

dr hab. inż. Elżbieta Horszczaruk¹, prof. dr hab. Ewa Mijowska², mgr inż. Krzysztof Cendrowski², 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 nowej metody dodawania nanosfer krzemionkowych na właściwości mechaniczne zapraw cementowych

Influence of the new method of nanosilica addition on the mechanical properties of cement mortars

1. Wprowadzenie

Równomierna dyspersja nanocząstek w matrycy cementowej jest kluczowym problemem w stosowaniu nanomateriałów w kompozytach cementowych. Trudności z tym związane są spowodowane dużą wodożądnością nanocząstek, która jest efektem ich ogromnej powierzchni właściwej. Udoskonalenie metody stosowania nanocząstek krzemionki może przyczynić się do znacznej poprawy właściwości kompozytów cementowych.

Nanokrzemionka wykazuje bardzo interesujące właściwości, wpływające z kolei na poprawę właściwości fizycznych betonów i zapraw cementowych. Za jedno z pierwszych badań w tej dziedzinie uznaje się wyniki otrzymane przez Hui Li (10-11). Badania prowadzone między innymi przez Li i Xiao Ou (2-4, 9, 10, 11, 13, 14) oraz Horszczaruk i in. (5) wykazały, że nanokrzemionka ma znaczny wpływ na wzrost właściwości mechanicznych zapraw cementowych, a przede wszystkim na wytrzymałość na ściskanie i zginanie. Zhang i in. (28) stwierdzili poprawę wczesnej wytrzymałości kompozytów cementowych zawierających nanokrzemionkę, co wyjaśniali zwiększeniem stopnia hydratacji cementu i przyspieszeniem reakcji pucolanowej. Potwierdzają to badania wykonane przez Vera-Agullo (26), w których stwierdzono metodą termogravimetryczną większą zawartość żelu C-S-H i mniej portlandytu w próbkach z dodatkiem nanokrzemionki w porównaniu z zaczynem cementowym bez nanokrzemionki. Singh i in. (22) analizując wyniki wielu dotychczasowych prac stwierdzili, że nanokrzemionka zwiększa zawartość żelu C-S-H i wpływa na poprawę wytrzymałości kompozytów cementowych, poprzez zmniejszenie rozmiarów porów i przyspieszenie hydratacji. Wpływa ona również na poprawę trwałości kompozytów cementowych, poprzez zmniejszenie wymywania wodorotlenku wapnia z matrycy cementowej.

Ze względu na właściwości nanokrzemionki proponuje się także jej dodatek do cementów z popiołem lotnym w celu poprawy niekorzystnych efektów działania popiołu lotnego, a mianowicie małą wytrzymałość wczesną, opóźnienie procesu hydratacji czy

1. Introduction

Uniform dispersion of nanoparticles in cement matrix is a key issue in applying nanopowders in cement composites. It is caused by the high water demand of nanoparticles, which is the result of their high specific surface area. Improving the method of the nanosilica addition to concrete may contribute to significant improvements in the properties of cement composites.

Nanosilica exhibits a very interesting properties which affect the physical properties of concretes and cement mortars. Regarded as one of the first studies in this area are the results obtained by Hui Li et al. (10-11). Research conducted among others by Li, Xiao Ou (2-4, 9, 10-11, 13-14) and Horszczaruk et al. (5) have shown that nanosilica has a significant impact on the increase of mechanical properties such as compressive and flexural strength of cement mortars.

Zhang et al. (28) reported an early strength improvement of cement composites by nanosilica addition, which was explained by the increase in the cement hydration level and acceleration of the pozzolanic reaction. These results were confirmed by Vera-Agullo (26) which, using the thermogravimetric analysis, has shown that in the samples with nanosilica addition the content of C-S-H and portlandite was higher and lower respectively than in the cement paste without this nanoparticles.

In a comprehensive review of nanosilica cement based composites Singh et al. (22) stated that the nanosilica effectively improves their properties by refining pore structure and accelerating the hydration rate. Furthermore, it increases the concrete durability reducing the calcium hydroxide leaching.

Due to its characteristics the nanosilica application is also proposed in fly ash cements to overcome the unfavourable side effects of fly ash which are low early strength, the delay of hydration process and slow strength development (8).

wolny przyrost wytrzymałości (8). Perspektywicznie zastosowanie nanokrzemionki ($nSiO_2$) w betonach wysokowartościowych oraz samozagęszczających się wydaje się o wiele bardziej efektywne niż zastosowanie popularnego pyłu krzemionkowego. Ponadto dość liczne badania wpływu $nSiO_2$ na właściwości betonów i zapraw wykazały, że nanocząstki krzemionki poprawiają szczelność zapraw w środowisku wodnym, a także zmniejszają skurcz (3, 7, 16, 17). Jednak ostatnie badania Yanga (27) poddają w wątpliwość zmniejszenie skurczu kompozytów cementowych pod wpływem $nSiO_2$.

Pomimo, że nanokrzemionka staje się produktem popularnym i stosowanym na rynku budowlanym, na przykład w formie zawiesin, nadal musi sprostać kilku wyzwaniom, aby stać się produktem stosowanym na szeroką skalę do produkcji betonów i zapraw. Zróżnicowany poziom proponowanego dodatku w przedziale 1 - 5%, a nawet do 10%, powoduje problem z zapewnieniem prawidłowej dyspersji cząstek w zaczynie cementowym (2, 4, 13, 17, 18, 20, 21).

