

dr hab. inż. Elżbieta Horszczaruk¹, prof. dr hab. Ewa Mijowska², mgr inż. Krzysztof Cendrowski², inż. Sylwia Mijowska¹, inż. Paweł Sikora¹

¹ Katedra Konstrukcji Żelbetowych i Technologii Betonu, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie,

² Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Wpływ nanokrzemionki o zróżnicowanej morfologii na właściwości mechaniczne zapraw cementowych

The influence of nanosilica with different morphology on the mechanical properties of cement mortars

1. Wprowadzenie

Z zakresu zastosowania materiałów o nanometrycznej wielkości cząstek w betonach i zaprawach cementowych opublikowano już bardzo dużo wyników badań. Większość tych prac dotyczy wpływu różnego rodzaju nanocząstek na właściwości stwardniałych betonów i zapraw cementowych. Ze względu na duże koszty pozyskiwania nanocząstek badania dotyczą najczęściej zapraw i zaczynów cementowych, rzadziej betonów. Najwięcej artykułów dotyczy wpływu nanokrzemionki, nano-TiO₂ i nano-Fe₂O₃ (1-3). Wyniki badań kompozytów cementowych modyfikowanych nanokrzemionką są często porównywane z wynikami dotyczącymi pyłów krzemionkowych, które jako dodatek mineralny typu II znalazł stałe zastosowanie w technologii betonów cementowych.

Analiza wyników prac badawczych związanych z nanokrzemionką (4, 5, 7-29) wskazuje na duże rozbieżności w ich wynikach. Powodem tych rozbieżności są najprawdopodobniej różnice w metodach oraz warunkach w jakich prowadzono doświadczenia, a przede wszystkim stosunek molowy reagentów, rodzaj prekursora krzemionki, kształt (nanosfery, włókna) oraz rodzaj nanocząstek, czas trwania reakcji w metodzie zol-żel, a także stopień zdyspergowania cząstek w matrycy cementowej. Średnica cząstek SiO₂ zawarta jest przeważnie w przedziale od 5 do 1000 nm, a ich powierzchnia właściwa w przedziale od około 3 do 550 m²/g. Głównymi formami nanocząstek krzemionkowych są: strącana amorficzna krzemionka, żele, zole, koloidy oraz krzemionki pirogeniczna i płomieniowa (6, 22). Stwierdzono, że im mniejszy jest rozmiar cząstek nanokrzemionki, a więc większa powierzchnia właściwa, tym większa jest wytrzymałość na ściskanie badanych próbek (12). W większości przypadków stosowana nanokrzemionka podawana była w formie zawiesiny wodnej (7, 11, 12, 15, 20, 21), rzadziej mieszana z innymi składnikami suchymi, do których następnie dodawano wodę zarobową. W celu równomiernego zmieszania nanokrzemionki z cementem, stosowano aceton, a następnie mieszaninę suszono w piecu (10). Ilość stosowanej w badaniach nanokrzemionki zazwyczaj nie przekraczała 10%

1. Introduction

There are many papers concerning the influence of nanoparticles on the properties of cement mortars and concrete. Due to the high cost of nanoparticles production, the researches most frequently deal with cement mortars and rarely concrete. The majority of papers are related to the influence of nanosilica, nano-TiO₂ and nano-Fe₂O₃ (1-3). Research results of composites modified with nanosilica are often compared with the results of mortars with silica fume addition which, as a mineral additive of type II (EN 206-1) is frequently applied in concrete technology.

Examination of the papers devoted to nanosilica application (4, 5, 7-29) show the very divergent results. Reason of these differences are probably caused by method and conditions of nanoparticles production e.g., molar ratio of the reagents, silica precursors, shape and type of nanoparticles (nanospheres, fibers), time of the sol-gel reaction method and the degree of homogenisation of nanoparticles in cement matrix. Diameter of nano-SiO₂ particles varies between 5 and 1000nm and the range of surface area is from 3 to 550 m²/g. Main forms of nanosilica particles are amorphous silica, gels, sols, colloids, pyrogenic and calcined silica (6, 22). It was found that the finer the SiO₂ particles size is (thus with higher surface area), the higher is compressive strength of cement composites (12). In the most cases nanosilica was added as a part of mixing water (7, 11, 12, 15, 20, 21), more rarely mixed with dry materials. In the case of modifying cement to make particles uniformly dispersed in the paste, they were mixed with cement with acetone addition and then dried in an oven (10).

Content of nanosilica in majority of works was not over 10% by weight of cement. Most commonly the content of nanosilica was 3-9% (4, 7, 9, 6-22, 26, 28, 29) but there were also some studies in which the authors were stating that the optimal quantity in cement mortar is 1% (5, 7). Spherical nanoparticles synthesized by the Stöber's method with different diameters were used the most frequently. Stöber process allows the control of size, porosity and

w stosunku do masy cementu, a najczęściej dodatek ten wynosił od 3% do 9% (4, 7, 9, 6-22, 26, 28, 29), aczkolwiek wyniki niektórych badań potwierdzają tezę o optymalnej równej 1% zawartości krzemionki w zaprawie (5, 7). W cytowanych pracach stosowano sferyczne nanocząstki SiO_2 uzyskiwane najczęściej metodą Stöbera, o różnych średnicach. Metoda ta umożliwia kontrolę rozmiaru oraz morfologii wytwarzanych nanocząstek (6). Powierzchnia niemodyfikowanych nanocząstek krzemionkowych pokryta jest głównie grupami silanolowymi ($-\text{Si}-\text{OH}$), które sprawiają, że jest ona ujemnie naładowana. Modyfikacja powierzchni nanocząstek krzemionkowych pozwala na uzyskanie tak zwanych mezoporowatych nanosfer krzemionki, w których wyróżnia się lity rdzeń (nanocząstka otrzymana metodą Stöbera) i porowatą otoczkę. Ta porowata otoczka sprawia, że nanosfery nabierają nowych właściwości fizycznych, mają szczególnie większą powierzchnię właściwą. Jest to spowodowane obecnością porów o rozmiarach zależnych od rodzaju zastosowanego surfaktantu (4, 27).

