

Właściwości mechaniczne oraz trwałość zaczynów cementowych modyfikowanych nanometrycznymi zolami $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Mechanical properties and durability of nanosized $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ sol modified cement pastes

Zuihao Chen^{1,2}, Yanhuai Ding^{3,*}

¹Hunan Provincial Communications Planning, Survey and Design Institute CO., LTD. Changsha Hunan, 410200, China

²Hunan Railway Survey and Design Institute CO., LTD, Changsha Hunan, 410200, China

³School of Mechanical Engineering and Mechanics, Xiangtan University, Xiangtan Hunan, 411105, China

*corresponding author: Y. Ding, e-mail: yhding@xtu.edu.cn

Streszczenie

W niniejszej pracy przezwyciężono problem aglomeracji nanocząstek w materiałach cementowych poprzez zastosowanie mieszanego układu zoli $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ o stosunku objętościowym 7:3 i całkowitej zawartości 1,5% mas. Hybrydowy układ zolowy wykazuje synergistyczny wpływ na właściwości zaczynu cementowego dzięki dwóm uzupełniającym się mechanizmom: komplementarności ładunków powierzchniowych oraz efektowi przeszkody sterycznej, które umożliwiają dyspersję nanocząstek na poziomie molekularnym. Jednocześnie SiO_2 zużywa portlandyt w wyniku reakcji pucolanowej, natomiast Al_2O_3 wpływa na morfologię produktów hydratacji. Uzyskane wyniki wykazały wzrost 28-dniowej wytrzymałości na ściskanie o 21,3% w porównaniu z próbką referencyjną, przy jednoczesnej poprawie odporności na penetrację chlorków oraz karbonatyzację. Zoptymalizowana dyspersja nanocząstek sprzyja maksymalizacji efektu wypełnienia nanocząstkami oraz przyspieszeniu nukleacji fazy C-S-H. Stosunek $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ równy 7:3 zapewnia korzystną równowagę pomiędzy wysoką reaktywnością SiO_2 a amfoterycznymi właściwościami powierzchniowymi Al_2O_3 , prowadząc do wytworzenia wzajemnie zazębiającej się mikrostruktury produktów hydratacji. Zaproponowana strategia inżynierii międzyfazowej stanowi podstawę projektowania wysoko-wydajnych kompozytów cementowych na poziomie nanostruktury, wykazując, że układy zawierające dwa rodzaje nanocząstek, nawet przy stosunkowo wysokim stopniu ich dozowania, mogą przezwyciężyć ograniczenia związane z dyspersją, jednocześnie zapewniając poprawę wielu właściwości materiału.

Słowa kluczowe: zaczyn cementowy, właściwości mechaniczne, wytrzymałość na ściskanie, trwałość, zole $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Summary

This study overcomes nanoparticle agglomeration in cementitious materials using a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [volume ratios 7:3] mixed sol system at 1.5 wt.%. The hybrid sol synergistically enhances cement paste performance through dual mechanisms: surface charge complementarity and steric hindrance enable molecular-level dispersion, while SiO_2 consumes portlandite via pozzolanic activity and Al_2O_3 regulates hydration product morphology. Results show a 21.3 % increase in 28-day compressive strength versus control, alongside improved chloride/carbonation resistance. The optimized dispersion maximizes nano-filler densification and C-S-H nucleation acceleration. The 7:3 ratio balances SiO_2 reactivity with Al_2O_3 amphoteric surface properties, forming interlocked microstructures. This interfacial engineering strategy establishes a nanoscale design framework for high-performance cement composites, demonstrating that ultraloading dual-nanoparticle systems can overcome traditional dispersion limits while enhancing multifunctional properties.

Keywords: cement paste, mechanical properties, compressive strength, durability, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sols

1. Wprowadzenie

Materiały budowlane na bazie betonu muszą obecnie spełniać coraz wyższe wymagania dotyczące wytrzymałości mechanicznej, odporności na pękanie, bezpieczeństwa konstrukcji oraz długoterminowej trwałości, co wynika z dynamicznego rozwoju gospodarki światowej. Wpływ nanocząstek na właściwości fizykochemiczne kompozytów cementowych stał się jednym z głównych kierunków badań w dziedzinie materiałów budowlanych, czego potwierdzeniem jest rosnąca liczba publikacji naukowych poświęconych temu zagadnieniu (1). Wykazano, że zastosowanie nanomateriałów pozwala na zwiększenie szczelności mikrostruktury kompozytów cementowych, poprawę właściwości strefy przejściowej oraz nadanie kompozytom nowych właściwości funkcjonalnych. Dotychczasowe badania potwierdziły skuteczność nanocząstek SiO_2 i Al_2O_3 , a także pochodnych grafenu oraz nanorurek węglowych, w poprawie właściwości użytkowych kompozytów budowlanych. Korzystny wpływ tych dodatków przypisuje się przede wszystkim przyspieszeniu hydratacji cementu, zwiększeniu aktywności pułcolanowej, uszczelnieniu mikrostruktury poprzez redukcję porowatości oraz poprawie wiązania na granicy faz pomiędzy matrycą cementową a fazą wzmacniającą (2,3).

Nanocząstki SiO_2 i Al_2O_3 należą do najpowszechniej wytwarzanych przemysłowo nanomateriałów (2,4–6). Stwierdzono, że nanocząstki Al_2O_3 skuteczniej poprawiają mrozoodporność materiałów cementowych, natomiast SiO_2 wykazuje większą efektywność w zwiększaniu wytrzymałości na ściskanie (4,7–9). Aktywne zole SiO_2 i Al_2O_3 reagują z produktami hydratacji cementu, przyczyniając się do dalszej poprawy właściwości mechanicznych zaczynów cementowych.

Istotnym zagadnieniem przy projektowaniu nanokompozytów jest zapewnienie odpowiedniej kompatybilności i równomiernej dyspersji nanocząstek. Ze względu na wysoką energię powierzchniową wykazują one silną tendencję do aglomeracji (10,11), a konwencjonalne mieszanie mechaniczne nie zapewnia ich jednorodnego rozproszenia w matrycy kompozytu. W praktyce konieczne jest stosowanie kosztownych metod dyspergowania, takich jak sonikacja lub mielenie wysokoenergetyczne w młynach kulowych (12).

Alternatywnym rozwiązaniem jest metoda zol-żel, która jest powszechnie wykorzystywana do otrzymywania nanomateriałów ze względu na możliwość łatwego kontrolowania wielkości cząstek oraz prostotę procesu syntezy. Dotychczasowe badania koncentrowały się jednak głównie na oddzielnym wpływie zoli SiO_2 lub Al_2O_3 na właściwości mechaniczne i trwałość materiałów cementowych. W celu wypełnienia tej luki badawczej w niniejszej pracy przeprowadzono systematyczną analizę synergicznego działania hybrydowych układów zolowych $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ na właściwości mechaniczne zaczynów cementowych. W ramach badań zoptymalizowano podstawowe parametry układu, obejmujące stosunek $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, zawartość zolu oraz skład mieszaniny.

1. Introduction

Concrete-based construction materials are increasingly demanded to exhibit enhanced mechanical strength, fracture toughness, structural safety, and long-term durability driven by the rapid expansion of global economic development. The influence of nanoscale particles on the physicochemical properties of cementitious composites has emerged as a prominent research focus within construction materials science, with substantial scholarly investigations conducted in this domain (1). The incorporation of nanomaterials has demonstrated significant potential in enhancing the density of cement-based material microstructures, optimizing interfacial adhesion characteristics, and conferring distinctive functional properties. Contemporary research has documented the efficacy of nanosized SiO_2 , Al_2O_3 , graphene derivatives, and carbon nanotube additives in augmenting the physical performance parameters of construction composites. These improvements have been mechanistically attributed to three primary phenomena: accelerated cement hydration kinetics, enhanced pozzolanic reactivity, microstructural refinement through porosity reduction, and optimized interfacial bonding mechanisms at the matrix-reinforcement interface (2,3). Nanosized SiO_2 and Al_2O_3 are the most common industrially produced nanomaterials (2, 4-6). It has been found that Al_2O_3 was suitable in terms of frost resistance, while SiO_2 exhibited an advantage in improving the compressive strength (4, 7-9). The active SiO_2 and Al_2O_3 sols can react with the hydration products, further enhance the mechanical properties of cement pastes.

Compatibility and dispersion of nanoparticles are key aspects of the composite materials. The nanoparticles tend to aggregate due to their high surface energy (10,11). Routine mechanical agitation cannot obtain homogeneous dispersion of nanomaterials in the composites. Construction crew have to use high-cost ultrasonic dispersion or mechanical ball-milling to prepare the materials (12). The sol-gel method has been widely used to prepare nanomaterials because of the advantages of easy control of particle size and simple preparation studies have predominantly focused on the individual effects of either SiO_2 or Al_2O_3 sols on enhancing mechanical strength and durability characteristics in concrete systems. To address this research gap, this study conducts a systematic investigation into the synergistic effects of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ hybrid sol systems on the mechanical performance of cement paste composites. Key parameters including $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratio, sol content, and mixture proportion were methodically optimized through experimental design.

