

Przygotowanie ultra drobnych cząstek krzemionki i ich zastosowanie w celu zwiększenia wytrzymałości zapraw cementowych

Preparation of ultra-fine silica particles and their application for enhanced strength of cement mortar

1. Wprowadzenie

Stosowanie nano-krzemionki w zaprawie cementowej może poprawić hydratację cementu, trwałość i właściwości mechaniczne, o czym donoszą w licznych badaniach (1-4). Hydratacja cementu uległa przyspieszeniu i nastąpił wzrost wytrzymałości na ściskanie zaczynu cementowego. Jest to spowodowane reakcją pucolanową i efektem uszczelnienia. Stwierdzono, że szybkość reakcji pucolanowej zależy od powierzchni właściwej dostępnej w reakcji. Są obecnie różne metody przygotowania nano-krzemionki, na przykład osadzanie z fazy gazowej, metoda zol-żel, strącanie, technika hydrotermalna i inne (5). Pomimo, że metody te cechują się dużymi zaletami jak na przykład kontrola rozmiarów, morfologii i reaktywności powierzchniowej nie są one przystosowane do zastosowania w masowej produkcji. Z tego powodu technika przemiału została uznana za prostą i stosunkowo tanią, a możliwą do zastosowania dla różnej klasy materiałów i łatwą do zwiększenia skali produkcyjnej (6).

Nano-krzemionkę stosuje się w różnych produktach poczynając od kosmetyków aż do budownictwa, lub materiałów budowlanych. Dzięki ultra małym rozmiarom i dużej powierzchni właściwej nano-krzemionka ma duży wpływ na poprawę właściwości cementu i betonu. Beton jest materiałem budowlanym wytwarzanym przez zmieszanie cementu, piasku i odpowiednio dobranego kruszywa z określoną ilością wody. Natomiast zaprawa ma szereg zastosowań jak na przykład tynki na cegle lub inne formy murarstwa. Czasem określane jako cement piaskowy; składa się z ziarnistych materiałów różnych rozmiarów i stosowany jest do pokrywania dużych powierzchni. Całkowite uziarnienie mieszanki określa także właściwości zaprawy. Właściwości świeżej zaprawy (rozpliw i urabialność) są zależne od rozkładu ziarnowego, jednak także właściwości stwardniałej zaprawy a mianowicie wytrzymałość i trwałość zależą od uziarnienia mieszanki i związanego z nią upakowania (7). Jedną z dróg dalszej poprawy upakowania jest zwiększenie zakresu uziarnienia poprzez dodatek cząstek o wielkości mniejszej od 300 nm. Materiały, które trzeba obecnie brać pod uwagę są następujące: wapień i mialka krzemionka, a mianowicie pył krzemionkowy i nano-krzemionka (8). Dodatek

1. Introduction

Using of nanosilica (NS) as a replacement in cement mortar could improve cement hydration, durability and mechanical properties as reported by several studies (1–4). The hydration of cement had been accelerated and an increase in compressive strength of cement pastes was achieved. This is due to the filling effect and pozzolanic reaction activation. It was concluded that the rate of pozzolanic reaction depends on the specific surface area available for reaction. Nowadays, there are various methods for the preparation of nanosilica such as chemical vapor deposition, sol-gel processing, precipitation method, hydrothermal techniques etc. (5). Although these methods are characterized by great advantages such as control size, morphology and surface reactivity they are not suitable for large scale production. For this reason the high energy milling technique has been considered being simple, relatively inexpensive to produce, applicable to any class of materials and can be easily scaled up to large quantities (6).