Celem prezentowanej pracy było zbadanie wytrzymałości na zgięcie i ściszenie zapraw cementowych z domieszką dwóch rodzajów nanocząstek krzemionkowych: nanosfer z otoczką mezoporowatą ($m\text{-SiO}_2$) oraz nanosfer krzemionkowych bez tej otoczki ($n\text{-SiO}_2$). Oba rodzaje nanocząstek miały zbliżone średnice, ale znacznie zróżnicowaną powierzchnię właściwą. Wyniki uzyskanych badań porównano z właściwościami referencyjnej zaprawy cementowej, bez dodatku nanosfer.

2. Materiały i metody badań

2.1. Synteza nanosfer krzemionkowych

Lite nanosfery ($n\text{-SiO}_2$) krzemionkowe otrzymano zostały Stöbera przy użyciu ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) jako prekursora krzemionki, amoniaku pełniącego funkcję katalizatora oraz wody i etanolu. Cały proces przebiegał przy ciągłym mieszaniu roztworu oraz ogrzewaniu 24 h w temperaturze 50°C . Nanoproszek uzyskano przez odparowanie roztworu.

W budowie $m\text{-SiO}_2$ wyróżniamy rdzeń oraz porowatą otoczkę. Jako rdzeń, będący podstawą tych cząstek, zostały wykorzystane wcześniej otrzymane $n\text{-SiO}_2$. W celu uzyskania porowatej otoczki wokół rdzenia zmieszano wodny roztwór amoniaku, który pełnił rolę katalizatora oraz związku powierzchniowo czynnego w postaci bromku heksadecylotrimetyloamonowego (CTAB). Do tak powstałej mieszaniny dodawano TEOS. Otrzymany roztwór mieszano nieprzerwanie przez 12 h, w stałej temperaturze 25°C . Uzyskaną mieszaninę odwirowano i wyprażono w temperaturze 600°C w celu usunięcia środka powierzchniowo czynnego.

Do obserwacji morfologii nanokrzemionki wykorzystano transmisyjny mikroskop elektronowy o dużej rozdzielczości z przystawką spektroskopu dyspersji promieniowania X oraz skaningowy mikroskop elektronowy Hitachi SU 800 20. Do pomiaru powierzchni właściwej zastosowano adsorpcję azotu [metoda BET] z zastosowaniem aparatu Quantachrome Instruments.

morphology of synthesized nanoparticles (6). Surface of unmodified silica nanoparticles is mostly covered with silanol groups ($-\text{Si}-\text{OH}$), which cause its negative charge. By surface modification of silica nanoparticles the so-called mesoporous silica nanospheres can be produced. Their core, obtained by Stöber's process is covered with porous shell. With the presence of porous shells nanospheres gain quite new physical properties and they have much higher specific surface area. It is caused by the presence of pores which size depends on the type of surfactant (4, 27).

The aim of the presented study is to measure the flexural and compressive strength of cement mortars modified with two types of nanosilica with mesoporous shell ($m\text{-SiO}_2$) and homogeneous nanosilica without mesoporous shell ($n\text{-SiO}_2$). Both types of nanomaterials have similar diameter, but significantly differentiated specific surface area. The results of examination were compared with classic cement mortar.

2. Materials and methods

2.1. Synthesis of nanosilica spheres

Solid nanosilica spheres ($n\text{-SiO}_2$) were synthesized applying Stöber's method and as the precursor of nanosilica the tetraethyl orthosilicate (TEOS) was used with ammonia acting as a catalyst, water and ethanol. In the process materials were stirred for 24 hours with simultaneous heating at 50°C . Nanopowder was obtained by evaporation of the solution.

The constitution of $m\text{-SiO}_2$ is composed of a core and a porous shell. Previously obtained $n\text{-SiO}_2$ were used as a core for these nanoparticles. In order to obtain porous shell around the core solution of ammonia (which acts as a catalyst) and a surface-active complex Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) were mixed. To this mixture TEOS was added. The solution was stirred continuously for 12 h at a constant temperature of 25°C . The mixture was then centrifuged and calcined at 600°C to evaporate the surface-active complex.

For analysis of nanosilica morphology particles high resolution transmission electron microscope (HR-TEM, FEI Tecnai F20 model with energy dispersive X-ray spectrometer EDS) and Scanning Electron Microscope Hitachi SU80020 were used. Specific surface area was measured with adsorption BET method and Quantachrome Instruments analyser was used.

2.2. Composition of cement mortar

Rapid hardening Portland cement CEM I 42,5R conforming to PN-EN 197-1 standard was used, as received. The chemical composition of this cement is shown in Table 1. The fine aggregate was natural sand with grains finer than 2 mm. Six series of specimens containing nanosilica and mesoporous nanosilica particles in the amounts of 1%, 3% and 5% by weight of cement were prepared. Reference samples of mortar without nanosilica addition were also produced. Nanoparticles were added to the mix along with water.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU PORTLANDZKIEGO CEM II 42,5 R (% mas.)

CHEMICAL COMPOSITION OF PORTLAND CEMENT, mass %

Składnik /Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	Strata prażenia Loss on ignition
Zawartość / Content, %	19.5	4.9	2.9	63.3	1.3	2.8	0.1	0.9	0.06	3.5

2.2. Skład badanych zapraw cementowych

Do wykonania zapraw zastosowano cement portlandzki CEM I 42,5R spełniający wymagania PN-EN 197-1, o składzie chemicznym przedstawionym w tablicy 1. Kruszywem był naturalny piasek do zapraw o uziarnieniu 0÷2 mm.

Zaprojektowano 6 różnych zapraw cementowych, które zawierały dodatek nanosfer oraz mezoporowatych nanosfer krzemionkowych w ilościach: 1%, 3% i 5% masy cementu. Wykonano również próbki z zaprawy wzorcowej, bez dodatku nanocząstek. Nanosfery dodawano do mieszanki wraz z wodą zarobową. Przed wprowadzeniem do suchych składników zaprawy nanosfery krzemionkowe poddane zostały 24 godzinnemu procesowi dyspersji przez sonifikację oraz powolne mieszanie w 90% wody zarobowej. Do badań zastosowano wodę wodociągową. Skład zapraw cementowych podano w tablicy 2.