2. Experimental

2.1. Materials

A Chinese ordinary Portland cement [CEM I 42.5, GB 175-2007] was used, and its chemical composition is shown in Table 1. The average particle size of the cement grains is 17 μm . Tetraethoxysilane [TEOS] and ammonium hydroxide were purchased from Xilong Chemical Co., Ltd. [Guangdong, China]. Aluminum tri

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

W badaniach zastosowano chiński cement portlandzki CEM I 42,5 [GB 175-2007], którego skład chemiczny przedstawiono w tablicy 1. Średnia wielkość ziaren cementu wynosiła 17 μm .

Tetraetoksylan [TEOS] oraz wodorotlenek amonu zakupiono w firmie Xilong Chemical Co., Ltd. [Guangdong, Chiny]. Tri-sec-butanolan glinu [ATSB] oraz alkohol sec-butyłowy pochodziły z firmy Macklin Chemical Co., Ltd. [Szanghaj, Chiny]. Kwas azotowy [HNO_3] oraz wodny roztwór amoniaku [NH_3 , 25%] dostarczyła firma Xiangtan Jingcheng Chemical Co., Ltd. [Hunan, Chiny]. Wszystkie zastosowane materiały i odczynniki chemiczne wykorzystano bez dodatkowego oczyszczania.

2.2. Przygotowanie zoli

Zmieszano 75 ml tetraetoksylanu [TEOS] z 500 ml H_2O . Wartość pH roztworu dostosowano do 8 za pomocą $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Mieszaninę mieszano przez 24 h w temperaturze 60°C, uzyskując zol SiO_2 .

Następnie 25,4 ml tri-sec-butanolanu glinu [ATSB] rozpuszczono w 23,8 ml alkoholu sec-butyłowego. Otrzymany roztwór dodano do 200 ml wody o temperaturze 85°C, a następnie zakwaszono dodatkiem 4,5 ml roztworu HNO_3 o stężeniu 1,6 mol/l. Po 24 h mieszania otrzymano niebieski zol Al_2O_3 (13).

Mieszane zole $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ przygotowano przez zmieszanie zoli Al_2O_3 i SiO_2 w odpowiednich proporcjach. Obraz SEM oraz dyfraktogram XRD zolu o stosunku $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:1$ po suszeniu w temperaturze 100°C przez 24 h przedstawiono na rys. S1 (suplement)

2.3. Charakterystyka materiałów

Morfologię otrzymanych materiałów analizowano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej [SEM, Zeiss Ultra55], natomiast ich strukturę krystaliczną określano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego [XRD, Ultima IV]. Właściwości mechaniczne zaczynów cementowych wyznaczano przy użyciu uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej [UTM, Newluda, TYA300B]. Widma w podczerwieni rejestrowano z wykorzystaniem spektrometru FTIR Nicolet 6700.

2.4. Przygotowanie próbek i warunki pielęgnacji

Zaczyny cementowe przygotowano zgodnie z procedurą opisaną w normie ASTM C305-20. Cement wsypano do mieszarki laboratoryjnej i mieszano przez 120 s z prędkością 100 obr./min. Następnie, przy ciągłym mieszaniu, dodawano odpowiednią ilość wody. Mieszany zol wprowadzano powoli do wody, utrzymując

sec butoxide [ATSB] and sec-butyl alcohol were purchased from Macklin Chemical Co., Ltd. [Shanghai, China]. Nitric acid [HNO_3] and ammonium hydroxide [NH_3 , 25 %] were provided by Xiangtan Jingcheng Chemical Co., Ltd. [Hunan, China]. All the materials and chemicals were used without further purification.

2.2. Preparation of the sols

75 ml TEOS and 500 ml H_2O were mixed. The pH value of the solution was adjusted to 8 by using $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. After being agitated at 60°C for 24h, SiO_2 sol can be obtained. 25.4 ml ATSB was dissolved in 23.8 ml sec-butyl alcohol. The mixture was added to 200 ml 85°C water. The obtained solution was acidified by 4.5ml 1.6 M HNO_3 . After being agitated for 24h, blue Al_2O_3 sol can be obtained (13). $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ mixed sols were prepared by mixing a certain ratio of Al_2O_3 and SiO_2 sols. The SEM image and XRD pattern of the 1:1 mixed sols after being dried at 100°C for 24h are presented in Fig.s1.

2.3. Characterization of the materials

The morphological features and crystal structures of the as-prepared materials were characterized by a scanning electron microscopy [SEM, Zeiss Ultra55] and an x-ray Diffractometer [XRD, U1tima IV] respectively. The mechanical properties of the cement pastes were investigated by a universal testing machine [UTM, Newluda, TYA300B]. A Nicolet 6700 FTIR spectrometer was used to collect the FTIR spectra of the specimens.

2.4. Fabrication and curing criteria

The cement pastes were prepared according to the procedures of ASTM C305-20. The cement powders were added to a cement mixer and stirred at 100 r/min for 120s. Subsequently, a certain amount of water was added to the cement under continuing stirring. The mixed sol was slowly added to water while maintaining low-speed mixing for 60 s. The residual material from the walls was cleaned using a spatula, then switch to high-speed mixing at 1200 r/min for 120s until the mixture achieves a viscous flow state. Pour the freshly prepared slurry into molds measuring 40mm×40mm×160mm [primarily for bending, compressive, and high-temperature resistance tests] or 70.7mm×70.7mm×70.7mm cubic molds [used for freeze-thaw cycles, neutralization depth, and chloride ion penetration tests]. The neutralization depth of concrete refers to the depth to which the concrete surrounding the steel reinforcement loses its alkalinity, which actually represents the degree of carbonation of the concrete. The chloride ion penetration depth refers to the depth to which chloride ions diffuse within the cement paste. The colorimetric method was employed to detect both the depth of neutralization and chloride ion penetration. First, specimens that had been cured for 28 days were taken out and

soaked in a 6 mol/L ammonium chloride [NH_4Cl] solution for another 28 days. Upon reaching the designated soaking period, the specimens were sliced into two equally sized blocks using a slicer. One side of the cut surface was sprayed

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU PORTLANDZKIEGO

CHEMICAL COMPOSITION OF ORDINARY PORTLAND CEMENT

Składniki / Components	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O
Udział masowy / Mass content, %	63.7	20.6	4.9	3.7	3.3	1.3	0.6

niską prędkość mieszania przez kolejne 60 s. Materiał przylegający do ścianek naczynia usuwano za pomocą szpatułki, po czym zwiększano prędkość mieszania do 1200 obr./min i kontynuowano mieszanie przez 120 s, aż do uzyskania jednolitej, lepkopłynnej zawiesiny.

Świeżo przygotowany zaczyn wlewano do form o wymiarach $40 \times 40 \times 160$ mm [przeznaczonych do badań wytrzymałości na zginanie, ściskanie oraz odporności na działanie wysokiej temperatury] lub do form sześciennych o wymiarach $70,7 \times 70,7 \times 70,7$ mm [stosowanych w badaniach mrozoodporności, głębokości karbonatyzacji oraz penetracji jonów chlorkowych].

Głębokość karbonatyzacji określano jako głębokość utraty alkaliczności zaczynu cementowego, odpowiadającą stopniowi jego karbonatyzacji. Głębokość penetracji jonów chlorkowych definiowano jako głębokość dyfuzji jonów chlorkowych w zaczynie cementowym. W obu przypadkach zastosowano metodę kolorymetryczną.

Po 28 dniach pielęgnacji próbki zanurzano na kolejne 28 dni w roztworze NH_4Cl o stężeniu 6 mol/l. Następnie przecinano je na dwie równe części. Jedną z powierzchni przełomu spryskiwano 1% alkoholowym roztworem fenoloftaleiny. Powierzchnia przyjmowała malinowe zabarwienie w części środkowej oraz pozostawała bezbarwna przy krawędziach. Po wysuszeniu próbki głębokość karbonatyzacji wyznaczano za pomocą suwmiarki.

Drugą powierzchnię próbki ponownie rozcinano i suszono w temperaturze $105 \pm 5^\circ\text{C}$. Następnie наносzono na nią roztwór chromianu potasu o stężeniu 0,1 mol/l. Po każdym naniesieniu próbkę suszono w suszarce; czynność tę powtórzono dwukrotnie. Po trzecim naniesieniu roztworu próbkę pozostawiano do wyschnięcia w temperaturze otoczenia, a następnie spryskiwano roztworem azotanu srebra $[\text{AgNO}_3]$ o stężeniu 0,1 mol/l. W wyniku reakcji uzyskiwano czerwone zabarwienie w części środkowej oraz białe zabarwienie w strefie zewnętrznej. Głębokość białej strefy, odpowiadającą głębokości penetracji jonów chlorkowych, mierzono suwmiarką. Na każdej powierzchni wykonywano po cztery pomiary z każdej strony próbki, a wynik końcowy stanowiła średnia z 16 pomiarów.

Po wypełnieniu form próbki zagęszczano na standardowym stoliku wibracyjnym w celu zwiększenia ich szczelności oraz usunięcia pęcherzyków powietrza. Po 24 h dojrzewania w temperaturze pokojowej próbki rozformowywano i pielęgnowano w komorze o standardowych warunkach [$18\text{--}22^\circ\text{C}$, wilgotność względna $\geq 95\%$] do osiągnięcia wymaganego wieku badania. Badania wytrzymałości na ściskanie prowadzono przy szybkości przyrostu obciążenia wynoszącej 2400 ± 200 N/s.