Nanosilica is used in variety products ranging from cosmetic to construction and building materials. Due to their ultrafine size and large surface area nanosilica has great potential in improving cement and concrete properties. Concrete is a building material produced by mixing of cement, sand and a selection of aggregates, with a specified amount of water. The mortar can be used for a number of applications, such as plastering over bricks or other forms of masonry. Sometimes referred to as sand cement, it is composed of granular materials of different sizes and the size range of the composed solid mix covers wide intervals. The overall grading of the mix determines the mix properties of the mortar. The properties in fresh state (flow properties and workability) are for instance governed by the particle size distribution (PSD), but also the properties of the mortar in hardened state, such as strength and durability, are affected by the mix grading and resulting particle packing (7). One way to further improve the packing is to increase the solid size range, e.g. by including particles with sizes below 300 nm. Possible materials which are currently available are limestone and silica fines likes silica flavor (Sf), silica fume (SF) and nano-silica (nS) (8). The addition of very fine pozzolanic materials to

materiałów pucolanowych o bardzo dużym rozdrobnieniu do zaczynu cementowego powoduje powstawanie bardzo drobnych produktów hydratacji, a te z kolei zmniejszają wymiary porów. Mikro lub nano cząstki pucolanowe są dodawane jako aktywne podstawniki cementu portlandzkiego, a w związku z ich reakcją z wodorotlenkiem wapnia z utworzeniem fazy C-S-H poprawiają fizyczne właściwości betonu (9-12).

W tej pracy przeprowadzono próbę wytwarzania ultra drobnej krzemionki w wyniku obróbki drobnego piasku do ultra drobnych cząstek przez mielenie w młynie kulowym. Ta ultra drobna krzemionka jest przeznaczona jako wzmacniająca wypełniacz w zaprawach i betonach.

2. Doświadczenia

Naturalny drobny piasek pochodził z wydmy utworzonych przez wiatr w południowej dolinie Egiptu (rysunek 1). Ten piasek mielono w młynku planetarnym (model PM 100), przez dwie godziny. Warunki mielenia były następujące: napełnienie młyna 75%, a mielniki stalowe miały wymiary 10 mm; prędkość obrotowa młynka wynosiła 350 obrotów na minutę. Po zmieleniu produkt ogrzewano przez 2 godziny w 800°C w celu aktywacji termicznej. Po tym procesie mielono materiał powtórnie przez 30 minut stosując mielniki w formie kulek o średnicy 3 mm.

3. Wyniki i ich omówienie

Krzywą ziarnową zmielonego piasku oznaczono za pomocą analizatora laserowego (rysunek 2) 50% cząstek zmielonego piasku miało średnicę mniejszą od 200 nm, a wszystkie miały rozmiary mniejsze od 1 μm .

Na rysunku 3 pokazano rentgenogram zmielonego piasku, a jego morfologię, w porównaniu z wyjściowym materiałem, pod elektronowym transmisyjnym i skaningowym mikroskopem przedstawiono na rysunku 4. Wymiary ziarn piasku po obróbce były w zakresie 200-400 nm.



Rys. 1. Wydma piaskowa

Fig. 1. Sand dune

cement paste leads to the formation of very fine hydration products which in turn, lead to a refinement of pores. Micro or nano pozzolanic particles are incorporated as active substitutions of ordinary Portland cement (OPC) due to their reactivity with lime leading to the formation of C-S-H phase with improvement of physical and mechanical properties of concrete (9-12).

In this study an attempt has been done for the production of ultrafine silica (UFS) by transforming the fine micro sized sand into ultrafine particles by using the high energy planetary ball mill. The UFS is focused to be effectively used as reinforcing filler in mortar and concrete matrices.

2. Experimental

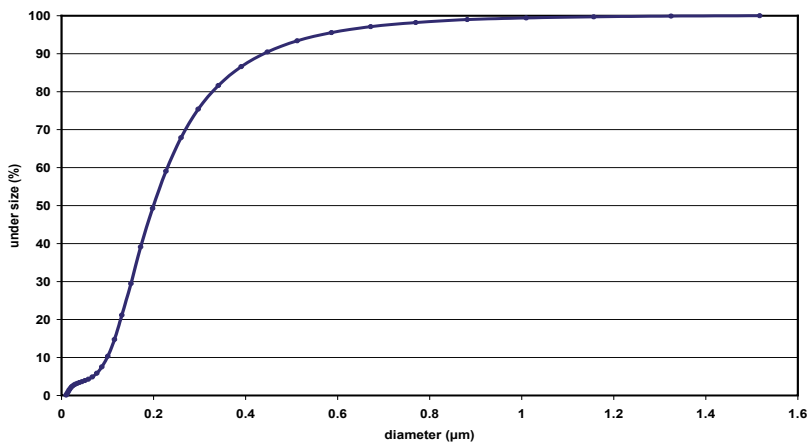
Natural fine sand was collected from sand dunes created by the wind in south valley-Egypt (Fig. 1). The natural fine sand was milled with high power planetary ball mill (model PM 100). The total duration of milling was 2 hours. The following milling conditions were maintained: the input quantity of sand represents 75% of the grinding jar size 250ml, and balls were of stainless steel, the ball diameter was 10 mm, the rotation speed of the planet carrier was 350 rev/min. After the grinding process the output material was heated for 2 hours at 800°C, for thermal activation. After thermal activation the material followed again by 30 minutes milling without any type of grinding media with smaller stainless steel balls of 3 mm diameter.