Oznaczono konsystencję wszystkich zapraw metodą stożka rozplywu (wg PN-EN 1015-3), a następnie wykonano z każdej zaprawy 3 próbki w kształcie beleczek o wymiarach 4x4x16 cm, zgodnie z normą PN-EN 196-1. Próbki rozformowano po 24 godzinach i przechowywano w komorze klimatycznej w temperaturze 20°C +/-2°C i ww 100%, przez okres 28 dni. Po 28 dniach dojrzewania zmierzono wytrzymałość próbek na zginanie i ściskanie zgodnie z normą PN-EN 196-1.

3. Omówienie wyników badań

3.1. Charakterystyka nanosfer krzemionkowych

Rysunek 1 przedstawia odpowiednio morfologię próbek n-SiO₂ oraz m-SiO₂. Mają one regularny kształt kulisty, a ponadto m-SiO₂ wykazują wyraźną otoczkę wokół litego rdzenia.

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD ZAPRAW CEMENTOWYCH, kg/m³COMPOSITIONS OF CEMENT MORTARS, kg/m³

Oznaczenie próbki Sample designation	Cement Cement	Woda Water	Piasek Sand	n-SiO ₂	m-SiO ₂	Udział nano-SiO ₂ , % masy cem. NanoSiO ₂ , cement mass %
W	490	279	1519	0	0	0
N1	490	279	1519	4.9	0	1
N2	490	279	1519	14.7	0	3
N3	490	279	1519	24.5	0	5
M1	490	279	1519	0	4.9	1
M2	490	279	1519	0	14.7	3
M3	490	279	1519	0	24.5	5

Before the addition to the dry materials nanosilica were sonicated and stirred at low speed for 24 hours in 90% of the mixing water. Tap water was used in all samples. The composition of cement mortars are shown in Table 2.

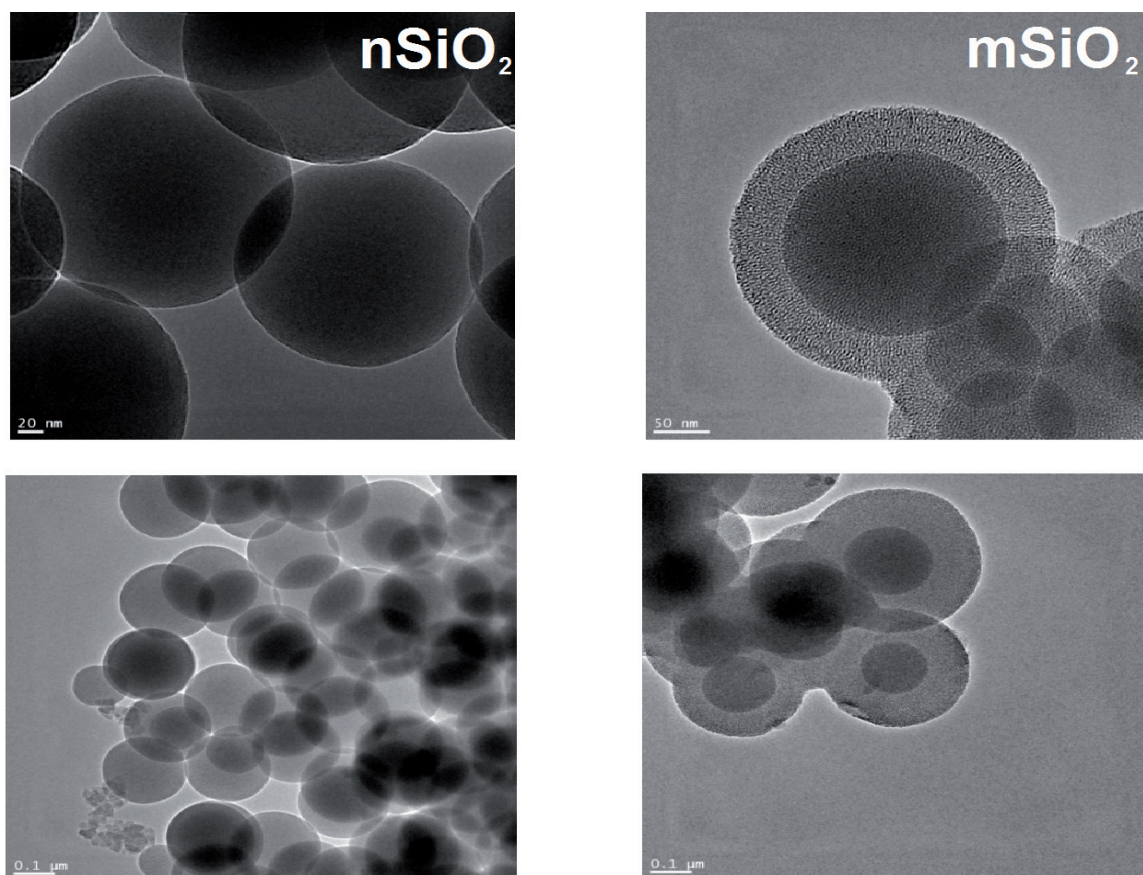
The consistency of fresh pastes were tested according to PN-EN 1015-3 using flow table and afterwards 3 specimens of each series with 40x40x160 mm were produced in accordance with the requirements of PN-EN 196-1. The specimens were demoulded at 24h and then cured for 28 days in water at 20±2°C. After 28 days of curing the compressive and flexural strength of samples were tested in accordance with PN-EN 196-1.

3. Results and discussion

3.1. Characteristics of nanosilica particles

Figure 1 presents the morphology of n-SiO₂ and m-SiO₂. It is noticeable that both modifications have the spherical shape and m-SiO₂ has a clear shell around the solid core.