Badania Senffa i in. (18) oraz Yanga (27) potwierdziły, że duże ilości nanocząstek, niedokładnie zdyspergowanych w wodzie, mogą przyczynić się do powstawania słabych stref w betonie. Prace Li i in. (10, 11) wykazują, że niewielka zawartość słabo zdyspergowanej nanokrzemionki może nie wpłynąć na poprawę wytrzymałości. Sporym zagrożeniem jest także problem urabialności mieszanek betonowych będący wynikiem dużej wodożądności nanokrzemionki (bardzo duża powierzchnia właściwa), co powoduje zmniejszenie płynności i utrudnienia w osiągnięciu przez mieszankę żądanej urabialności (8, 26). W celu zwiększenia płynności mieszanki stosuje się superplastyfikatory, które zapewniają zdyspergowanie agregatów ziaren cementowych i poprawę konsystencji mieszanek betonowych (6, 16, 23, 25).

Opracowano różne metody dodawania nanocząstek do cementu i zaczynu cementowego. Pierwszą i najbardziej popularną metodą jest intensywne mieszanie zawiesiny nanocząstek i wody, często z dodatkiem superplastyfikatora, przez jedną do pięciu minut, a następnie dodanie tej zawiesiny do suchych składników zaprawy lub betonu (1, 4, 6, 10, 12, 13, 24, 28). Kolejna metoda polega na dodawaniu nanokrzemionki do cementu w formie zawiesiny w acetonie, a następnie wysuszenie mieszaniny w $50^\circ C$ (9). Nanokrzemionkę można także mieszać z wodą zarobową i razem z nią dodawać do składników betonu, a nawet dodawać bezpośrednio do tych składników w formie proszku (5, 15). Z badań Zhanga (28) wynika, że forma dodawania nanokrzemionki nie ma dużego wpływu na zmiany właściwości kompozytów cementowych. Jednak w celu uniknięcia powstawania konglomeratów zalecaną metodą jest stosowanie zawiesiny lub mieszanie z wodą zarobową.

Celem prezentowanej pracy było zbadanie przydatności nowej metody dodawania nanosfer krzemionki na wytrzymałość zapraw cementowych. Uzyskane wyniki porównano z zaprawami referencyjnych, bez dodatku nanosfer.

Prospectively, the use of silica nanoparticles ($nSiO_2$) in high performance and self-compacting concretes seems to be much more effective than the use of the conventional silica fume.

Moreover, the research of the influence of $nSiO_2$ on concrete and mortar properties has shown that silica nanoparticles improve the concrete tightness in water and reduce the shrinkage (3, 7, 16, 17), although recent studies (27) discuss the impact of $nSiO_2$ on cement composites shrinkage reduction.

Despite of the fact that nanosilica application had become popular and used in the construction market, for example as suspensions, it still must overcome a number of challenges in order to become a product used on a large scale in the production of concretes and mortars. The proposed variable amount of its addition in the range of 1 - 5% and even up to 10%, results in the problem of proper dispersion of the particles in the cement paste (2, 4, 13, 17, 18, 20, 21).

The studies of Senff et al. (18) and Yang (27) have confirmed that a large number of nanoparticles non-uniformly dispersed in water may contribute to the formation of the so-called "weak zones" in concrete. Studies Li et al. (10, 11) have shown that the low content of insufficiently dispersed nanosilica may have no improving effect on the strength. Another considerable threat is the problem of workability of concrete mixtures caused by the high water demand of silica nanoparticles (an effect of a high specific surface area), which results in the reduction of fluidity and difficulties in achieving a desired mixture workability (8, 26). The proposed method to overcome these obstacles is the use of superplasticizers, which assure the uniform dispersion of cement conglomerates and improvement of concrete mixtures consistency (6, 16, 23, 25).

There are already different methods of adding nanoparticles to cement and cement paste. The first and most common method is to mix a suspension of nanoparticles with water, frequently with a superplasticizer, for 1 to 5 minutes at high speed and then adding this suspension to the dry components of mortar or concrete (1, 4, 6, 10, 12, 13, 24, 28).

Another method is the adding of nanosilica to cement as a suspension in acetone and then drying a mixture (9). Furthermore, nanosilica can be also added to mixing water and together with it add to the concrete ingredients, or even add directly to the dry ingredients as a powder (5, 15). From the Zhang's (28) research it is evident that the addition method of nanosilica (dry powder or suspension) does not significantly affect the properties of tested cement composites. However, due to the possibility of conglomerates formation it is recommended to add nanosilica as suspension or in mixing water.

The aim of the presented study was to investigate the influence of the new method of nanosilica addition on the strength of cement mortars. The obtained results were compared with reference mortars without the addition of silica nanospheres.

2. Materiały i metody badań

2.1. Synteza nanosfer krzemionkowych

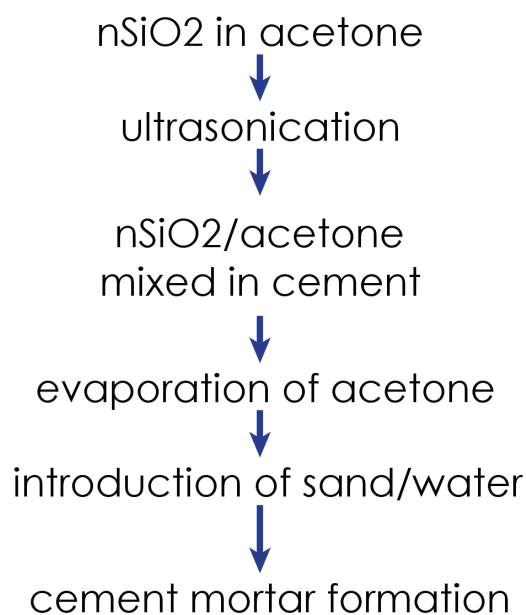
Nanosfery krzemionkowe ($n\text{SiO}_2$) zastosowane w badaniach, otrzymane zostały metodą Stöbera z ortokrzemianu tetraetylu (TEOS), amoniaku, pełniącego funkcję katalizatora oraz wody i etanolu. Cały proces przebiegał przy ciągłym mieszaniu przez 24 h, w temperaturze 50°C . Nanoproszek uzyskano przez odparowanie roztworu.