3. Results and discussion

The reduction in particle size of fine sand was investigated by using laser beam diffraction particle size analyzer. Fig. 2 shows the particle size distribution PSD graph of the ground sand. It can be noticed that about 50% of the ground particles has a diameter of less than 200 nm, while the diameter of all the particles are less than 1 μm .

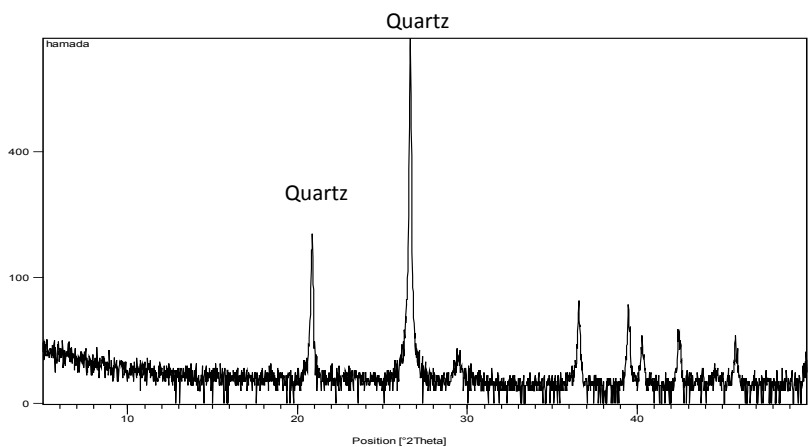
The XRD diffraction studies were carried out with the help of nickel-filtered Cu-K α radiation at 40kV and 40 mA Philips PW3050/60 diffractometer, using provided with a proportional counter. The XRD diffraction pattern of the ground sand is given in the Fig. 3. On the XRD diffraction pattern, apart from typical α -quartz peaks, notary content of amorphous material can be found. The morphology and size of the produced UFS, as compared with the starting material, were investigated by FEI – INSPECT SEM and Transmission electron microscope JEOL JEM-1011 as shown in Fig. 4. The grain size of such sand was in the range of 200 – 400 nm.

Fig. 4a shows the SEM micrograph of the starting fine sand as collected from sand dunes. As it is seen the particles show a relatively large homogeneity in grain size, with average diameter of 200 μm . SEM micrograph of the ground sand particles is shown in Fig. 4b. The SEM micrograph confirms the ultrafine morphology of ground sand particles. Agglomerated spheres can be detected which may be due to the opposite charges on surface particles caused by random crushing of sand grains during grinding in ball mill.