The detailed analysis of the particles indicate that the diameter of n-SiO₂ was 220 ± 30 nm, and of m-SiO₂ was 350 ± 50 nm. At the same time the determined thickness of the shell was in the range of 50-120 nm. EDS spectrum analysis clearly indicates only the presence of silica and oxygen. Spherical morphology of solid and mesoporous nanoparticles confirmed also SEM images (Fig. 2). Mesoporous nature of the shell was based on the measurement of pore distribution, which was between 1.49 and 2.78 nm (data not shown here). Significant was the difference in the size of the surface area of two types of nanoparticles which was 120 m²/g and 900 m²/g for the n-SiO₂ and m-SiO₂ respectively.



Rys. 1. Morfologia litych nanosfer krzemionkowych (n-SiO₂) oraz mezoporowatych nanosfer krzemionkowych (m-SiO₂) pod elektronowym mikroskopem transmisyjnym

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

Pomiary obrazów mikroskopowych wykazały, że średnica n-SiO₂ wynosiła 220±30 nm, a m-SiO₂ 350±50 nm. Jednocześnie zmierzono grubość otoczki, która mieściła się w przedziale od 50 do 120 nm.

Kulistą budowę litych oraz mezoporowatych nanocząstek uwiadcniają również obrazy pod elektronowym mikroskopem skaningowym (rysunek 2). Mezoporowatą budowę otoczki potwierdzono na podstawie pomiarów rozkładu porów, który mieścił się pomiędzy 1,5 a 2,8 nm. Znacząca również była różnica wielkości powierzchni właściwej obu rodzajów nanocząstek, która wynosiła 120 m²/g oraz 900 m²/g odpowiednio dla n-SiO₂ i m-SiO₂.

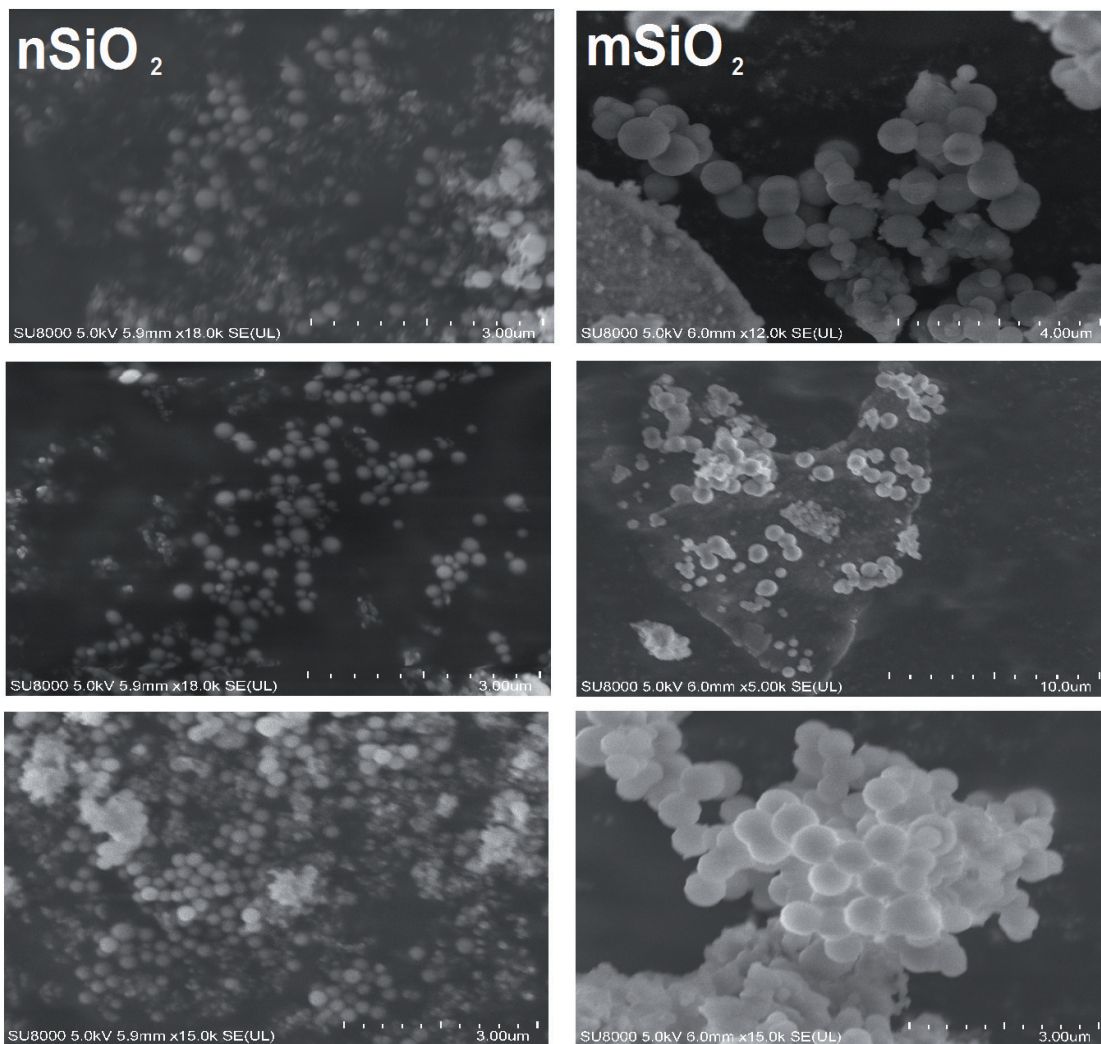
3.2. Consistency of cement mortars

The consistency of cement mortars are shown in Table 3. It was found that samples containing 1% of nanosilica addition have the same consistency as the reference specimen. The change is noticeable at the amount of 3% of the n-SiO₂. The change of consistency in specimens with mesoporous nanosilica was observed already at 3% of the nanoparticles compared with the reference sample but the changes did not affect paste workability. Cement mortar with 5% content of nanoparticles (N3 and M3) have the same consistency despite eight times greater surface area of M3 specimens compared with SiO₂ nanoparticles used in N3 series.