Do charakterystyki morfologii nanostruktur krzemionki wykorzystano transmisyjny mikroskop elektronowy o wysokiej rozdzielczości oraz elektronowy mikroskop skaningowy (Hitachi SU 8000 i Tescan Vega 3). Powierzchnię właściwą oznaczano metodą BET [Quantachrome Instruments], stosując adsorpcję azotu.

2.2. Metoda dodawania nanosfer krzemionkowych

Metodę dodawania nanosfer krzemionkowych pokazano na rysunku 1. Polega ona na uprzednim przygotowaniu zawiesiny nanosfer krzemionkowych w acetonie, a następnie dodanie tej zawiesiny do cementu i odparowanie acetonu w temperaturze 50°C . W trakcie odparowywania oraz bezpośrednio po jej zakończeniu, w celu równomiernego rozprowadzenia nanosfer w cemencie, jest on mieszany za pomocą mieszadła.

Wcześniejsze badania przeprowadzone przez autorów (wyniki nie przedstawione w tym opracowaniu) wykazały, że zaproponowana metoda poprawiła wytrzymałość zapraw cementowych z dodatkiem porowatych nanosfer krzemionkowych, w ilości 3% względem masy cementu. Porowate nanosfery krzemionkowe mają zbliżoną średnicę, lecz znacznie różnią się powierzchnią właściwą. W przeprowadzonych badaniach stwierdzono wzrost wytrzymałości na ściskanie zapraw z porowatą $n\text{SiO}_2$ o 17% w stosunku do zaprawy



Rys. 1. Schemat metody dodawania nanosfer krzemionki $n\text{SiO}_2$ do cementu
Fig. 1. Addition method of $n\text{SiO}_2$ to cement

2. Materials and methods

2.1. Synthesis of nanosilica spheres

The nanosilica ($n\text{SiO}_2$) used in the study were obtained using the Stöber's method from the tetraethyl orthosilicate (TEOS), ammonia, acting as a catalyst, water and ethanol. The whole process proceeded under continuous stirring for 24 hours and at the temperature of 50°C . The nanopowder was obtained by evaporation of the solution.

The morphology of the silica nanospheres was studied with the high resolution transmission electron microscope and scanning electron microscopes (Hitachi SU 8000 and Tescan Vega 3). The specific surface area was measured by the BET method, with a Quantachrome Instruments analyzer.

2.2. Applied method of nanosilica addition

The method of silica nanospheres addition is presented in Figure 1. The nanosilica particles were dispersed in acetone and added to cement. Afterwards, acetone was evaporated at 50°C . During and immediately after the evaporation process cement was mechanically mixed in order to assure the uniform distribution of the nanosilica particles in cement.

Previous studies of the authors (data not presented in this paper) show that the proposed method has improved the strength properties of cement mortars containing nanosilica spheres ($n\text{SiO}_2$) to the content of 3% by mass of cement. Porous nanosilica spheres have typically very similar diameter but significantly higher specific surface area. The study has shown an increase of the compressive strength of samples by about 17%, compared to the reference mortar, while the flexural strength was increased by 8%.

It is worth mentioning that the tested mortars from cement with acetone addition, but without the $n\text{SiO}_2$, negatively affected the produced samples lowering of both the compressive and flexural strength by 6% and 10% respectively.

Analysis of SEM images showed that the microstructure of the cement paste with the addition of $n\text{SiO}_2$ as suspension in acetone was more dense and homogeneous than the samples with nanosilica spheres added to cement mortar in the mixing water.

2.3. Composition of cement mortar

The cement mortars were produced from Portland cement CEM I 42,5R conforming to PN-EN 197-1 standard. The chemical composition of cement is presented in Table 1. The fine aggregate sand of 0/2 mm consistent with the PN-EN 196-1 was used.

Four mortars designated as: C – reference mortar, CA – mortar from cement to which acetone was added and evaporated, but without nanosilica, N1, N3 – mortars containing nanosilica spheres with addition of 1% and 3% by mass of cement (added applying the method described in point 2.2.), were prepared. The composition of cement mortars is depicted in Table 2.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU PORTLANDZKIEGO CEM I 42,5R, %
CHEMICAL COMPOSITION OF PORTLAND CEMENT CEM I 42.5 R, %

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
19.5	4.9	2.9	63.3	1.3	2.8	0.1	0.9	0.06	3.5

Tablica 2 / Table 2

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

Oznaczenie próbki Sample designation	Cement Cement	Woda Water	Piasek Sand	nSiO ₂	Udział nSiO ₂ , % Content of nSiO ₂ , % by mass
C/CA	519	257	1546	0	0
N1	519	257	1546	5,2	1
N3	519	257	1546	15,6	3

referencyjnej, natomiast wytrzymałość na zginanie tych zapraw wzrosła o 8%. Warto nadmienić, że badanie przeprowadzone na zaprawie z cementu z acetonem, bez dodatku nSiO₂, wykazało niekorzystny wpływ tego dodatku na wytrzymałość na ściskanie i zginanie – spadek odpowiednio o 6% i o 10% w stosunku do zaprawy referencyjnej. Analiza obrazów próbek zaprawy, uzyskanych za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego, wykazała że mikrostruktura zaczynu cementowego z dodatkiem porowatej nSiO₂ w formie zawiesiny w acetonie, była bardziej zwarta i jednorodna niż próbek wykonanych popularną metodą dodatku nanosfer w wodzie zarobowej.

