of ground ceramic powder concrete incorporating nano-SiO₂ particles, *Constr. Build. Mat.*, **58**, 255–264 (2013).
- 23 Givi A. N., Rashid S.A., Aziz F.N.A., Salleh M.A.M, Experimental investigation of the size effect of SiO₂ nano-particles on the mechanical properties of binary blended concrete, *Composites: Part B-Eng.*, 41, 673–677 (2010).
- 24 Gopinath S., Mouli P.Ch., Murthy A.R., Iyers N.R., Maheswaran S. Effect of nano silica on mechanical properties and durability of normal strength concrete. *Archives of Civil Engineering*, **58**, 4 433–444 (2012).
- 25 Salemi N., Behfarnia K. Effect of nano-particles on durability of fiber reinforced concrete pavement, *Constr. Build. Mat.*, **48**, 934–941 (2003).
- 26 Wang B., Influence of nano-SiO₂ on the strength of high performance concrete, *Materials Science Forum*, 686, 432–437 (2011).
- 27 Li G., Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂. *Cem. Concr. Res.*, **34**, 1043–1049 (2004).
- 28 Bolhassani M., Samani M., Consequences of colloidal nanosilica specific surface on its performance in concrete, *Advances in Civil Engineering Materials*, 4, 1–14 (2015).

Przypis Redakcji

Uwagi na temat cen nanokrzemionki

Nanokrzemionka jest wytwarzana jedynie w celu stosowania w badaniach, w niewielkich ilościach. Prawdopodobnie z tego powodu nie rozwinęły się dotychczas technologie przemysłowego jej wytwarzania. Wiąże się to z bardzo wysokimi cenami nanokrzemionki, która kosztuje około 6800 PLN za kilogram. Takie ceny uniemożliwiają jej stosowanie w przemyśle betonów. Wystarczy podać, że koszt materiałów do produkcji jednego m³ betonu wynosi około 275 PLN, a dodatek 3% NS w stosunku do masy cementu, co przy 380 kg cementu daje 11,4 kg NS, kosztuje około 77800 PLN. Jest oczywiste, że za 1 m³ betonu nikt nie zapłaci 78000 PLN. Z przemysłowym wykorzystaniem NS trzeba będzie więc poczekać na jej przemysłowe wytwarzanie. Z tego względu wnioski zawarte w punkcie 5 dotyczą jedynie sfery badawczej.