Tablica 4 / Table 4

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ZGINANIE I ŚCISKANIE ZAPRAW CEMENTOWYCH PO 28 DNIACH DOJRZEWANIA
FLEXURAL AND COMPRESSIVE STRENGTH OF SELECTED SAMPLES AFTER 28 DAYS OF CURING

Oznaczenie próbek / Sample designation	W	N1	N2	N3	M1	M2	M3
Wytrzymałość na zginanie, MPa / Flexural strength, MPa	7.3	7.4	7.5	7.2	6.8	7.9	7.5
Porównanie z wytrzymałością zaprawy referencyjnej, % Comparison with strength of control samples, %	100	101	93	103	108	99	103
Wytrzymałość na ściskanie, MPa / Compressive strength, MPa	41.1	38.0	43.3	51.9	40.8	44.9	43.2
Porównanie z wytrzymałością zaprawy referencyjnej, % Comparison with strength of control samples, %	100	92	105	126	99	109	105



Rys. 2. Morfologia litych nanosfer krzemionkowych (n-SiO₂) oraz mesoporowatych nanosfer krzemionkowych (m-SiO₂) pod skaningowym mikroskopem elektronowym

Fig. 2. SEM micrograph of solid silica nanospheres (n-SiO₂) and mesoporous silica nanospheres (m-SiO₂)

3.2. Oznaczenie konsystencji metodą stolika rozplýwu

Wyniki badañ konsystencji zapraw cementowych przedstawiono w tablicy 3. Stwierdzono, że próbki zawierające 1% nanokrzemionki mają identyczną konsystencję jak zaprawa wzorcowa. Zmiana zauważalna jest dopiero przy 3% dodatku n-SiO₂. W przypadku zapraw z dodatkiem nanokrzemionki m-SiO₂ zmiana konsystencji zapraw występuje również gdy zawartość nanocząstek wynosi 3% w stosunku do zaprawy wzorcowej. Zmiany te nie pogorszyły urabialności zapraw. Zaprawy cementowe z dodatkiem 5% nanocząstek (zaprawy N3 i M3) miały tę samą konsystencję pomimo ośmiokrotnie większej powierzchni właściwej w przypadku nanosfer m-SiO₂ (zaprawa M3) w stosunku do nanocząstek n-SiO₂ dodawanych do zaprawy N3. W przypadku zaprawy M3 wystąpiło bardzo nieznaczne pogorszenie urabialności, które można tłumaczyć dużą wodożądnością mezosfer, ze względu na porowatą powierzchnię.

3.3. Wytrzymałość na zginanie

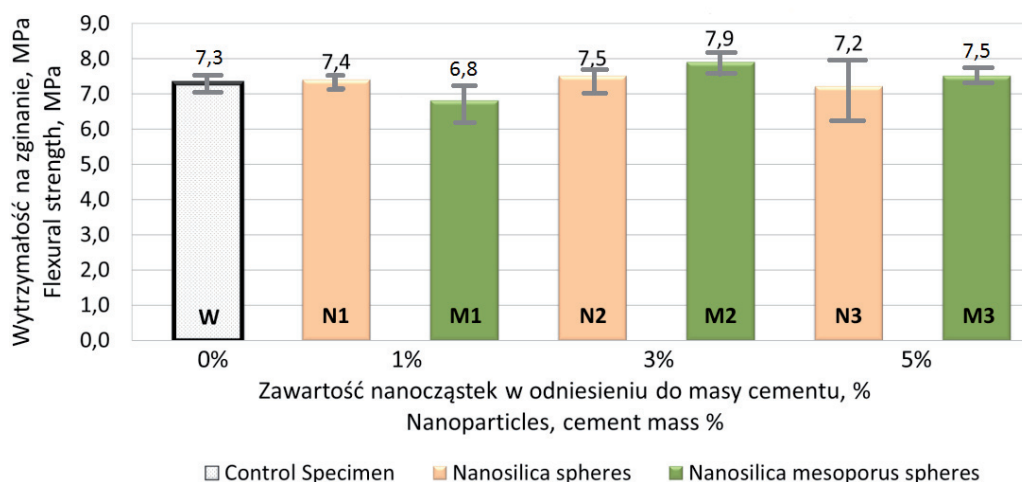
Wytrzymałość na zginanie badanych zapraw zestawiono w tablicy 4. Najwyższą wytrzymałość osiągnęły zaprawy N2 i M3 odpo-

For specimens M3 slight decrease of workability was observed which can be explained by non-uniformly dispersion of the nanoparticles in the mortar.

3.3. Flexural strength

The results of flexural strength test are shown in Table 4 and in Figure 3. According to the results (Fig. 3) the highest flexural strength was found for the N2 and M2 mortar series containing 3% of SiO₂ nanoparticles. In series containing mesoporous nanosilica spheres the samples strength increased by 8.2% while in the series containing nanosilica spheres increased the strength increase was of 2.4% as compared with the strength of reference sample.

1% content of the m-SiO₂ (M1 series) did not affect flexural strength of samples. The highest bedding strength was acquired by the samples containing 3% of nanosilica n-SiO₂ (N2 series). The addition of 3% and 5% of mesoporous nanosilica m-SiO₂ by weight of cement (M2 and M3 series) has a positive impact on the flexural strength of tested mortars, however, the highest recorded strength have attained the samples containing 3% of additive.