2.3. Skład zapraw cementowych

Zaprawy wykonano z cementu portlandzkiego CEM I 42,5R spełniającego wymagania PN-EN 197-1, o składzie chemicznym podanym w tablicy 1 oraz piasku normowego frakcji 0÷2 mm, zgodnego z PN-EN 196-1.

Wykonano 4 zaprawy cementowe, które oznaczono: C - zaprawa referencyjna, CA - zaprawa, w której cement zmieszany został z acetonem, bez dodatku nanosfer krzemionki i odparowany, N1, N3 - zaprawy z dodatkiem nanosfer krzemionki w ilościach 1% i 3% masy cementu, metodą opisaną w punkcie 2.2. Skład zapraw cementowych podano w tablicy 2.

Konsystencję zapraw oznaczono metodą podaną w PN-EN 1015-3 oraz zawartość powietrza w świeżej zaprawie metodą zaleconą w PN-EN 1015-7. Następnie wykonano po 3 beleczki o wymiarach 4x4x16 cm, zgodnie z normą PN-EN 196-1, z każdej zaprawy. Próbkę rozformowano po 24 godzinach i przechowywano w wodzie w temperaturze 20°C +/-2°C przez 28 dni. Po 28 dniach dojrzewania zbadano wytrzymałość próbek na zginanie i na ściskanie zgodnie z normą PN-EN 196-1.

The consistency of the cement mortars was tested in accordance to PN-EN 1015-3 and the air content of fresh mortar using method given in PN-EN 1015-7 was determined. The three specimens of each mortar, with the dimension of 40x40x160 mm, were prepared in accordance with the requirements of PN-EN 196-1. After 24 hours the specimens were demoulded and cured for 28 days in water at temperature of 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 of the experiments

3.1. Characteristics of nanosilica spheres

In Fig. 2 the morphology of nSiO₂ under the transmission electron microscope is presented. It is evident that the nanosilica spheres have the very similar diameter and spherical shape. The determined diameter of the nSiO₂ particles was 220 ± 30 nm.

The spherical morphology of nanosilica was also confirmed by SEM analysis (Fig. 3).

The specific surface area of nanosilica spheres as determined by BET was 120 m²/g.

3.2. Properties of fresh mortars

The results of the measurements of cement mortars consistency are presented in Table 3. In two reference samples (C and CA) and specimen N1 no differences of the consistency was found. A slight increase of the diameter was observed in the case of N3 mortar, containing 3% of nanosilica.

Tablica 3 / Table 3

KONSYSTENCJA BADANYCH ZAPRAW
CONSISTENCE OF TESTED MORTAR

Oznaczenie próbek Sample designation	C	CA	N1	N3
Średnica rozplywu, mm Mean diameter, mm	169	168	165	174

Tablica 4 / Table 4

ZAWARTOŚĆ POWIETRZA W ŚWIEŻEJ ZAPRAWIE
AIR CONTENT OF FRESH MORTAR

Oznaczenie próbek Samples designation	C	CA	N1	N3
Zawartość powietrza, % Air content of fresh mortar, %	2,5	4,0	4,5	6,9

3. Wyniki i ich omówienie

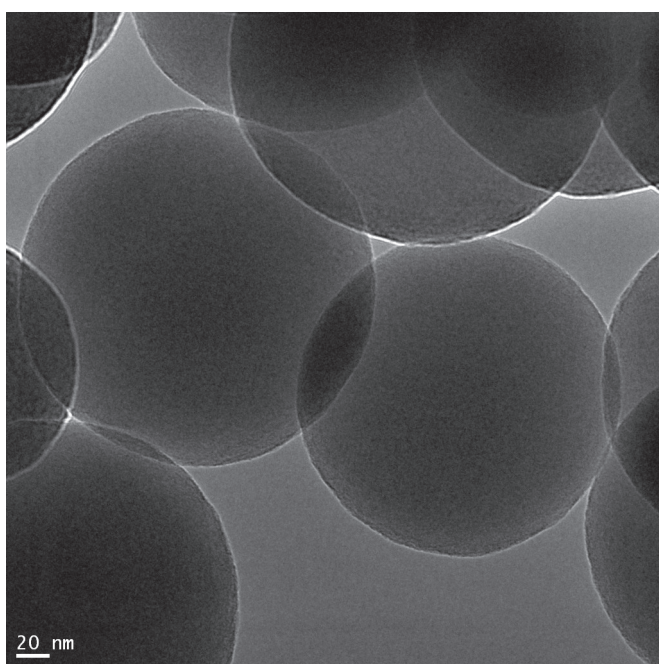
3.1. Charakterystyka nanosfer krzemionkowych

Na rysunku 2 pokazano morfologię próbek $nSiO_2$ pod transmisyjnym mikroskopem elektronowym. Z obrazów tych wynika, że nanosfery mają zbliżone rozmiary i kulisty kształt. W badaniach mikroskopowych ustalono, że średnica $nSiO_2$ wynosiła 220 ± 30 nm. Kulisty kształt potwierdzają również badania pod elektronowym mikroskopem skaningowym (rysunek 3). Powierzchnia właściwa $nSiO_2$ zmierzona metodą BET wynosiła $120 \text{ m}^2/\text{g}$.

3.2. Badania właściwości świeżych zapraw

Wyniki badań konsystencji zapraw cementowych zebrano w tablicy 3. W przypadku dwóch zapraw referencyjnych (C i CA) bez dodatku $nSiO_2$ i zaprawy N1 nie stwierdzono zmian w konsystencji. Nieznaczny wzrost średnicy rozplywu wystąpił w przypadku zaprawy N3 z 3% dodatkiem nanosfer krzemionki.