Fotografie przygotowanych próbek przedstawiono na rys. 2. Szczegółowy opis metod oznaczania właściwości mechanicznych i trwałości zamieszczono w Suplemencie. Wszystkie oznaczenia wykonano trzykrotnie, a jako wynik końcowy przyjęto średnią arytmetyczną uzyskanych wartości.

with 1 % phenolphthalein alcohol solution. The resulting coloration exhibited a purple-red hue in the middle with white edges. After the test block had dried, the depth of neutralization was measured using a vernier caliper. On the other side of the test block, it was further cut open and dried at a temperature of $105 \pm 5^\circ\text{C}$. Then, a 0.1 mol/L potassium chromate solution was sprayed onto the cut surface. The test block was placed in an oven for drying, and this process of spraying and drying was repeated twice. After the third spray, the block was allowed to dry naturally. Immediately after that, a 0.1 mol/L silver nitrate $[\text{AgNO}_3]$ solution was sprayed, resulting in a red color in the middle and a white color around the edges. The depth of the white color was measured with a vernier caliper. Four points were marked on each side, and the average of the 16 points was taken to determine the depth of chloride ion invasion.

Compact the mixture using a standard vibration table to enhance density and minimize air bubbles. After exposing fresh-mixed specimens at room temperature for 24 hours, demold them and cure them in a standard curing chamber [$18\text{--}22^\circ\text{C}$, $\geq 95\%$ RH] until reaching specified age conditions. The loading rate for the compressive test should be controlled at $2400\text{ N/s} \pm 200\text{ N/s}$. The digital photos of prepared specimens are shown in Fig. 2. More details related to the measurements of the mechanical properties and durability of the specimens were provided in the Supporting Information. All the measurements were repeated 3 times and the average was taken as the results.

3. Results and discussion

3.1. Mix design

Cement pastes were prepared with $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ composite sols added at dosages ranging from 0 wt% to 3 wt%, based on the total mass of the paste. The volume ratios of $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ were set at 1:9, 9:1, 5:5, 7:3, and 3:7, respectively. The water to cement ratio was 0.30 for all the cases. The amount of cement is a constant, while the masses of sols are variables. It is more appropriate to regard sol as an additive. We add a small amount of sol into cement paste with the aim of improving its mechanical properties, since the sol ultimately transforms into nanoparticles within the cement paste, thereby enhancing its compactness and durability. The details of the mix design were shown in Table 2.

3.2. Flexural strength and compressive strength

The compressive and flexural strength values of the specimens are presented in Fig. 1 and Tables 3-4. The addition of mixed SiO_2 and Al_2O_3 sols can improve the compressive and flexural strength of the cement pastes to some extent.

For example, at a sol content of 1.5 %, the compressive strength of the S_9A_1 , S_1A_9 , S_5A_5 , S_7A_3 , and S_3A_7 at 7th day increased by 10.8 %, 14.0 %, 16.8 %, 28.4 %, and 11.8 % compared with the blank group, respectively. The compressive strength of the same samples at 28th day increased by 10.4 %, 22.9 %, 15.5 %, 25.9 %, and 21.3 %. The results indicate that the ratio of $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ sols

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD MIESZANEK PRZYGOTOWANYCH ZACZYNÓW CEMENTOWYCH

MIX DESIGN OF THE AS-PREPARED CEMENT PASTES

Próbki / Samples	Cement, kg/m ³	Woda / Water, kg/m ³	Zol / Mixed sol, wt%	S _n A _m , vol%
Grupa kontrolna Blank group	1500	586	-	-
0.5-S ₉ A ₁	1500	573.3	0.5	9:1
0.5-S ₁ A ₉				1:9
0.5-S ₅ A ₅				5:5
0.5-S ₇ A ₃				7:3
0.5-S ₃ A ₇				3:7
1-S ₉ A ₁	1500	560.8	1	9:1
1-S ₁ A ₉				1:9
1-S ₅ A ₅				5:5
1-S ₇ A ₃				7:3
1-S ₃ A ₇				3:7
1.5-S ₉ A ₁	1500	548.4	1.5	9:1
1.5-S ₁ A ₉				1:9
1.5-S ₅ A ₅				5:5
1.5-S ₇ A ₃				7:3
1.5-S ₃ A ₇				3:7
2-S ₉ A ₁	1500	536.2	2	9:1
2-S ₁ A ₉				1:9
2-S ₅ A ₅				5:5
2-S ₇ A ₃				7:3
2-S ₃ A ₇				3:7
2.5-S ₉ A ₁	1500	524.0	2.5	9:1
2.5-S ₁ A ₉				1:9
2.5-S ₅ A ₅				5:5
2.5-S ₇ A ₃				7:3
2.5-S ₃ A ₇				3:7
3-S ₉ A ₁	1500	512.0	3	9:1
3-S ₁ A ₉				1:9
3-S ₅ A ₅				5:5
3-S ₇ A ₃				7:3
3-S ₃ A ₇				3:7

*x-S_nA_m: x indicates the mass content of the mixed sol in the cement pastes.
n:m indicates the volume ratio of SiO₂:Al₂O₃ sols.

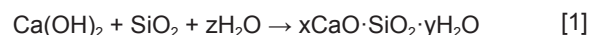
*x-S_nA_m: x oznacza zawartość masową mieszanego zolu w zaczynach cementowych. n:m oznacza stosunek objętościowy zoli SiO₂:Al₂O₃.

3. Wyniki i dyskusja

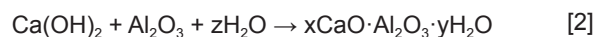
3.1. Skład mieszanek

Przygotowano zaczyny cementowe zawierające kompozytowe zole Al₂O₃/SiO₂ w ilości od 0 do 3% mas. w stosunku do całkowitej masy

remarkably affected the strength of the specimens. In general, the optimized ratio of SiO₂/Al₂O₃ sols was 7:3. The content of the mixed sols in the cement pastes can also affect their strength. When the pastes contained excess mixed sols, the subsequently generated nanoparticles tend to form agglomerates, which caused a decrease in the compressive strength. The effect of sol content on the compressive strength was investigated. The results indicate, as the sol content increased, the compressive strength of the specimens firstly increased and then decreased. When the sol content is set to 1.5 % and the SiO₂/Al₂O₃ ratio is maintained at 7:3, the maximum compressive strengths achieved on the 7th and 28th days are 48.8 MPa and 54.4 MPa, respectively. These values represent improvements of 28.4 % and 25.9 % compared to the blank sample. Considering the small addition amount of the sol in cement slurry and its relatively simple preparation method, this strategy exhibits promising application prospects in engineering practice. At a low content, the mixed sols can be homogeneously distributed in the cement pastes. The SiO₂ sol could effectively absorb the hydration product Ca(OH)₂ as follows (14,15):



The Al₂O₃ sol exhibits similar behavior to SiO₂ sol, which reacts with Ca(OH)₂ to produce hydrated calcium aluminosilicate and also acts to accelerate the hydration process:



Besides, the generated Al₂O₃ nanoparticles are tended to attach to the larger particles and capillary area of the matrix, which causes a decrease in the porosity. This is the reason for the enhanced mechanical properties of cement pastes. The ratio and content of the mixed sols affected the flexural strength values of the specimens. Similarly, the optimized sol content is 1.5 % as same as in the case of compressive strength. The flexural strength of the blank group at 7th and 28th day was 10.7 MPa and 15.6 MPa. The sample S₇A₃ exhibits a much higher flexural strength of 15.8 MPa and 23.5 MPa. The Ca(OH)₂ generated at the early stage can be quickly consumed by the highly active SiO₂ and Al₂O₃ nanoparticles. This reaction promotes the generation of C-S-H and C-A-S-H and makes the specimen more compact. The various gel compounds newly formed by the hydration reaction of cement and sols can fill the tiny pores of the smaller cement paste, thereby enhancing the structural density and increasing the flexural strength of the cement paste.

3.3. Durability

The effect of sol content on the durability of the specimens S₇A₃ was investigated. The results in Table 5 show that the water absorption of the blank group is 13.0 %. The dissolution of hydration product Ca(OH)₂ in the water will cause the degradation of the mechanical properties¹⁶. The addition of mixed sols slightly decreased the water absorption of the specimen. Some specimens were soaked in a 6 mol/L NH₄Cl solution after 28th and 56th days curing. The carbonation depth of the specimens was measured using a phenolphthalein indicator. The depth of chloride penetration in the specimens was studied by using HNO₃ and potassium chromate and silver nitrate aqueous solution as indicator (17). Table