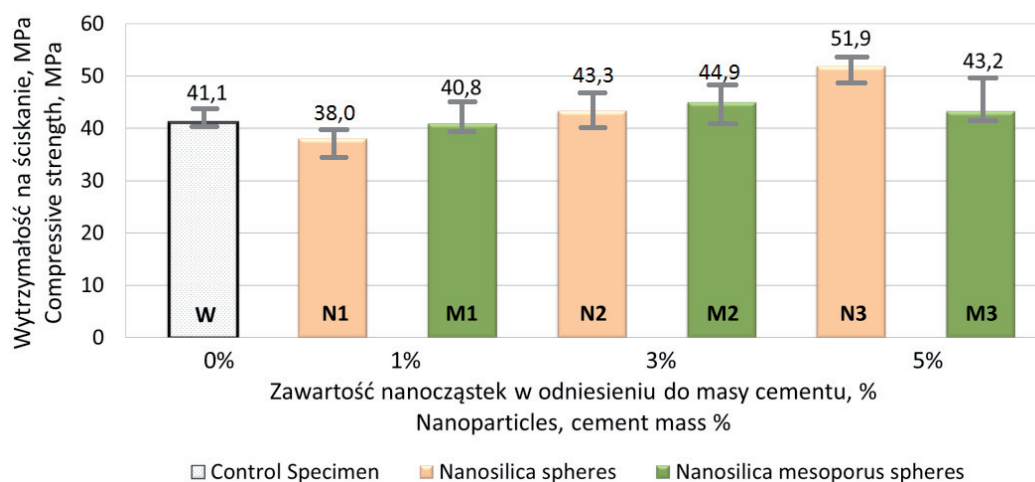
Rys. 3. Wytrzymałość na zginanie zapraw z dodatkiem nanokrzemionki po 28 dniach dojrzewania
 Fig. 3. Flexural strength of the tested mortars with SiO₂ nanoparticle after 28 days of curing

wiednio z dodatkiem 2% n-SiO₂ i 3% m-SiO₂ (rysunek 3). W przypadku dodatku m-SiO₂ wytrzymałość wzrosła o 8,2% natomiast dla n-SiO₂ wzrost wytrzymałości wyniósł 2,4% w stosunku do wytrzymałości zaprawy wzorcowej.

Dodatek 1% m-SiO₂ (zaprawa M1) nie wpłynął na wytrzymałość badanych zapraw. Największą wytrzymałość na zginanie w przypadku nanocząstek n-SiO₂ osiągnęła zaprawa zawierająca 3% tych nanocząstek (zaprawa N2). Natomiast dodatek nanokrzemionki m-SiO₂ w ilości 3 i 5% masy cementu (zaprawy M2 i M3) wpływa także korzystnie na wytrzymałość na zginanie badanych zapraw, jednak przyrost wytrzymałości jest większy w przypadku 3% ich procentowej zawartości.

3.4. Wytrzymałość na ściskanie

Na rysunku 4 przedstawiono analizę wyników badań wytrzymałości na ściskanie zapraw cementowych. Próbkę zawierającą 1% dodatku nie poprawiają wytrzymałości zapraw cementowych. W przypadku dodatku 3% zauważalna jest poprawa wytrzymałości próbek zawierających oba rodzaje krzemionki to jest n-SiO₂ i m-SiO₂. Zaprawy, do których dodano 3% m-SiO₂ osiągnęły najlepszą poprawę wytrzymałości na ściskanie, wynoszącą 9%. Największy przyrost wytrzymałości na ściskanie osiągnęły próbki N3 zawierające 5% n-SiO₂, w przypadku których wytrzymałość ta wzrosła o ponad 26% w stosunku do próbki referencyjnej. Poprawa wytrzymałości wystąpiła także w przypadku zapraw, w których zawartość m-SiO₂ wyniosła 5%, jednak przyrost wytrzymałości w stosunku do wzorca był mniejszy niż próbek z 3% dodatkiem m-SiO₂.



Rys. 4. Wytrzymałość na ściskanie badanych zapraw z domieszką nanokrzemionki po 28 dniach dojrzewania
 Fig. 4. Compressive strength of the tested mortars with SiO₂ nanoparticles after 28 days of curing

3.4. Compressive strength

Figure 4 shows the results of the compressive strength of tested cement mortars. The 1% addition of nanosilica does not improve the mechanical properties of cement mortars. Samples with the addition of 3% n-SiO₂ and m-SiO₂ had noticeably improved strength. The mortars samples containing 3% of m-SiO₂ showed the highest increase of compressive strength, of 9%. The samples N3 containing 5% of n-SiO₂ achieved the best results; their strength increased by 26% compared with a reference sample. An increase in strength was also observed in the series containing 5% of m-SiO₂, but it was lower than for samples with 3% of m-SiO₂.

3.5. Discussion of results

Properties of the cement mortars modified with nanoparticles are dependent on several factors i.e. the number and types of used components, including w/c ratio, the conditions of samples curing the size of nanoparticles used and the method of their adding and mixing with fresh mortar. In this research superplasticizer was not used to show the change in the mechanical properties of mortars, modified only by nanoparticles. At the same time a relatively high

Tablica 3 / Table 3

KONSYSTENCJA ZAPRAW
 CONSISTENCE OF MORTARS

Oznaczenie próbek Sample designation	W	N1	N2	N3	M1	M2	M3
Średnica rozplywu, mm Mean diameter, mm	16	16	15	14	16	14	14

3.5. Dyskusja wyników

Właściwości zapraw cementowych modyfikowanych dodatkiem nanocząstek zależą od szeregu czynników, a mianowicie: ilości i rodzaju zastosowanych składników, współczynnika w/c, warunków dojrzewania próbek, wielkości dodanych nanocząstek oraz metody ich wprowadzania do zaprawy. W przeprowadzonych przez autorów badaniach nie zastosowano domieszki superplastyfikatora aby uwypuklić zmianę właściwości mechanicznych zapraw tylko pod wpływem nanocząstek. Jednocześnie przyjęto dość wysoki współczynnik w/c dla uzyskania dobrej urabialności zapraw ($w/c=0,57$). Ze względu na liczne czynniki wpływające na właściwości mechaniczne nanokompozytów nie została wyznaczona optymalna ilość i metoda dodawania nanokrzemionki (20). Zalecany w literaturze dodatek tych nanocząstek mieści się w przedziale od 0,25% do 10%. W oparciu o przeprowadzone doświadczenia Sobolew i in. (22) stwierdzili poprawę wytrzymałości o 10% gdy dodatek $nSiO_2$ wyniósł 0,25%, przy równoczesnej domieszce superplastyfikatora w ilości 0,1%. Niektórzy autorzy (19) zakładają, że zawartość nanokrzemionki nie powinna przekraczać 5%, ze względu na trudności z jej równomiernym zmieszaniem z zaprawą. W pracy Senfa i in. (19) stwierdzono, że optymalna ilość nanokrzemionki wynosi 3%. Taka zawartość $n-SiO_2$ spowodowała poprawę wszystkich badanych właściwości zapraw o 10%. Zano-towano równocześnie stały wzrost wytrzymałości na ściskanie zapraw zawierających rosnący dodatek $n-SiO_2$. W przypadku maksymalnej zawartości nanokrzemionki równej 5% wyniósł on aż 26%. Także w innych pracach (8, 9, 11) wykazano, że właściwości mechaniczne zapraw ulegały zwiększeniu wraz ze wzrostem zawartości procentowej $n-SiO_2$ wynoszącej 3, 5, 10%. W przypadku znacznej zawartości nanokrzemionki (najczęściej większej od 3%) konieczne jest stosowanie superplastyfikatorów, które ułatwiają lepsze rozmieszczenie nanokrzemionki w matrycy cementowej (2, 7, 15). Optymalna zawartość nanokrzemionki zależna jest także od jej morfologii (22).