Rys. 2. Krzywa ziarnowa

Fig. 2. Particle size distribution of the prepared UFS

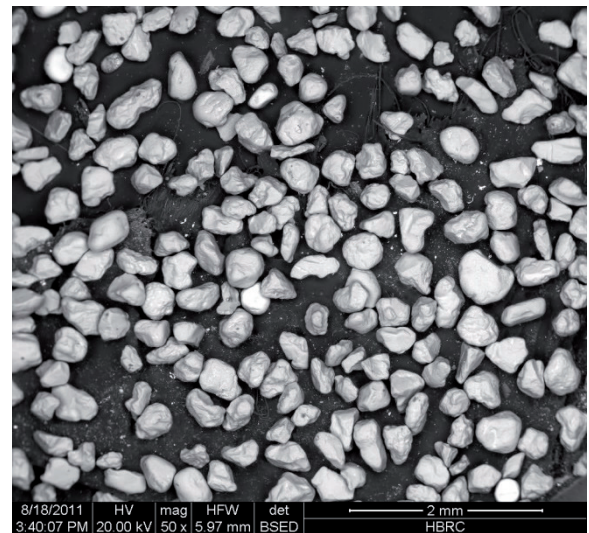


Rys. 3. Rentgenogram zmielonego kwarcu

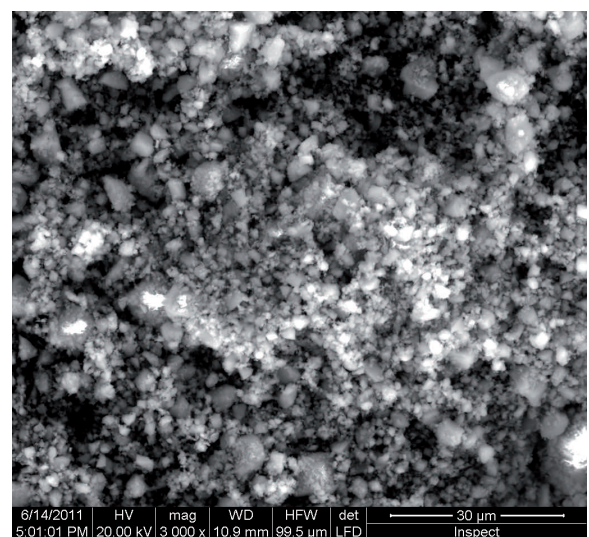
Fig. 3. The XRD of the ball milled sand

Na rysunku 4a pokazano wyjściową próbkę drobno-ziarnistego piasku z wydym pod elektronowym mikroskopem skaningowym. Obraz ten potwierdza jednorodność jego uziarnienia, o średnich rozmiarach wynoszących około 200 μm . Obraz zmielonego piasku (4b) pod elektronowym mikroskopem skaningowym wskazuje na jego bardzo drobne uziarnienie, co powoduje powstawanie konglomeratów w związku z różnymi ładunkami powierzchniowymi cząstek utworzonymi w trakcie mielenia. Pod transmisyjnym mikroskopem elektronowym (4c) pokazano rozmiary, pokrój nano-wymiarów cząstek piasku po zmieleniu. Ten ostatni pokazuje możliwość rozdrobnienia piasku w wyniku mielenia do wymiarów bliskich nano cząstkom. Te cząstki mają kształt kulisty i średnicę około 200 nm.

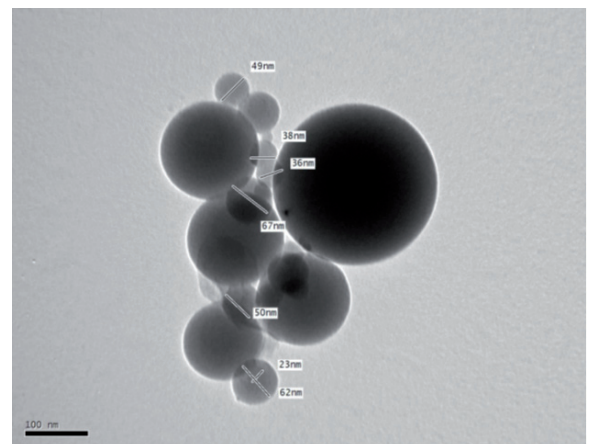
Doświadczenia miały pokazać korzystny wpływ ultra-drobnych cząstek krzemionki na właściwości materiałów cementowych. W tym celu zastępowano cement portlandzki ultra-drobnym piaskiem w ilości 3, 5, 7 i 9%. Następnie mieszano te dwa składniki na sucho i przygotowywano zaprawę o normalnej konsystencji. Wypełniano nią formy walcowe o średnicy 50 i wysokości 100 mm oraz oznaczano wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu.



a)