Wyniki pomiarów zawartości powietrza w świeżej zaprawie przedstawiono w tablicy 4. Wszystkie zaprawy, w których aceton został odparowany z cementu wykazują zwiększoną zawartość powietrza. W przypadku zaprawy nie zawierającej $nSiO_2$ (CA) wzrost ten jest najmniejszy. Wraz ze wzrostem dodatku $nSiO_2$ zawartość powietrza w zaprawie rośnie (N1, N3). Największą zawartość powietrza ma świeża zaprawa N3, zawierająca 3% $nSiO_2$.



Rys. 2. Morfologia nanosfer krzemionkowych ($nSiO_2$), elektronowy mikroskop transmisyjny

Fig. 2. TEM micrograph of solid silica nanospheres ($nSiO_2$)

Tablica 5 / Table 5

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ZGINANIE I ŚCISKANIE ZAPRAW CEMENTOWYCH PO 28 DNIACH DOJRZEWANIA

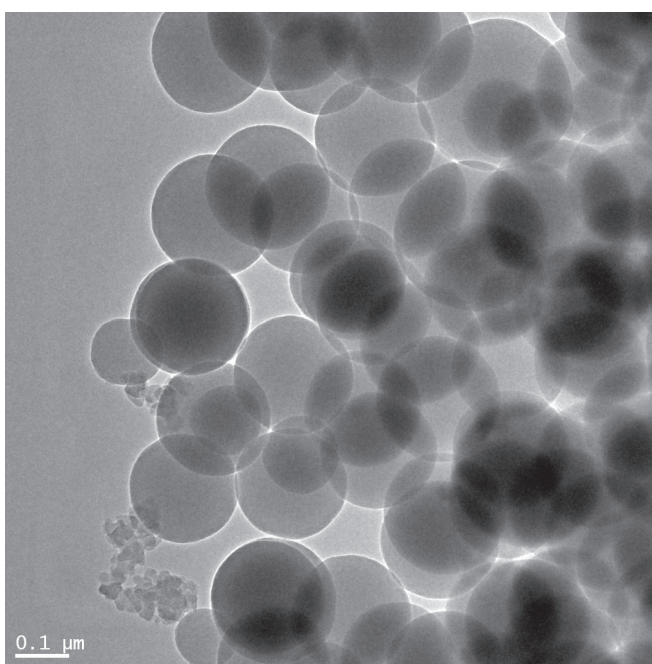
FLEXURAL AND COMPRESSIVE STRENGTH OF SELECTED SAMPLES AFTER 28 DAYS OF CURING

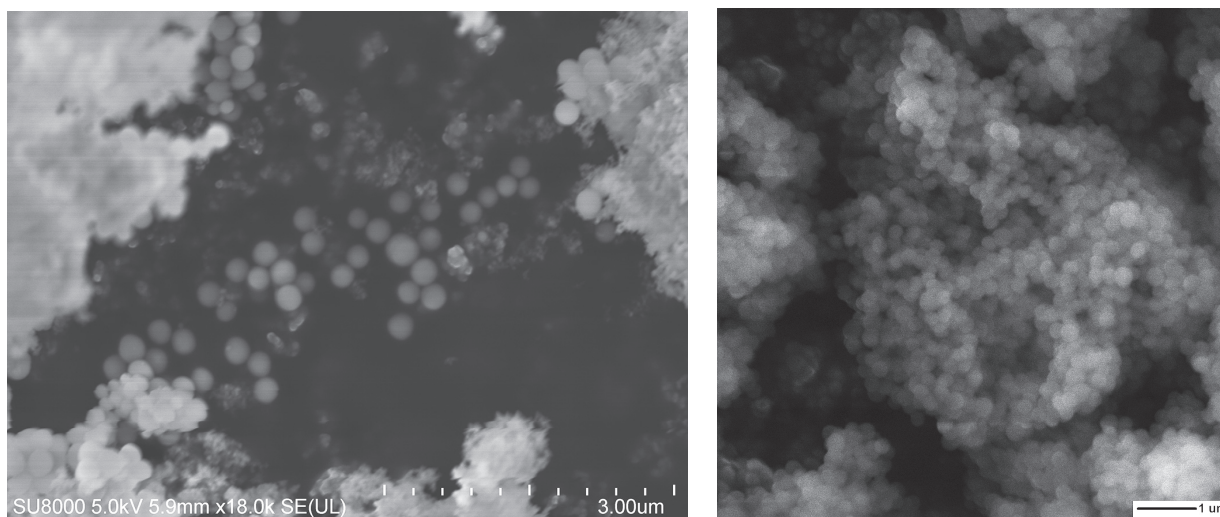
Oznaczenie próbek Sample designation	C	CA	N1	N3
Wytrzymałość na zginanie, MPa Flexural strength, MPa	7.8	7.5	8.5	7.4
Porównanie z wytrzymałością zaprawy referencyjnej, % Comparison with strength of control samples, %	100	96	109	95
Wytrzymałość na ściskanie, MPa Compressive strength, MPa	51.5	46.6	53.4	48.3
Porównanie z wytrzymałością zaprawy referencyjnej, % Comparison with strength of control samples, %	100	91	104	94

The results of the air content determination in mortars are shown in Table 4. All tested mortars, in which acetone has been evaporated from the cement, exhibit an increased air content. Mortar without nanosilica addition (CA) has the lowest air content. With the increase of nanosilica addition to the mortars air content was increased too (N1, N3). The highest air content of the fresh mortar was found in the sample N3, containing 3% of nanosilica.