Tablica 3 / Table 3

WYNIKI BADAŃ WYTRZYMAŁOŚCI NA ŚCISKANIE

COMPRESSIVE STRENGTH TEST DATA

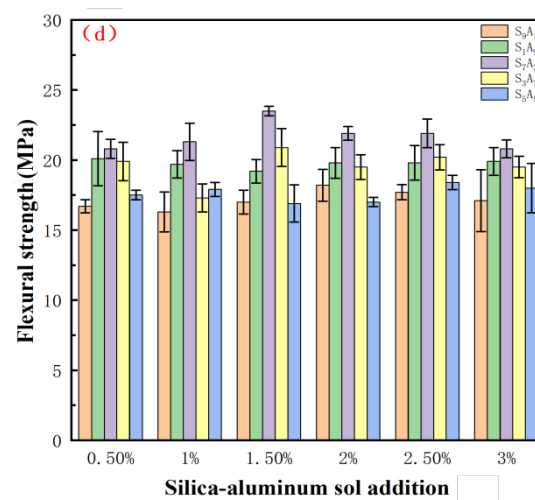
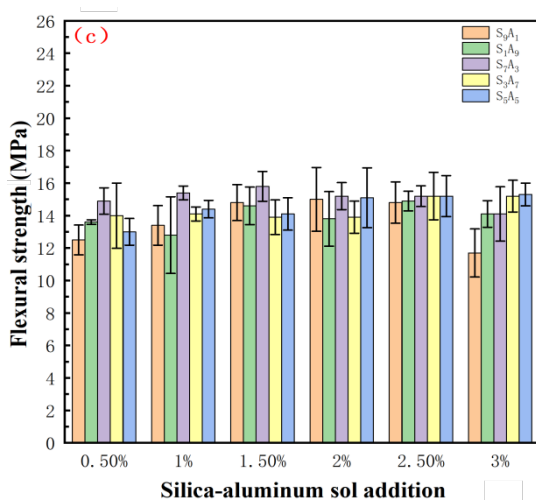
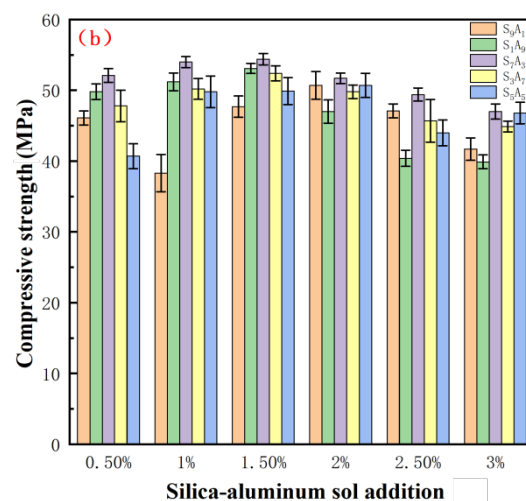
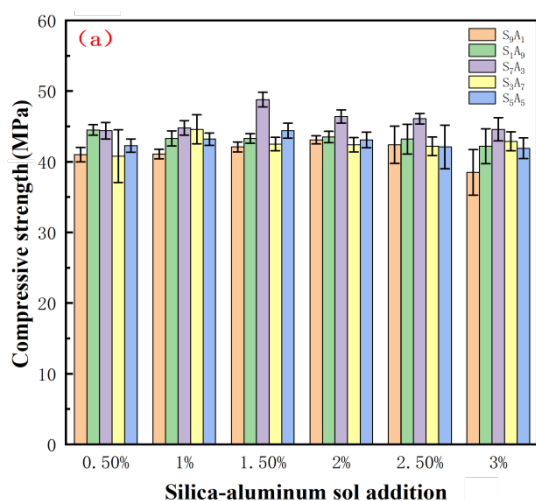
7d	S ₉ A ₁ , MPa	S ₁ A ₉ , MPa	S ₅ A ₅ , MPa	S ₇ A ₃ , MPa	S ₃ A ₇ , MPa
0	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0
0.5 %	41.0	44.5	42.3	44.4	40.8
1.0 %	41.1	43.3	43.2	44.8	44.6
1.5 %	42.1	43.3	44.4	48.8	42.5
2.0 %	43.1	43.5	43.1	46.4	42.4
2.5 %	42.4	43.2	42.1	46.1	42.2
3.0 %	38.5	42.2	41.9	44.6	42.9
28d	S ₉ A ₁ , MPa	S ₁ A ₉ , MPa	S ₅ A ₅ , MPa	S ₇ A ₃ , MPa	S ₃ A ₇ , MPa
0	43.2	43.2	43.2	43.2	43.2
0.5 %	46.1	49.8	40.7	52.1	47.8
1.0 %	38.3	51.2	49.8	54	50.2
1.5 %	47.7	53.1	49.9	54.4	52.4
2.0 %	50.7	47.0	50.7	51.7	49.8
2.5 %	47.1	40.4	44	49.4	45.7
3.0 %	41.7	39.9	46.8	47.0	44.9

Tablica 4 / Table 4

WYNIKI BADAŃ WYTRZYMAŁOŚCI NA ZGINANIE

BENDING STRENGTH TEST DATA

7d	S ₉ A ₁ , MPa	S ₁ A ₉ , MPa	S ₅ A ₅ , MPa	S ₇ A ₃ , MPa	S ₃ A ₇ , MPa
0	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7
0.5 %	12.5	13.6	13.0	14.9	14.0
1.0 %	13.4	12.8	14.4	15.4	14.1
1.5 %	14.8	14.6	14.1	15.8	13.9
2.0 %	15.0	13.8	15.1	15.2	13.9
2.5 %	14.8	14.9	15.2	15.2	15.2
3.0 %	11.7	14.1	15.3	14.1	15.2
28d	S ₉ A ₁ , MPa	S ₁ A ₉ , MPa	S ₅ A ₅ , MPa	S ₇ A ₃ , MPa	S ₃ A ₇ , MPa
0	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6
0.5 %	16.7	20.1	17.5	20.8	19.9
1.0 %	16.3	19.7	17.9	21.3	17.3
1.5 %	17.0	19.2	16.9	23.5	20.9
2.0 %	18.2	19.8	17.0	21.9	19.5
2.5 %	17.7	19.8	18.4	21.9	20.2
3.0 %	17.1	19.9	18.0	20.8	19.5



Rys. 1. Wartości wytrzymałości na ściskanie i zginanie próbek o różnej zawartości mieszanych zoli. [a] wytrzymałość na ściskanie w 7. dniu; [b] wytrzymałość na ściskanie w 28. dniu; [c] wytrzymałość na zginanie w 7. dniu; [d] wytrzymałość na zginanie w 28. dniu.

Fig. 1. The compressive and flexural strength values of the specimens with different contents of mixed sols. [a] compressive strength at 7th day; [b] compressive strength at 28th day; [c] flexural strength at 7th day; [d] flexural strength at 28th day.

Tablica 5 / Table 5

WPŁYW ZAWARTOŚCI ZOLU NA ADSORPCJĘ WODY PRZEZ PRÓBKİ

THE EFFECT OF SOL CONTENT ON THE WATER ADSORPTION OF THE SPECIMENS

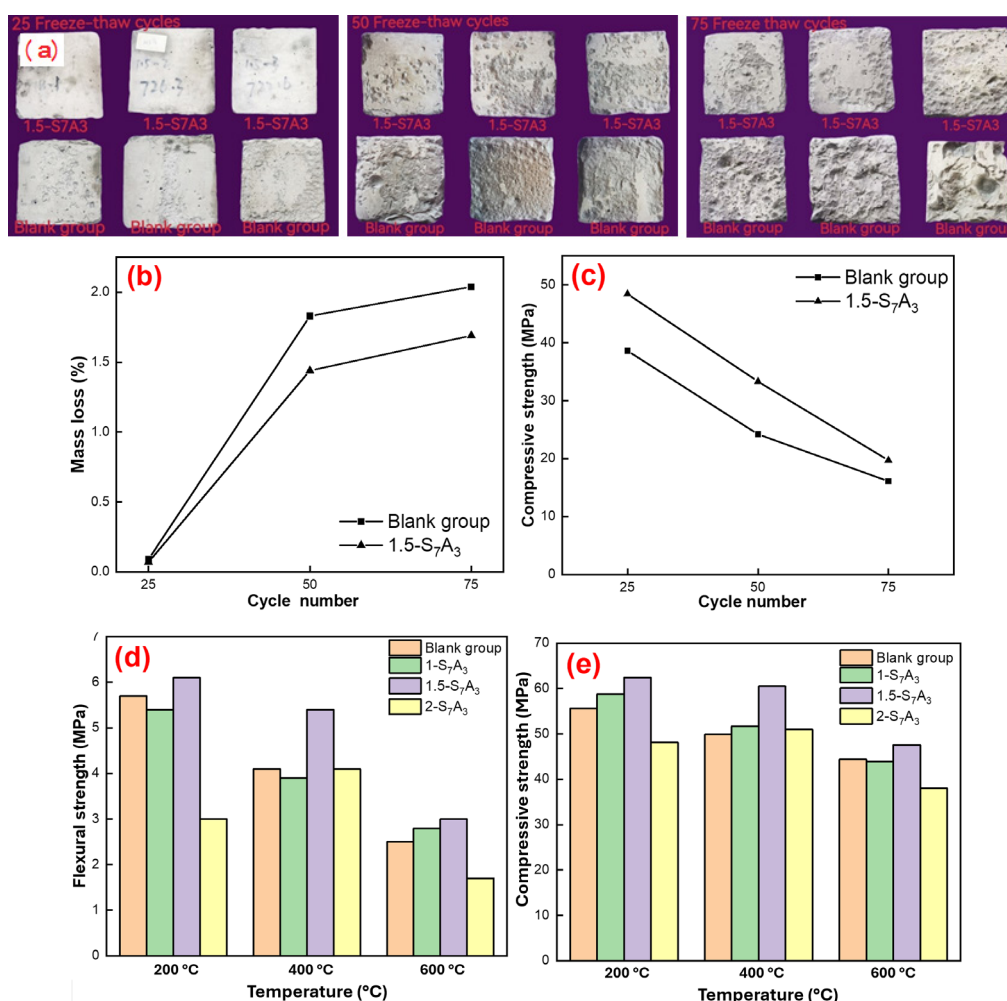
	Sucha masa / Dry weight, g	Mokra masa / Wet weight, g	Absorpcja wody / Water absorption, %
Grupa kontrolna / Blank group	428.1	483.7	13.0
1-S ₇ A ₃	461.6	519.3	12.5
1.5-S ₇ A ₃	439.1	490.7	11.8
2-S ₇ A ₃	462.1	520.7	12.7