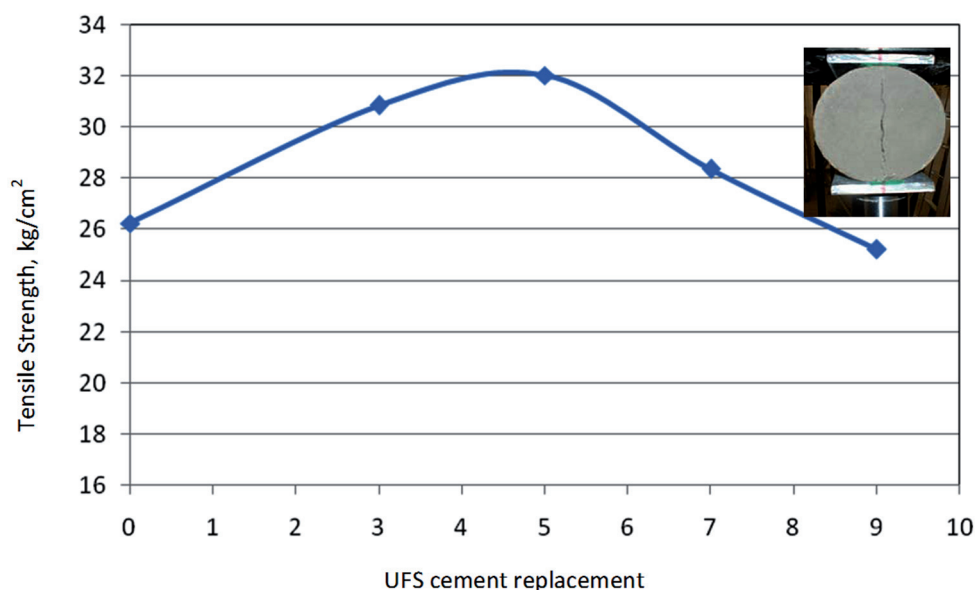
b)



c)

Rys. 4. Zmielony piasek pod transmisyjnym (c) i skaningowym (b) mikroskopem elektronowym. Wyjściowa próbka piasku (a)

Fig. 4. SEM and TEM micrographs of the starting and ground particles, (a): SEM micrograph of the starting material, (b): SEM micrograph of agglomerates of ground sand (c): TEM micrograph of dispersed particles of ground sand



Rys. 5. Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu po 7 dniach twardnienia zaprawy w funkcji zawartości ultra-drobnego piasku

Fig. 5. Tensile by bending after 7 days of mortar hardening strength

Wyniki oznaczeń wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu zaprawy cementowej po 7 dniach pokazano na rysunku 5. Wytrzymałość ta wzrasta ze wzrostem dodatku ultra-drobnego piasku i osiąga największy poziom przy około 5%. Ten wzrost wynosi około 22%. Przyczyną wzrostu wytrzymałości zaprawy, w której 5% cementu zastąpiono piaskiem jest jego bardzo duże rozdrobnienie i duża powierzchnia właściwa. Ta mikro krzemionka jest około 100 razy drobniejsza niż cement (13). Mikrokrzemionka wypełnia pory w częściowo zhydratyzowanym zaczynie cementowym zwiększając jego gęstość (14). Mikrokrzemionka może przyspieszyć hydratację cementu odgrywając rolę heterozarodków w powstawaniu żelu C-S-H. Odgrywa także rolę mikro-wypełniacza zwiększając gęstość matrycy cementowej. Natomiast w przypadku większego dodatku nierównomierne jej rozmieszczenie powoduje powstawanie słabych obszarów (15).

Na rysunkach 6 i 7 pokazano mikrostrukturę matrycy cementowej bez i z dodatkiem mikro krzemionki po 7 dniach twardnienia w normalnej temperaturze. Próbki pobrano w środkowej części próbek zaprawy.

Mikrostruktura matrycy cementowej bez dodatku mikrokrzemionki zawierała cząstki niezhydratyzowanego cementu oraz pustki i pory (rysunek 6), a także luki pomiędzy tą matryca i ziarnem piasku. Powoduje to zmniejszenie wytrzymałości zaprawy.

Zastąpienie 5% cementu portlandzkiego mikrokrzemionką ma wpływ na hydratację, zmieniając mikrostrukturę stwardniałej zaprawy. Mikrostruktura ta jest bardziej zwarta i ma mniej pustek. Okazało się także, że dodatek mikrokrzemionki ma także korzystny wpływ, bowiem powoduje zagęszczenie strefy przejściowej matrycy z ziarnami piasku co poprawia właściwości mechaniczne zaprawy (16).