Wyniki badań przeprowadzonych przez autorów wykazały, że największą poprawę wytrzymałości na ściskanie osiągnęły zaprawy z 5% dodatkiem $n-SiO_2$, a największy przyrost wytrzymałości na zginanie osiągnęły zaprawy z 3% dodatkiem $m-SiO_2$. Przedstawiona praca jest pierwszym doniesieniem literaturowym na temat wpływu nanokrzemionki z litym rdzeniem i mezoporowatą otoczką ($m-SiO_2$) na właściwości mechaniczne zaprawy cementowej. Wstępna hipoteza podjętych badań zakładała poprawę wytrzymałości próbek zawierających $m-SiO_2$, ze względu na kilkakrotnie większą powierzchnię właściwą tych nanocząstek. Brak przyrostu wytrzymałości zapraw wraz ze wzrostem dodatku $m-SiO_2$ można tłumaczyć zbyt dużą wodożądnością tych nanocząstek i nierównomiernym ich rozmieszczeniem w matrycy cementowej. W oparciu o wyniki publikacji (2, 14) można było oczekiwać, że już niewielki dodatek nanocząstek powinien okazać się bardzo atrakcyjny. Zakładano poprawę wytrzymałości wraz ze wzrostem zawartości procentowej nanocząstek, nawet do zawartości wynoszącej 10% masy cementu w zaprawach. W celu uzyskania korzystnych wyników należy rozwiązać problem związany z aglomeracją

water-cement ratio was used to obtain good workability of the mortar ($w/c = 0.57$). Due to a number of factors that define the mechanical properties of nanocomposites optimal amount of silica nanoparticles content has not been determined (20). Recommended percentage of this additive is in the range of 0.25% to 10%. According to the work (22) 10% improvement of strength for 0.25% of the $n-SiO_2$ and 0.1% superplasticizer addition was noticed. Some authors (19) state that the nanosilica content should not exceed 5% due to the difficulty of particle dispersion. In the paper (19), it was found that 3% is the optimum content of nanosilica. This quantity of $n-SiO_2$ has improved all examined properties of mortars by 10%. There was constant increase in the compressive strength of the mortars with $n-SiO_2$ addition. The maximum content of nanosilica (5%) acquired over 26% of strength increase. Works (8, 9, 11) examining the mechanical properties of $n-SiO_2$ have shown that the strength increases with the increase of quantity added i.e. 3, 5, 10%. In the case of a large content of nanosilica (usually greater than 3%) superplasticizer is required, which allow better distribution of nanosilica in cement matrix (2, 7, 15). Optimal nanosilica content is also dependent on its morphology (22).

The tests of the authors have shown that, the greatest improvement of compressive strength was found for the mortar containing 5% of $n-SiO_2$ and the highest increase of mortars flexural strength had the samples containing 3% of $m-SiO_2$. This paper is the first report which describes the influence of nanosilica with solid core and mesoporous shell ($m-SiO_2$) on the mechanical properties of cement mortars. The initial hypothesis of test has assumed better strength parameters for samples containing $m-SiO_2$ due to the higher surface area of this particles. No increase of strength with an increase in the percentage of mortars containing $m-SiO_2$ can be explained by too high water absorption of $m-SiO_2$ nanospheres and their non-uniform distribution in cement matrix. Based on two papers (2, 14) it can be foreseen that even a small nanoparticles addition should be very advantageous. Improvement in strength with an increase of the percentage of nanoparticles, up to 10% by weight of cement mortar was assumed. In order to achieve all desirable qualities of the samples the problem of agglomeration of the particles and too high water absorption of nanoadditive must be eliminated. It can be assumed that addition of superplasticizer and reduction of w/c ratio can increase performance of the mortars. This will allow to improve distribution of nanomodifier, in cement matrix, even in the case of its high quantity.

4. Conclusions

The results obtained in this study can be summarized as follows:

- 1) Despite the significant difference in specific surface areas of silica nanoparticles ($n-SiO_2$ and $m-SiO_2$), the consistency of tested mortars remained similar as well as to the reference sample. In samples with 5% of nanoparticles addition very slight decrease in workability was observed.
- 2) Nanosilica particles ($n-SiO_2$) and mesoporous nanosilica particles ($m-SiO_2$) addition in an amount of 3% and 5% by

cząstek i zbyt dużą wodozadržnością nanocząstek. Można założyć osiągnięcie lepszej poprawy wytrzymałości stosując superplastyfikator do zaprawy i zmniejszając współczynnik w/c. Superplastyfikator pozwoli na bardziej równomierne rozmieszczenie nanocząstek w zaczynie cementowym, nawet przy ich dużej zawartości.

4. Podsumowanie

Wyniki badań zaprezentowane w pracy można podsumować w następujący sposób:

- 1) Pomimo znacznej różnicy powierzchni właściwej nanocząstek krzemionkowych (n-SiO₂ i m-SiO₂) badane zaprawy zachowały zbliżoną konsystencję, podobną również do zaprawy wzorcowej. W przypadku 5% dodatku nanocząstek zaobserwowano bardzo nieznaczne pogorszenie urabialności zapraw.
- 2) Domieszki nanosfer krzemionkowych (n-SiO₂) i nanosfer krzemionkowych z mezoporowatą otoczką (m-SiO₂) w ilościach 3% i 5% masy powodują wzrost wytrzymałości na ścisnienie i zginanie zapraw cementowych. Stwierdzone różnice w wynikach wytrzymałości mogą być spowodowane niedoskonałym uśrednieniem zawiesiny nanocząstek SiO₂ w wodzie i ich nierównomiernym rozmieszczeniem w zaprawie, szczególnie w przypadku zapraw zawierających 5% nanokrzemionki.