3.3. Strength test results and SEM analysis

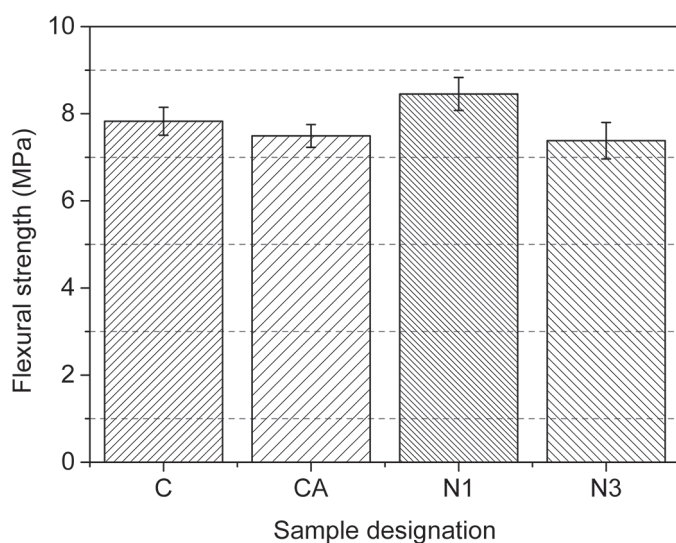
The results of the flexural and compressive strength test are summarized in Table 5 and presented in Figs. 4 and 5 respectively. A significant decrease in the flexural and compressive strength of the reference mortar containing acetone (CA) is observed. It is directly related to the high air content of the fresh mortar (Table 4). In the case of mortar containing 1% of nanosilica spheres (N1) flexural and compressive strength was improved by 9% and





Rys. 3. Morfologia nanosfer krzemionkowych ($nSiO_2$) pod elektronowym mikroskopem skaningowym

Fig. 3. SEM micrograph of solid silica nanospheres ($nSiO_2$)



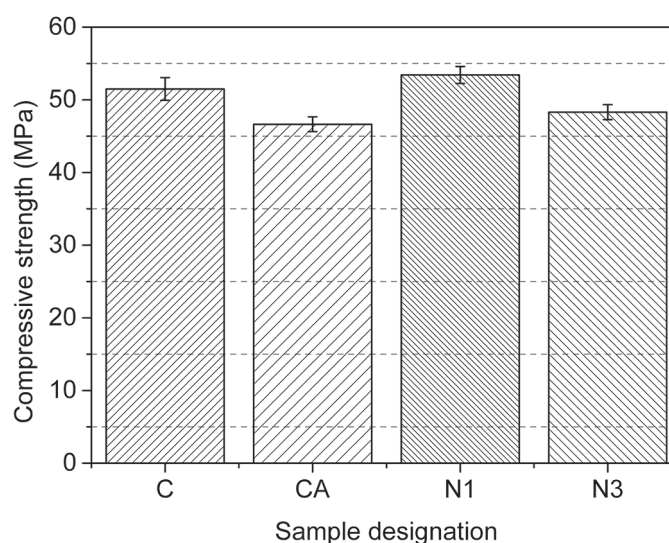
Rys. 4. Wytrzymałość na zginanie zapraw z dodatkiem nanokrzemionki po 28 dniach twardnienia

Fig. 4. Flexural strength of mortars with SiO_2 nanoparticle after 28 days of curing

3.3. Badania wytrzymałości

Wyniki pomiarów wytrzymałości na zginanie i ściskanie zapraw cementowych zestawiono w tablicy 5 oraz przedstawiono na rysunkach 4 i 5. Stwierdzono zmniejszenie wytrzymałości na zginanie i ściskanie zaprawy referencyjnej zawierającej aceton (CA), co ma bezpośredni związek z dużą zawartością powietrza w świeżej zaprawie (tablica 4).

W przypadku zaprawy zawierającej 1% dodatku $nSiO_2$ (N1) wzrosła wytrzymałość próbek na zginanie i ściskanie, odpowiednio o 9% i 4%. Zaprawa z większym dodatkiem $nSiO_2$ wynoszącym 3% (N3) spowodowała zmniejszenie wytrzymałości zapraw. Na rysunku 6 pokazano mikrostrukturę próbek zapraw pod elektronowym mikroskopem skaningowym.



Rys. 5. Wytrzymałość na ściskanie zapraw z dodatkiem nanokrzemionki po 28 dniach twardnienia