Tablica 6 / Table 6

GŁĘBOKOŚĆ KARBONATYZACJI I GŁĘBOKOŚĆ PENETRACJI CHLORKÓW W PRÓBKACH

CARBONATION DEPTH AND CHLORIDE PENETRATION DEPTH OF THE SPECIMENS

Curing time	28d		56d	
	Głębokość neutralizacji Neutralization depth, mm	Głębokość penetracji chlorkami Depth of chloride penetration, mm	Głębokość neutralizacji Neutralization depth, mm	Głębokość penetracji chlorkami Depth of chloride penetration, mm
Grupa kontrolna Blank group	4.80	5.31	5.28	5.47
1-S ₇ A ₃	4.44	4.65	5.03	5.28
1.5-S ₇ A ₃	3.80	4.6	4.93	4.87
2-S ₇ A ₃	3.96	4.7	5.19	4.99



Rys. 2. Trwałość próbek. [a] Zdjęcia cyfrowe próbek; [b] Ubytek masy próbek; [c] Wytrzymałość na ściskanie; [d] Wytrzymałość na zginanie; [e] Wytrzymałość na ściskanie po obróbce cieplnej.

Fig. 2. Durability of the specimens. [a] Digital photos of the specimens; [b] Mass loss of the specimens; [c] Compressive strength; [d] Flexural strength; [e] Compressive strength after heat-treatment.

zaczynu. Stosunki objętościowe $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ wynosiły odpowiednio 1:9, 9:1, 5:5, 7:3 oraz 3:7. We wszystkich przypadkach stosunek woda/cement [w/c] utrzymywano na stałym poziomie 0,30.

Masa cementu była stała dla wszystkich mieszanek, natomiast zmienną stanowiła ilość dodawanego zolu. Zol traktowano jako dodatek modyfikujący, którego niewielka ilość była wprowadzana do zaczynu cementowego w celu poprawy jego właściwości mechanicznych. W trakcie hydratacji zole przekształcają się bowiem w nanocząstki, które uszczelniają mikrostrukturę zaczynu, przyczyniając się do zwiększenia jego wytrzymałości oraz trwałości.

Szczegółowy skład badanych mieszanek przedstawiono w tablicy 2.

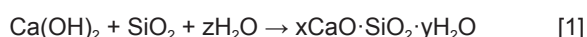
3.2. Wytrzymałość na zginanie i ściskanie

Wartości wytrzymałości na ściskanie oraz wytrzymałości na zginanie badanych próbek przedstawiono na rys. 1 oraz w tablicach 3–4. Wykazano, że dodatek mieszaniny zoli SiO_2 i Al_2O_3 prowadzi do poprawy zarówno wytrzymałości na ściskanie, jak i wytrzymałości na zginanie zaczynów cementowych. Stopień poprawy właściwości mechanicznych zależał od składu i zawartości zastosowanych zoli.

Przykładowo, przy zawartości zolu wynoszącej 1,5% mas., wytrzymałość na ściskanie próbek S9A1, S1A9, S5A5, S7A3 oraz S3A7 po 7 dniach dojrzewania wzrosła odpowiednio o 10,8%, 14,0 %, 16,8 %, 28,4 % oraz 11,8 % w porównaniu z próbką referencyjną. Po 28 dniach dojrzewania wzrost wytrzymałości dla tych samych próbek wynosił odpowiednio 10,4 %, 22,9 %, 15,5 %, 25,9 % oraz 21,3 %. Wyniki wskazują, że stosunek zoli $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ istotnie wpływa na wytrzymałość badanych zaczynów. Najkorzystniejsze właściwości uzyskano dla stosunku $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ wynoszącego 7:3.

Na wytrzymałość zaczynów cementowych wpływała również całkowita zawartość mieszanego zolu. Nadmierna ilość zolu prowadziła do powstawania aglomeratów nanocząstek podczas hydratacji, co skutkowało obniżeniem wytrzymałości na ściskanie. Wyniki wykazały, że wraz ze wzrostem zawartości zolu wytrzymałość na ściskanie początkowo wzrastała, osiągała wartość maksymalną, a następnie ulegała obniżeniu. Dla zawartości zolu wynoszącej 1,5% oraz stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ równego 7:3 uzyskano najwyższe wartości wytrzymałości na ściskanie, wynoszące odpowiednio 48,8 MPa po 7 dniach oraz 54,4 MPa po 28 dniach dojrzewania. Oznacza to wzrost o 28,4% i 25,9% w stosunku do próbki referencyjnej. Biorąc pod uwagę niewielką ilość stosowanego dodatku oraz prostą metodę otrzymywania zolu, rozwiązanie to wykazuje duży potencjał aplikacyjny w praktyce inżynierskiej.

Przy niewielkiej zawartości dodatek mieszanego zolu ulega równomiernemu rozproszeniu w matrycy cementowej. Zol SiO_2 efektywnie reaguje z wodorotlenkiem wapnia powstającym podczas hydratacji cementu zgodnie z równaniem [1] (14,15):



Podobnie zol Al_2O_3 reaguje z Ca(OH)_2 , prowadząc do powstawania uwodnionych glinianów wapnia oraz jednocześnie przyspieszając proces hydratacji:

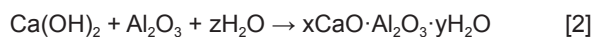
6 illustrates the effect of sol addition on the neutralization depth and chloride penetration depth of the pastes (as shown in Fig. 3). Compared with the blank group, the cement pastes doped with sols show smaller neutralization depth and chloride penetration depth. The best results can be obtained with a 1.5 % content of the sols in the pastes.

Fig. 2a shows the digital photos of the specimens after 25, 50 and 75 cycles of freezing and thawing. The surface of the specimens became rough after freezing-thawing cycling. In contrast, the addition of 1.5 % mixed sols can improve the freezing and thawing resistance considerably. The mass loss of the specimens in the freezing-thawing cycles shown in Fig.2b indicates that the addition of sols can reduce the pore structure in the pastes (18). After 75 cycles, the mass loss of the specimen 1.5-S₇A₃ is ~1.69 %, which is much lower than that of the blank group. Accordingly, it is taken for granted that the sol-doped specimen exhibits higher compressive strength compared with the blank group. As shown in Fig. 2c, the compressive strength of the specimen 1.5-S₇A₃ is 26.1 %, 37.8 % and 23.9 % higher than that of the blank group. The effect of heat-treatment on the mechanical properties of the specimens is presented in Fig. 2d and 2e. Heat-treatment at high temperature results in a strength loss of the pastes. Comparatively, the effect of heat-treatment on the flexural strength is more pronounced. The optimized sol content is ~1.5 %, which is consistent with the results discussed above. Due to the high thermal stability of SiO_2 and Al_2O_3 nanoparticles, the addition of sols can enhance the high-temperature tolerance of the pastes.

The test method for the relative dynamic elastic modulus [RDEM] before and after sulfate attack is in accordance with the standard GB/T50082-2009. The non-destructive testing method is adopted, and the test is conducted using the DT-20 dynamic elastic modulus tester. As shown in Fig. 3, under the sulfate dry-wet alternating environment, the RDEM of the specimens generally exhibited a downward trend. As comparison, the sulfate corrosion may be mitigated by addition of mixed sols. The decrease in RDEM value can be suppressed in the sol modified specimens. The RDEM value of 1.5-S₇A₃ is relatively high due to the addition of mixed sols, while the RDEM value of the blank group decreased by ~2 % at 90 days.

3.4. Microstructure analysis

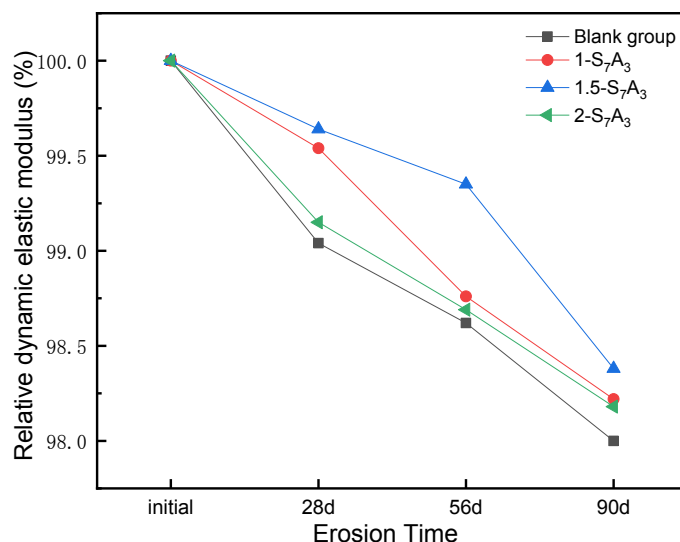
The SEM images of the cement pastes after curing for 28 days are shown in Fig. 4. For the blank group, sheet-like C-H, locular C-S-H and needle-shaped ettringite can be observed in the specimen(19). Besides, there are some voids or cracks on the surface of the blank group. Addition of mixed sols greatly improves the compactness of the specimens. The amount of the sheet-like C-H decreases due to the reaction between Ca(OH)_2 and the sols. The addition of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sols promotes the transformation of C-H to C-S-H and C-A-S-H. The mixed sols act as the accelerator for the pozzolanic reaction theoretical analysis is corroborated with the experimental data mentioned above. The XRD patterns in Fig. 5 indicate, with the addition of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sols, the peak intensity of Ca(OH)_2 decreases and the peak intensity of CaCO_3 , C-S-H and