Literatura / References

1. A. Nazari, R. Shadi, Wpływ nanocząstek TiO₂ na właściwości samozagęszczającego się betonu, *Cement Wapno Beton*, **78**, 3, 167 (2011).
2. N. Ali, K. Gholamreza, R. Shadi, K. M. Javad, Wpływ nano-Al₂O₃ na właściwości betonu z granulowanym żużlem wielkopiecowym, *Cement Wapno Beton*, **78**, 6, 311 (2011).
3. A. Nazari, Wspomagane komputerowo prognozowanie fizycznych właściwości betonu o wysokiej wytrzymałości, zawierającego nanocząstki Fe₂O₃, *Cement Wapno Beton*, **79**, 5, 265 (2012).
4. Y. Deng et al., Superparamagnetic High-Magnetization Microspheres with an Fe₃O₄ at SiO₂ Core and Perpendicularly Aligned Mesoporous SiO₂ Shell for Removal of Microcystins. *Journal of American Chemical Society*, **130**, 28-29 (2008).
5. A. N. Givi et al, The effects of lime solution on the properties of SiO₂ nanoparticles binary blended concrete. *Composites: Part B*, **42**, 562–569 (2011).
6. B. J. Jankiewicz i in., Nanostruktury krzemionkowo-metaliczne. Cz.I. Otrzymywanie i modyfikacja nanocząstek krzemionkowych. *Wiadomości Chemiczne*, **11-12**, 913-1097 (2010).
7. T. Ji, Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂. *Cement and Concrete Research*, **35**, 1943–1947 (2005).
8. B.-W. Jo et al, Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. *Construction and Building Materials*, **21**, 1351–1355 (2007).
9. M. Khanzadi, Influence of Nano-Silica Particles on Mechanical Properties and Permeability of Concrete. 2nd International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies. June 28-30, Ancona, Italy, (2010).
10. G. Li: Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂. *Cement and Concrete Research*, **34**, 1043–1049 (2004).
11. H. Li et al., Microstructure of cement mortar with nano-particles. *Composites: Part B*, **35**, 185–189 (2004).
12. H. Li, H. Xiao, J. Ou, A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials. *Cement and Concrete Research*, **34**, 435–438 (2004).

weight of cement result in an increase of compressive strength and flexural strength of mortars. Observed differences in the strength may be caused by imperfect methods of dispersion of nano-SiO₂ particles in water and nonuniform dispersion in cement matrix, especially in the case of higher nanosilica addition, equal 5%.

13. D.F. Lin et al, Improvements of nano-SiO₂ on sludge/fly ash mortar", *Waste Management*, **28**, 1081–1087 (2008).
14. M. Ltifi et al, Experimental study of the effect of addition of nano-silica on the behaviour of cement mortars. *Procedia Engineering*, **10**, 900–905 (2011).
15. S. P. Naika et al, Room temperature synthesis of nanoporous silica spheres and their formation mechanism. *Solid State Communications*, **114**, 437-440 (2007).
16. A. Nazari, S. Riahi, The effects of SiO₂ nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete, *Composites Part B*, **42**, 570-578 (2011).
17. C. Ozyildirim, C. Zegetosky, Laboratory Investigation of Nanomaterials to Improve the Permeability and Strength of Concrete. VTRC, Charlottesville 2010, pp.18.
18. Y.Qing et al, Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and Building Materials*, **21**, 539–545 (2007).
19. G. Quercia, H.J.H. Brouwers, Application of nano-silica (nS) in concrete mixtures 8th fib PhD Symposium in Kgs. Lyngby, Denmark, 1-6 (2010).
20. A. Sadrmomtazi, A. Barzegar, Assessment of the effect of Nano-SiO₂ on physical and mechanical properties of self-compacting concrete containing rice husk ash. 2nd International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies", Ancona, June 28-30, Italy, 1-9 (2010).
21. A. Sadrmomtazi, A. Fasihi, Investigation of mechanical and physical properties of mortars containing silica fume and nano-SiO₂. 3rd International Conference on Concrete & Development. April 27-29, Tehran, Iran, 1153-1161 (2009).
22. L. Senf et al, Mortars with nano-SiO₂ and micro-SiO₂ investigated by experimental design. *Construction and Buildings Materials*, **24**, 1432–1437 (2010).
23. K. Sobolev, M. Ferrada-Gutiérrez M. How nanotechnology can change the concrete world: part 2. *American Ceramic Society Bulletin*, **84**, 11, 16-19 (2005).
24. K. Sobolev, I. Flores and R. Hermosillo, Nanomaterials and Nanotechnology for High-performance Cement Composites. Proceedings of ACI Session on "Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives", November 7, Denver, USA, 91-118 (2006).
25. K. Sobolev et al, Development of nano-SiO₂ based admixtures for high-performance cement-based materials, Progress report, CONACYT, Mexico, 2006.
26. M. Stefanidou, I. Papayianni, Influence of nano-SiO₂ on the Portland cement pastes. *Composites: Part B*, **43**, 2706-2710 (2012).
27. W. H. Suh et al, Nanotechnology, nanotoxicology, and neuroscience. *Prog. Neurobiology*, **87**, 133-170 (2009).
28. T. Yokoi et al, Periodic Arrangement of Silica Nanospheres Assisted by Amino Acids. *Journal of American Chemical Society*, **128** (42), 13664–13665 (2006).
29. I. Zyganitidis, et al, Nanomechanical characterization of cement-based pastes enriched with SiO₂ nanoparticles. *Material Sciences Engineering Part B*, **176**, 1580–1584 (2011).