Na rysunku 7b pokazano mikrostrukturę zaprawy zawierającej 9% mikrokrzemionki, która miała mniejszą wytrzymałość. Ta próbka

The size, shape and structure of the produced nanoparticles of ultrafine silica are shown on TEM micrograph (Fig. 4c). The TEM micrograph shows the possibility of sand grains reduction to the particle sizes of nano level due to the ball milling process. Thus nanostructured material is expected to be partially present in the ball milled sand. The ultrafine silica particles have spherical shapes with average diameter of 200 nm.

The goal of our experiments was to study the advantageous role of the prepared UFS in cementitious materials. For this purpose UFS were added to binder replacing cement in mortar at different ratios 3, 5, 7 and 9%. The PC and UFS were mixed for 5 min to assure uniform distribution. Then the paste was prepared by slow mixing for 3 min with water, in the quantity corresponding to the standard consistency. The paste was cast in cylindrical moulds with 5 cm inside diameter and 10 cm height for tensile by bending strength test.

Fig. 5 shows the change of the tensile by bending strength of cement mortar as a function of cement replacement ratio by UFS after 7 days of curing.

The mortar tensile by bending strength increases with UFS share and a maximum value was reached at about 5%. This represents an increase of nearly about 22%. The reasons for early strength increase of modified cement mortar up to 5% cement replacement by UFS may be due to its ultra fineness and its high specific surface area. The micro-silica is finer about 100 times than cement (13). Micro silica can fill the remaining voids in the partially hydrated cement paste, increasing its final density (14). UFS can give the accelerating effect on cement hydration due to acting as nucleation sites for the precipitation of CSH gel. Furthermore the UFS plays the role of physical filler and result in densification of cement matrix which will increase the paste mechanical strength. Higher addition of UFS over 5% causes the tensile strength decrease which can be due to the non uniform dispersion of UFS particles that causes weak zones (15).

zawierała znacznie więcej pustek w porównaniu z mikrostrukturą zaprawy z 5% dodatkiem mikro krzemionki (rysunek 7a).

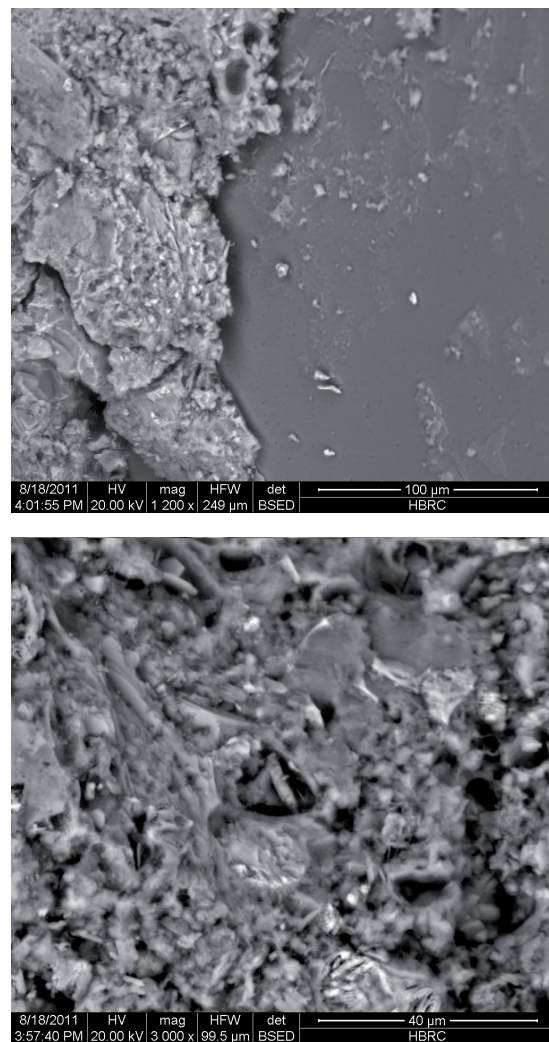
4. Wnioski

Główne wnioski, wynikające z przeprowadzonych doświadczeń są następujące:

- Przemiał w młynku planetarnym umożliwia uzyskanie mikrokrzemionki.
- Średni rozmiar cząstek został zmniejszony z 200 μm do 200 nm.
- Pokrój mikro krzemionki po przemiale jest kulisty, co zostało potwierdzone pod transmisyjnym mikroskopem elektronowym.
- Zastąpienie cementu przez mikrokrzemionkę ma korzystny wpływ na wytrzymałość na rozciąganie zapraw przy czym największy wzrost stwierdzono w przypadku 5% dodatku. Wynosi on 22% po 7 dniach.
- Dodatek mikrokrzemionki modyfikuje zaprawę strefy przejściowej i powoduje powstawanie mikrostruktury matrycy cementowej o większej gęstości i jednorodności.
- Mikrokrzemionka może być stosowana jako wypełniacz wzmacniający matrycę cementową.

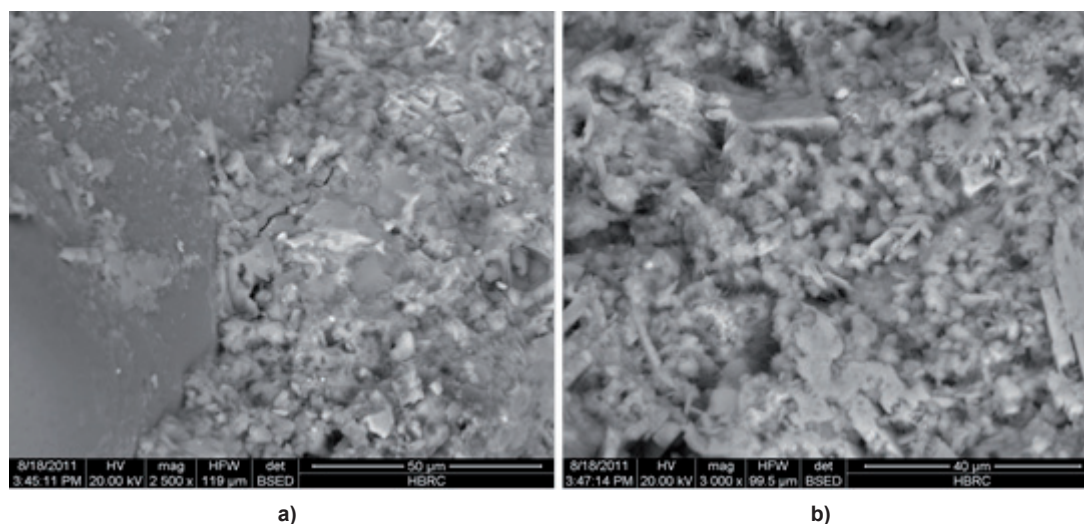
Podziękowanie

Autorzy wyrażają wdzięczność egipskiemu Housing and Building National Research Center za finansowe poparcie tych badań.



Rys. 6. Mikrostruktura zaczynu cementowego

Fig. 6. SEM micrographs of cement paste samples



Rys. 7. Mikrostruktura próbek z 5% (a) i 9% (b) dodatkiem mikrokrzemionki

Fig. 7. SEM micrographs of UFS/cement mortar samples, a) Mortar containing 5% of UFS, b) Mortar with 9% of UFS addition