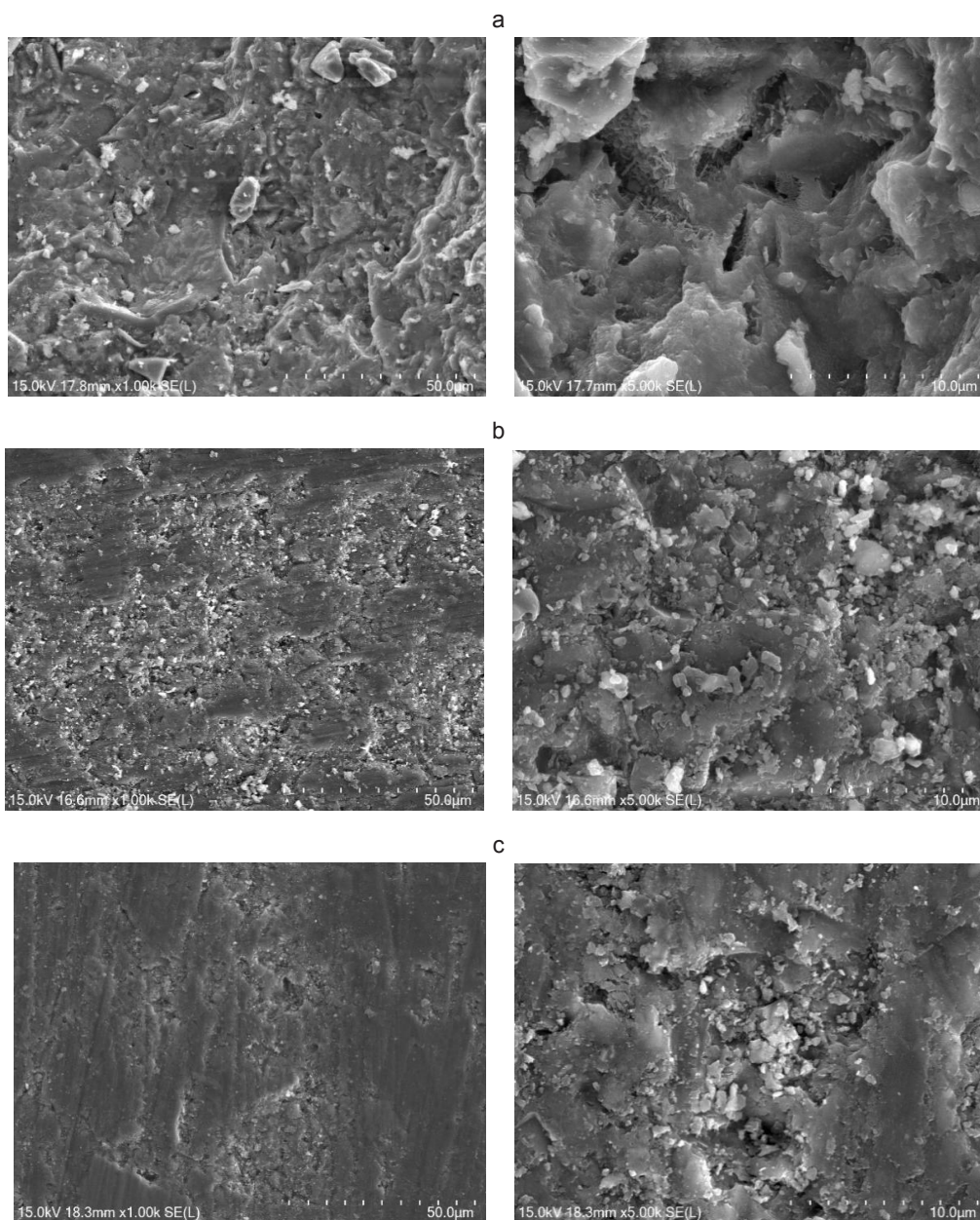
Ponadto powstające nanocząstki Al_2O_3 mają tendencję do osadzania się na większych ziarnach oraz w przestrzeniach kapilarnych matrycy cementowej, co prowadzi do zmniejszenia porowatości materiału. Efekt ten stanowi jedną z głównych przyczyn poprawy właściwości mechanicznych zaczynów cementowych.

Zarówno stosunek $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$, jak i zawartość mieszanego zolu wpływały również na wytrzymałość na zginanie. Analogicznie jak w przypadku wytrzymałości na ściskanie, optymalna zawartość zolu wynosiła 1,5% mas. Wytrzymałość na zginanie próbki referencyjnej po 7 i 28 dniach dojrzewania wynosiła odpowiednio 10,7 MPa i 15,6 MPa, natomiast dla próbki S7A3 osiągnęła wartości 15,8 MPa oraz 23,5 MPa.

W początkowym okresie hydratacji powstający Ca(OH)_2 jest szybko konsumowany przez reaktywne nanocząstki SiO_2 i Al_2O_3 . Reakcje te sprzyjają intensywniejszemu tworzeniu faz C-S-H oraz



Rys. 3. Względny dynamiczny moduł sprężystości [RDEM] próbek
Fig. 3. The RDEM of the specimens.



Rys. 4. Zdjęcia próbek wykonane za pomocą mikroskopu skaningowego SEM. [a] Grupa kontrolna; [b] 1-S₇A₃; [c] 1,5-S₇A₃.

Fig. 4. SEM images of the samples. [a] Blank group; [b] 1-S₇A₃; [c] 1.5-S₇A₃.

C-A-S-H, prowadząc do uszczelnienia mikrostruktury zaczynu. Dodatkowo nowo powstające produkty hydratacji cementu i zoli wypełniają drobne pory w matrycy cementowej, zwiększając jej zwartość, co przekłada się na wzrost wytrzymałości na zginanie.

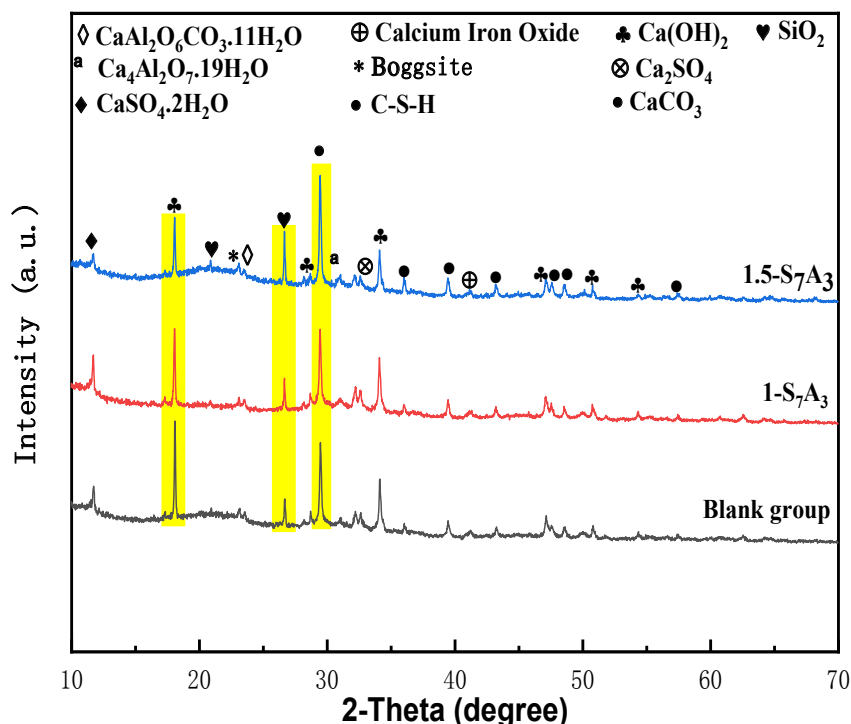
3.3. Trwałość

Przeanalizowano wpływ zawartości zolu na trwałość próbek serii S_7A_3 . Wyniki przedstawione w tablicy 5 wskazują, że nasiąkliwość próbki referencyjnej wynosiła 13,0%. Rozpuszczanie wodorotlenku wapnia $[Ca(OH)_2]$ w wodzie prowadzi do stopniowej degradacji właściwości mechanicznych materiału (16). Dodatek mieszanych zoli powodował nieznaczne zmniejszenie nasiąkliwości badanych zaczynów.

Po 28 i 56 dniach pielęgnacji wybrane próbki zanurzano w roztworze NH_4Cl o stężeniu 6 mol/l. Głębokość karbonatyzacji określano z wykorzystaniem wskaźnika fenoltaleinowego, natomiast głębokość penetracji jonów chlorkowych wyznaczano metodą kolorymetryczną z zastosowaniem roztworów kwasu azotowego $[HNO_3]$, chromianu potasu oraz azotanu srebra jako wskaźników (17).