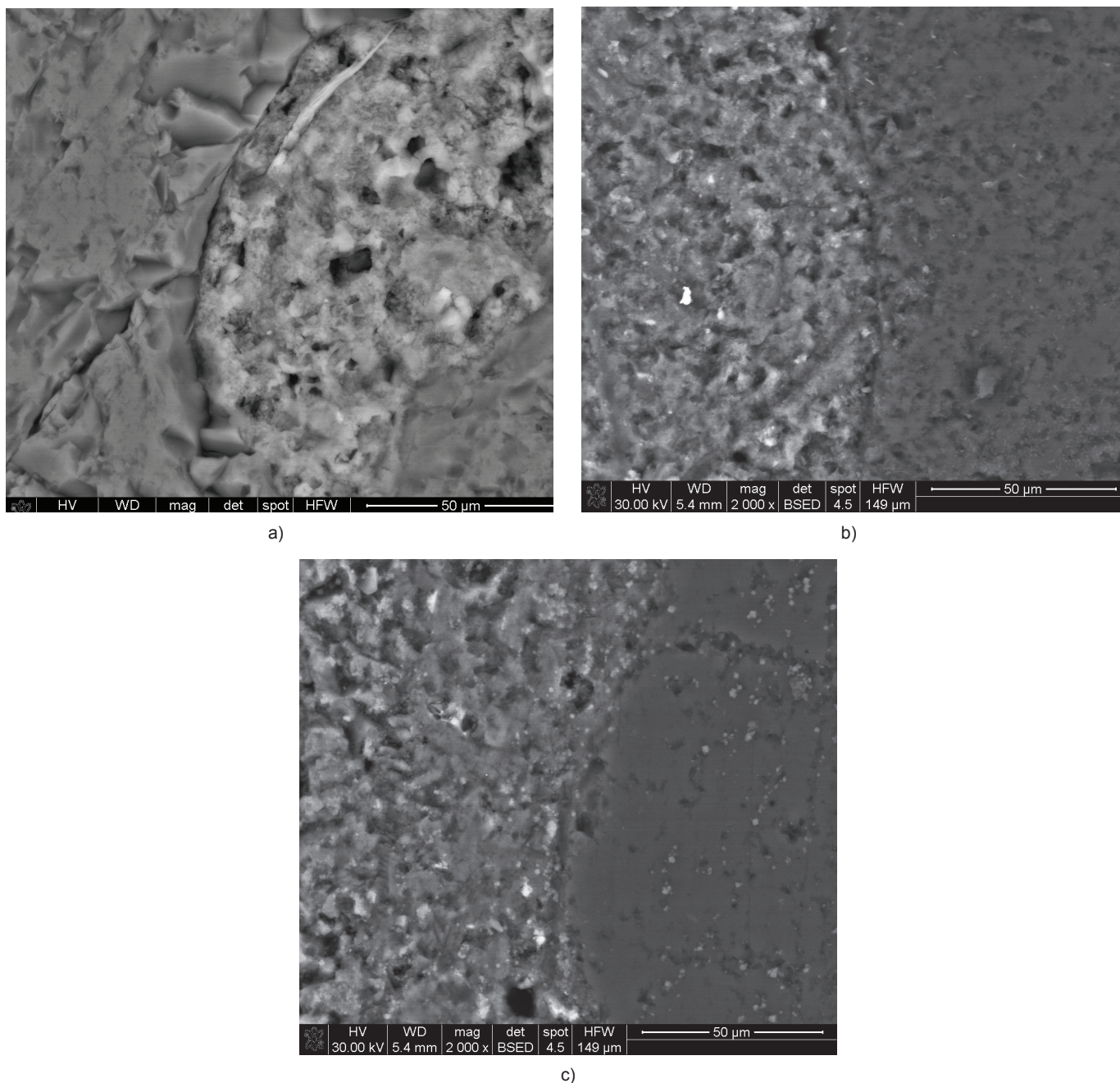
Fig. 5. Compressive strength of mortars with SiO_2 nanoparticles after 28 days of curing

4% respectively. Specimen N3 with 3% of nanosilica has shown a reduction of strength.

3.4. Discussion of results

Research results show that both acetone* and nanosilica spheres contribute to increasing the air content of fresh mortar, with the lowering of strength. It is worth noting that despite the greater air content of fresh mortar N1 (1% nanosilica) this mortar after hardening had better mechanical properties than both reference samples (C and CA).

* Taylor is stating that the acetone addition is difficult to complete removal, because it causes the formation of low evaporable compounds as a results of aldol condensation, which influence on pore structure in the cement paste; in "Cement Chemistry, Academic Press, London 1990 [Redaction note]



Rys. 6. Mikrostruktura próbek: a) zaprawa referencyjna (C), b) zaprawa z 1% nSiO₂ (N1), c) zaprawa z 3% nSiO₂ (N3)

Fig. 6. Microstructure of samples: a) reference sample (C), b) sample containing 1% of nSiO₂ (N1), c) sample containing 3% of nSiO₂ (N3)

3.4. Omówienie wyników

Wyniki badań wykazują, że aceton oraz nanosfery krzemionkowe przyczyniają się do zwiększenia zawartości powietrza w świeżych zaprawach, co powoduje zmniejszenie ich wytrzymałości po stwardnieniu*. Warto jednak zauważyć, że zaprawa N1 (1% dodatku nSiO₂) pomimo większej zawartości powietrza miała lepszą wytrzymałość niż obydwie próbki referencyjne (C oraz CA). W przypadku zwiększania dodatku nSiO₂ zawartość powietrza wzrasta znacznie w związku z czym korzystny wpływ nanokrzemionki na

* Taylor podaje, że dodatek acetonu, jest trudny do usunięcia, powoduje powstawanie związków o stosunkowo małej lotności w wyniku kondensacji aldolowej, które wpływają na strukturę porów w zaczynie, Cement Chemistry, Academic Press, London 1990, [przypisek Redakcji]

In the case of the content of nanosilica increase, the air content is increasing significantly thus the positive strength-improving effect of the silica nanoparticles is reduced. The increment of air content in mortars by nanosilica has also been reported by Senff L. et al. (19).

Higher air content in mortar contributes to the increase of the amount of air voids, but at the same time the presence of nanosilica particles is diminishing significantly the porosity of the interfacial transition zone (ITZ). This causes the increase of the flexural and compressive strength of mortar N1 compared with C, despite the increased (by 80%) air content in mortar N1 (Table 4). SEM images have showing the absence of non-uniformly dispersed nanosilica and the absence of conglomerates.

wytrzymałość ulega zmniejszeniu. Zwiększenie zawartości powietrza przez nanokrzemionkę w mieszance betonowej stwierdzili także L. Senff i in. (19).