Literatura / References

1. S. S. Shebl, L. Allie, M. S. Morsy, and H. A. Aglan, "Mechanical behaviour of activated nano silicate filled cement binders", *J. Mat. Scien.*, **44**, 1600–1606 (2009).
2. Ye Qing, Zhang Zenan, Kong Deyu, Chen Rongshen, "Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume", *Constr. Build. Mat.*, **21**, 3, 539-545 (2007).
3. Byung-Wan Jo, Chang-Hyun Kim, Ghi-ho Tae, Jong-Bin Park, "Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles", *Constr. Build. Mat.*, **21**, 6, 1351-1355 (2007).
4. Gengying Li, "Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂", *Cem. Concr. Res.*, **34**, 6, 1043-1049 (2004).
5. A. S. Edelstein, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, ed. by K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilshner, E. J. Kramer, S. Mahajan, P. Veyssiere, p. 5916, Elsevier Science and Technology, 2006.
6. C. C. Koch, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **5**, 91 (2003).
7. G. Hüsken and H. J. H. Brouwers, "A new mix design concept for earth-moist concrete: A theoretical and experimental study", *Cem. Concr. Res.*, **38**, 1246– 1259 (2008).
8. A. Dunster, "Silica fume in concrete", Information paper No IP 5/09, IHS BRE Press, Garston, U.K. 2009.
9. S. S. Shebl, Ibrahim S. Khalil, and H. Shoukry, "Using of Micro-Silica for Strength Improvement of Fiber Reinforced Cementitious Surface Compounds", *ISRN Materials Science*, Vol. 2013, Article ID 173587, 7 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/173587>, 2013.
10. S. S. Shebl, H. S. Seddeq, and H. A. Aglan, "Effect of Micro-Silica Loading on the Mechanical and Acoustic Properties of Cement Pastes", *Constr. Build. Mat.*, **25**, 3903–3908 (2011).
11. H. A. Aglan, S. S. Shebl, M. A. Morsy, M. Calhoun, H. Harding, and M. Ahmed, "Strength and toughness improvement of cement binders using expandable thermoplastic microspheres", *J. Constr. Build. Mat.*, **23**, 2856–2861 (2009).
12. M. S. Morsy, H. A. Aglan, "Development and characterization of nano-structured–perlite–cementitious surface compounds", *J. Mat. Scien.*, **42**, 10188-10195 (2007).
13. A. Dunster, "Silica fume in concrete", Information paper No IP 5/09, IHS BRE Press, Garston, U.K. 2009.
14. S. Sakka, H. Kosuko, "Handbook of sol-gel science and technology, Volume I: Solgel Processing", pp. 9-10, Kluwer Academic Publisher, New York, USA 2000.
15. W. T. Kuo, K. L. Lin, W. C. Chang, H. L. Luo, Effects of Nano-Materials on Properties of Waterworks Sludge Ash Cement Paste. *Journal of Indian Engineering Chemistry*, **12**, 5, 702-709 (2006).
16. K. Liao, P. Chang Y. Peng, and C. Yang, "A study on Characteristics of Interfacial Transition Zone in Concrete" *Cem. Concr. Res.* **34**, 977 (2004).

Figs 6 and 7 show the SEM micrographs of both plain and UFS containing cement paste respectively. The curing period was 7 days at room temperature. The test samples for microstructures were obtained from the central part of paste specimens.

The microstructure of the control cement mortar showed unhydrated cement particles with some voids and pores (Fig. 6). Additionally there is a micro gap between the cement matrix and sand grain which result in a reduction of mechanical strength of cement mortar.

Replacement of Portland cement by 5% UFS particles was found to influence hydration behavior and led to differences in the microstructure of the hardened mortars. The microstructure of the hardened cement mortar containing UFS appeared quite dense and compact with less voids. Furthermore, it can be predicted that the strengthening effect of UFS-particles would be further enhanced in mortar because the UFS-particles improve not only the microstructure of cement matrix but also the interfacial transition zone between cement matrix and sand, which will enhance the mechanical performance of UFS-cement mortar (16).

Fig. 7b shows the microstructure of mortar containing 9% of UFS, which had lower strength. This samples contained much more voids in comparison with the mortars having 5% of UFS (Fig. 7a).

4. Conclusions

The main conclusions that were drawn from the current study can be summarized as follow:

- The high energy planetary ball milling technique is a useful tool in reduction of the size of SiO₂ particles.
- The average particles size has been reduced from 200 μm to 200 nm.
- The morphology of the ultrafine silica produced by grinding in ball mill is spherical which is evident from TEM image.
- The replacement of cement by the ultrafine silica UFS, can be considered as helpful in enhancing the tensile strength of cement mortar with an optimum replacement of about 5%.
- The increase in tensile strength of cement mortar with about 5% of UFS addition reached about 22% after 7 days of curing.
- The UFS modifies the interfacial transition zone in cement mortar and provides a denser and more homogeneous microstructure of cement matrix.
- The UFS may be effectively used as reinforcing filler in cement and concrete matrices.

Acknowledgement

The authors are grateful to Housing and Building National Research Center (HBRC), Egypt for providing financial support to our research program.