Wpływ dodatku zoli na głębokość karbonatyzacji oraz głębokość penetracji jonów chlorkowych przedstawiono w tablicy 6 [wyniki zilustrowano również na rys. 3]. W porównaniu z próbką referencyjną zaczyny cementowe modyfikowane zolami charakteryzowały się mniejszą głębokością karbonatyzacji oraz mniejszą głębokością penetracji jonów chlorkowych. Najkorzystniejsze wyniki uzyskano dla próbek zawierających 1,5% mieszanego zolu.

Na rys. 2a przedstawiono fotografie próbek po 25, 50 i 75 cyklach zamrażania i rozmrażania. Wraz ze wzrostem liczby cykli powierzchnia próbek stawała się coraz bardziej chropowata. Dodatek 1,5% mieszanego zolu wyraźnie zwiększał odporność zaczynów cementowych na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie. Wyniki ubytku masy przedstawione na rys. 2b wskazują, że obecność zoli sprzyja ograniczeniu porowatości zaczynu (18). Po 75 cyklach ubytek masy próbki 1.5-S7A3 wynosił około 1,69% i był wyraźnie mniejszy niż w przypadku próbki referencyjnej. Zgodnie z tym próbka modyfikowana zolem zachowywała większą wytrzymałość na ściskanie niż próbka referencyjna. Jak pokazano na rys. 2c, wytrzymałość na ściskanie próbki 1.5-S7A3 była odpowiednio o 26,1%, 37,8% i 23,9% większa niż w przypadku próbki referencyjnej. Wpływ obróbki cieplnej na właściwości mechaniczne próbek przedstawiono na rys. 2d i 2e. Oddziaływanie wysokiej temperatury prowadziło do obniżenia wytrzymałości zaczynów cementowych, przy czym wpływ ten był bardziej wyraźny w przypadku wytrzymałości na zginanie. Optymalna zawartość zolu wynosiła około 1,5%, co pozostaje zgodne z wynikami przedstawionymi wcześniej. Ze względu na wysoką stabilność termiczną nanocząstek SiO_2 i Al_2O_3 dodatek zoli zwiększał odporność zaczynów na działanie wysokiej temperatury.



Rys. 5. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek.

Fig. 5. XRD patterns of the specimens.

C-A-S-H increases (20). This accounts for the enhanced strength of the specimens after addition of sols. In addition, no extra diffraction peaks for other new phases were found, indicating that the addition of mixed sols did not change the type of hydration products.

3.5. FTIR analysis

The FTIR spectra of the specimens are presented in Fig. 6. The absorption bands located at 3300-3600, 1650, 1420 and 1120 cm^{-1} can be ascribed to the H-O-H [in water], C-H and Si-O bonds (21), respectively. The intensity of the absorption bands at 930-1010 cm^{-1} slightly increased, which represented the asymmetric stretches of Si-O-Si and Al-O-Si bonds (22). The results indicated the appearance of C-S-H gel in the composites due to the addition of mixed sols. The absorption bands due to Al-OH and Si-O-Al are positioned at 700 and 560 cm^{-1} , which suggests that SiO_4 and AlO_4 tetrahedral are formed (23).

4. Conclusions

In this study, we systematically investigated the effects of incorporating nanosized Al_2O_3/SiO_2 sols, prepared in a 7:3 volume ratio, on the mechanical properties and durability of cement pastes. Our findings demonstrated that the addition of mixed Al_2O_3/SiO_2 sols significantly improved both the compressive and flexural strengths of the cement pastes. Specifically, at a sol content of 1.5 wt.%, the compressive strength at 7 days and 28 days increased by 28.4 % and 25.9 %, respectively, compared to the blank sample. The flexural strength also showed notable enhancements, with the 28-day flexural strength of the optimized sample [1.5-S₇A₃] reaching 23.5 MPa, representing a 50.6 % increase over the control group.

Badanie względnego dynamicznego modułu sprężystości [RDEM] przed i po oddziaływaniu siarczanów przeprowadzono zgodnie z normą GB/T50082-2009. Zastosowano metodę nieniszczącą z wykorzystaniem aparatu DT-20 do pomiaru dynamicznego modułu sprężystości. Jak pokazano na rys. 3, w warunkach naprężeniowego działania środowiska siarczanowego i suszenia wartości RDEM próbek wykazywały ogólną tendencję spadkową. Dodatek mieszanych zoli ograniczał jednak oddziaływanie korozyjne siarczanów oraz zmniejszał spadek wartości RDEM. Próbką 1.5-S7A3 zachowywała względnie wysoką wartość RDEM, natomiast dla próbki referencyjnej po 90 dniach odnotowano spadek o około 2%.

3.4. Analiza mikrostruktury

Obrazy SEM zaczynów cementowych po 28 dniach pielęgnacji przedstawiono na rys. 4. W próbce referencyjnej obserwowano płytkowe kryształy CH, kłaczkowatą fazę C-S-H oraz igłowe kryształy ettringitu (19). Ponadto na powierzchni próbki widoczne były liczne pory i mikropęknięcia.

Dodatek mieszanych zoli wyraźnie zwiększył stopień zagęszczenia mikrostruktury zaczynów cementowych. Jednocześnie zmniejszyła się ilość płytkowych kryształów CH, co było wynikiem reakcji $\text{Ca}(\text{OH})_2$ z nanocząstkami zoli. Wprowadzenie zoli $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sprzyjało przekształcaniu CH w fazę C-S-H oraz C-A-S-H. Mieszane zole pełniły rolę akceleratora reakcji pucolanowej, co pozostaje w zgodności z przedstawionymi wcześniej wynikami badań właściwości mechanicznych.

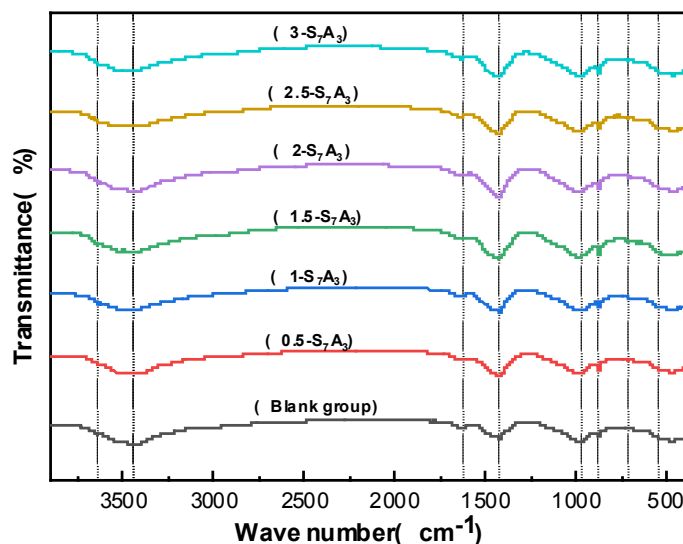
Dyfraktogramy XRD przedstawione na rys. 5 wskazują, że dodatek zoli $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ powodował zmniejszenie intensywności refleksów charakterystycznych dla $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oraz zwiększenie intensywności pików odpowiadających CaCO_3 , C-S-H i C-A-S-H (20). Wyniki te potwierdzają, że obecność zoli sprzyja tworzeniu dodatkowych produktów hydratacji i uszczelnieniu mikrostruktury, co przekłada się na wzrost wytrzymałości badanych zaczynów cementowych.

Ponadto na dyfraktogramach nie stwierdzono występowania dodatkowych refleksów odpowiadających nowym fazom krystalicznym, co wskazuje, że dodatek mieszanych zoli nie zmienia rodzaju produktów hydratacji, lecz wpływa jedynie na ich ilość oraz wzajemne proporcje.

3.5. Analiza FTIR

Widma FTIR badanych próbek przedstawiono na rys. 6. Pasma absorpcyjne zlokalizowane w zakresie $3300\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$, a także przy 1650 , 1420 i 1120 cm^{-1} , przypisano odpowiednio drganiom grup H–O–H [wody], C–H oraz wiązań Si–O (21).

Zaobserwowano również niewielki wzrost intensywności pasm absorpcyjnych w zakresie $930\text{--}1010\text{ cm}^{-1}$, odpowiadających asymetrycznym drganiom rozciągającym wiązań Si–O–Si oraz Al–O–Si (22). Wyniki te wskazują na zwiększoną ilość żelu C–S–H w kompozytach modyfikowanych dodatkiem mieszanych zoli.



Rys. 6. Widma FTIR próbek

Fig. 6. FTIR spectra of the specimens

The durability of the cement pastes was equally enhanced through the incorporation of the mixed sols. The specimens exhibited reduced neutralization depths and chloride ion penetration depths after exposure to aggressive environments, highlighting their improved resistance to chemical attacks. Furthermore, the addition of sols significantly enhanced the freeze-thaw resistance of the pastes, with a mass loss of only 1.69 % after 75 cycles, compared to a higher loss in the blank sample. These improvements were attributed to the dual mechanisms of surface charge complementarity and steric hindrance, which facilitated molecular-level dispersion, along with the pozzolanic activity of SiO_2 and the amphoteric surface properties of Al_2O_3 .

Author contributions

Zuihao Chen: Methodology, Investigation, Writing-original draft; Yanhuai Ding: Writing-review & editing, Project administration.

Conflicts of interest or competing interests

Authors state no conflict of interest.

Data and code availability

Data available on request from the authors.

Acknowledgments

This work was financially supported by Scientific Research Project of Xiangtan University. The author also thank Dr. Wei and Zhang for their help in the experimental process and data analysis. We are also grateful to the laboratory staff for their support in material preparation and characterization.

Pasma absorpcyjne charakterystyczne dla grup Al–OH oraz wiązań Si–O–Al, występujące odpowiednio przy 700 i 560 cm⁻¹, świadczą o tworzeniu tetraedrów SiO₄ oraz AlO₄ (23). Wyniki te potwierdzają udział nanocząstek SiO₂ i Al₂O₃ w reakcjach zachodzących podczas hydratacji cementu oraz powstawanie dodatkowych produktów o charakterze glinokrzemianowym.

4. Wnioski

W niniejszej pracy przeprowadzono systematyczną analizę wpływu nanometrycznych zoli Al₂O₃/SiO₂, przygotowanych przy stosunku objętościowym 7:3, na właściwości mechaniczne oraz trwałość zaczynów cementowych.

Wykazano, że dodatek mieszanych zoli Al₂O₃/SiO₂ istotnie zwiększa zarówno wytrzymałość na ściskanie, jak i wytrzymałość na zginanie zaczynów cementowych. Przy zawartości zolu wynoszącej 1,5% mas. wytrzymałość na ściskanie po 7 i 28 dniach dojrzewania była odpowiednio o 28,4% i 25,9% większa niż w przypadku próbki referencyjnej. Zaobserwowano również wyraźną poprawę wytrzymałości na zginanie – 28-dniowa wytrzymałość próbki o optymalnym składzie [1.5-S7A3] osiągnęła wartość 23,5 MPa, co oznacza wzrost o 50,6% w porównaniu z próbką referencyjną.

Dodatek mieszanych zoli przyczynił się również do poprawy trwałości zaczynów cementowych. Próbki modyfikowane zolami charakteryzowały się mniejszą głębokością karbonatyzacji oraz mniejszą głębokością penetracji jonów chlorkowych po ekspozycji w środowisku agresywnym, co świadczy o zwiększonej odporności na oddziaływanie czynników chemicznych. Ponadto zastosowanie zoli znacząco poprawiło odporność na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie. Po 75 cyklach ubytek masy wyniósł jedynie 1,69%, podczas gdy w próbce referencyjnej był wyraźnie większy.

Uzyskane efekty przypisano synergicznemu działaniu dwóch mechanizmów: komplementarności ładunków powierzchniowych oraz efektowi przeszkody sterycznej, które zapewniają dyspersję nanocząstek na poziomie molekularnym. Dodatkowo istotną rolę odgrywa wysoka aktywność pucolanowa SiO₂ oraz amfoteryczny charakter powierzchni nanocząstek Al₂O₃, sprzyjające tworzeniu zwartej mikrostruktury produktów hydratacji.

Wkład autorów

Zuihao Chen: metodyka badań, badania eksperymentalne, przygotowanie pierwszej wersji manuskryptu. Yanhuai Ding: redakcja i korekta manuskryptu, kierowanie projektem.

Konflikt interesów

Autorzy deklarują brak konfliktu interesów.

Dostępność danych i kodu

Dane są dostępne u autorów na uzasadnioną prośbę.

Podziękowania

Praca została sfinansowana ze środków Scientific Research Project of Xiangtan University. Autorzy składają podziękowania dr. Wei oraz Zhangowi za pomoc w realizacji badań eksperymentalnych i analizie wyników. Wyrazy wdzięczności kierują również do pracowników laboratorium za wsparcie podczas przygotowania materiałów oraz wykonywania badań charakterystyki materiałowej.

Literatura / References

1. G.F. Huseien, K.W. Shah, A.R.M. Sam: Sustainability of nanomaterials based self-healing concrete: An all-inclusive insight. *J. Build. Eng.* **23**, 155–171 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.job.2019.01.032>
2. T. Phoo-ngernkham, P. Chindaprasit, V. Sata, S. Hanjitsuwan, S. Hat-anaka: The effect of adding nano-SiO₂ and nano-Al₂O₃ on properties of high calcium fly ash geopolymer cured at ambient temperature. *Mater. Des.* **55**, 58–65 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.09.049>
3. R.F. Santos, J.C.L. Ribeiro, J.M.F. de Carvalho, et al.: Nanofibrillated cellulose and its applications in cement-based composites: A review. *Constr. Build. Mater.* **288**, 123122 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123122>
4. 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). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.07.088>
5. N. León, J. Massana, F. Alonso, A. Moragues, E. Sánchez-Espinosa: Effect of nano-Si₂O and nano-Al₂O₃ on cement mortars for use in agriculture and livestock production. *Biosyst. Eng.* **123**, 1–11 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2014.04.009>
6. C. Fu, R. Guo, Z. Lin, H. Xia, Y. Yang, Q. Ma: Effect of nanosilica and silica fume on the mechanical properties and microstructure of lightweight engineered cementitious composites. *Constr. Build. Mater.* **298**, 123788 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123788>
7. E. Mohseni, B.M. Miyandehi, J. Yang, M.A. Yazdi: Single and combined effects of nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ and nano-TiO₂ on the mechanical, rheological and durability properties of self-compacting mortar containing fly ash. *Constr. Build. Mater.* **84**, 331–340 (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.006>
8. X. Wang, S. Dong, A. Ashour, W. Zhang, B. Han: Effect and mechanisms of nanomaterials on interface between aggregates and cement mortars. *Constr. Build. Mater.* **240** (2020). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117942>
9. J. Ren, Y. Lai, J. Gao: Exploring the influence of SiO₂ and TiO₂ nanoparticles on the mechanical properties of concrete. *Constr. Build. Mater.* **175**, 277–285 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.181>
10. M. Kooshafar, H. Madani: An investigation on the influence of nano silica morphology on the characteristics of cement composites. *J. Build. Eng.* **30**, 101293 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.job.2020.101293>
11. E. Horszczaruk, P. Łukowski, C. Seul: Influence of dispersing method on the quality of nano-admixtures homogenization in cement matrix. *Materials* **13**, 4865 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13214865>
12. K. Dean, J. Krstina, W. Tian, R.J. Varley: Effect of Ultrasonic Dispersion Methods on Thermal and Mechanical Properties of Organoclay Epoxy Nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.* **292**, 415–427 (2007). <https://doi.org/10.1002/MAME.200600435>
13. J.F. Muñoz, Y. Yao, J. Youtcheff, T. Arnold: Mixtures of silicon and aluminum oxides to optimize the performance of nanoporous thin films in concrete. *Cem. Concr. Compos.* **48**, 140–149 (2014). [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002332](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002332)
14. H. Du, S.D. Pang: High performance cement composites with colloidal nano-silica. *Constr. Build. Mater.* **224**, 317–325 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.045>
15. M.M. Barbero-Barrera, L.S. Gomez-Villalba, D. Ergenç, A. Sierra-Fernández, R. Fort: Influence of curing conditions on the mechanical and hydric performance of air-lime mortars with nano-Ca(OH)₂ and nano-SiO₂ additions. *Cem. Concr. Compos.* **132**, 104631 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104631>
16. K. Chen, D. Wu, M. Yi, Q. Cai, Z. Zhang: Mechanical and durability properties of metakaolin blended with slag geopolymer mortars used for pavement repair. *Constr. Build. Mater.* **281**, 122566 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122566>
17. D. Kong, H. Pan, L. Wang, et al.: Effect and mechanism of colloidal silica sol on properties and microstructure of the hardened cement-based materials as compared to nano-silica powder with agglomerates in micron-scale. *Cem. Concr. Compos.* **98**, 137–149 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.02.015>
18. M. Ghaemi-Fard, H. Eskandari-Naddaf, G.R. Ebrahimi: Genetic prediction of cement mortar mechanical properties with different cement strength class after freezing and thawing cycles. *Struct. Concr.* **19**, 1341–1352 (2018). <https://doi.org/10.1002/suco.201700196>
19. S.C. Paul, A.S. van Rooyen, G.P.A.G. van Zijl, L.F. Petrik: Properties of cement-based composites using nanoparticles: A comprehensive review. *Constr. Build. Mater.* **189**, 1019–1034 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.062>
20. X. Ma, T. He, Y. Xu, R. Yang, Y. Sun: Hydration reaction and compressive strength of small amount of silica fume on cement-fly ash matrix. *Case Stud. Constr. Mater.* **16**, e00989 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e00989>
21. C. Rahmawati, S. Aprilia, T. Saidi, T.B. Aulia, A.E. Hadi: The effects of nanosilica on mechanical properties and fracture toughness of geopolymer cement. *Polymers* **13**, 2178 (2021). <https://doi.org/10.3390/polym13132178>
22. A.R. Alvee, R. Malinda, A.M. Akbar, et al.: Experimental study of the mechanical properties and microstructure of geopolymer paste containing nano-silica from agricultural waste and crystalline admixtures. *Case Stud. Constr. Mater.* **16**, e00792 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00792>
23. J.P. Gevaudan, J.D. Wallat, B. Lama, W.V. Srubar III: PVA- and PEG-assisted sol-gel synthesis of aluminosilicate precursors for N-A-S-H geopolymer cements. *J. Am. Ceram. Soc.* **103**, 859–877 (2020). <https://doi.org/10.1111/jace.16764>