Zwiększona zawartość powietrza w zaprawach jest równoznaczna ze wzrostem zawartości porów powietrznych, lecz jednocześnie $n\text{SiO}_2$ zmniejsza porowatość strefy przejściowej z kruszywem. Dowodem jest wzrost wytrzymałości zaprawy N1 w stosunku do zaprawy referencyjnej C, pomimo zwiększonej aż o 80% zawartości powietrza w tej pierwszej (patrz tablica 4).

Równocześnie obserwacje pod elektronowym mikroskopem skaningowym wykazały brak konglomeratów niedokładnie zdyspergowanej nanokrzemionki.

Brak wyraźnych zmian konsystencji badanych zapraw – pomimo znacznych różnic w zawartości powietrza – wiąże się prawdopodobnie z dużą powierzchnią właściwą nanokrzemionki, która jak to stwierdzili także L. Senff i in. (19) wpływa na pogorszenie urabialności mieszanek (woda zostaje wchłonięta przez porowate nanocząstki).

4. Wnioski

Na podstawie uzyskanych w pracy wyników przedstawić można następujące wnioski:

- 1) Zastosowanie acetonu, jako metody dodatku nanosfer krzemionkowych do cementu, przyczynia się do wzrostu zawartości powietrza w świeżych zaprawach,
- 2) Korzystny wpływ nanosfer krzemionkowych na właściwości mechaniczne zapraw cementowych, zostaje zmniejszony przez wzrost zawartości powietrza w zaprawach,
- 3) Metoda dodawania nanosfer krzemionkowych do cementu w formie zawiesiny w acetonie zapobiega przed powstawaniem konglomeratów $n\text{SiO}_2$ w matrycy cementowej,
- 4) Wprowadzenie proponowanej metody do praktyki wymaga jednak rozwiązania problemu wzrostu powietrza w świeżej zaprawie.

Literatura / References

1. M. Aly, M. S. J. Hashmi, A. G. Olabi et al., Effect of colloidal nano-silica on the mechanical and physical behavior of waste-glass cement mortar. *Materials & Design*, **33**, 127-135 (2012).
2. M. H. Beigi et al., An experimental survey on combined effects of fibers and nanosilica on the mechanical, rheological, and durability properties of self-compacting concrete. *Materials and Design*, **34**, 1019–1029 (2013).
3. A. N. Givi, S. A. Rashid, F. N. A. Aziz, et al., Experimental investigation of the size effects of SiO_2 nano-particles on the mechanical properties of binary blended concrete. *Composites: Part B*, **41**, 673-677 (2010).
4. A. N. Givi, S. A. Rashid, F. N. A. Aziz et al., The effects of lime solution on the properties of SiO_2 nanoparticles binary blended concrete. *Composites: Part B*, **42**, 562–569 (2011).

No major changes in the flow diameter of mortars were found, despite the significant differences in the air content. It can be explained as a result of the high specific surface area of nanosilica particles, which reduces the fluidity of the mixtures – the excess water is absorbed by nanoparticles – as has been already reported (19).

4. Conclusions

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

- 1) The use of acetone as a method to the nanosilica particles addition to cement results in an increase in the air content of the fresh mortar,
- 2) The positive influence of nanosilica particles on the mechanical properties of cement mortars is reduced by the simultaneous increase of the air content in fresh mortars,
- 3) The application of nanosilica spheres as a $n\text{SiO}_2$ suspension in acetone helps to avoid the creation of non-uniformly dispersed of nanosilica particles in the cement matrix,
- 4) However, the application of the proposed method in practise needs the solution of the problem of the increase of air content in fresh mortar.

5. E. Horszczaruk, E. Mijowska, K. Cendrowski et al., Wpływ nanokrzemionki o zróżnicowanej morfologii na właściwości mechaniczne zapraw cementowych. *Cement Wapno Beton*, **80**, 24-32 (2013).
6. T. Ji, Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂. *Cement and Concrete Research*, **35**, 1943 – 1947 (2005).
7. B. W. Jo et al., Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. *Constr. Build. Mat.*, **21**, 1351–1355 (2007).
8. S. Kawashima, P. Hou, D. J. Corr et al., Modification of cement-based materials with nanoparticles. *Cem. Concr. Comp.*, **36**, 8-15 (2013).
9. G. Li, Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂. *Cem. Concr. Res.*, **34**, 1043–1049 (2004).
10. H. Li, H.-G. Xiao, J.-P. Ou, A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials. *Cem. Concr. Res.*, **34**, 435–438 (2004).
11. H. Li, H.-G. Xiao, J. Yuan et al., Microstructure of cement mortar with nano-particles. *Composites: Part B*, **35**, 185–189 (2004).
12. H. Li, M.-H. Zhang, J.-P. Ou, Flexural fatigue performance of concrete containing nano-particles for pavement. *International Journal of Fatigue*, **29**, 1292–1301 (2007).
13. M. Ltifi, A. Guefrech, P. Mounanga et al., Experimental study of the effect of addition of nano-silica on the behaviour of cement mortars. *Procedia Engineering*, **10**, 900-905 (2011).
14. M. Oltulu, R. Sahin, Single and combined effects of nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ and nano-Fe₂O₃ powders on compressive strength and capillary permeability of cement mortar containing silica fume. *Materials Science and Engineering A*, **528**, 7012-7019 (2011).
15. Y. Qing, Z. Zenan, K. Deyu et al., Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Constr. Build. Mat.*, **21**, 539–545 (2007).
16. 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*, pp. 1-9 (2010).
17. F. Sanchez, K. Sobolev, Nanotechnology in concrete – A review. *Constr. Build. Mat.*, **24**, 2060-2071 (2010).
18. L. Senff et al., Effect of nano-SiO₂ and nano-TiO₂ addition on the rheological behavior and the hardened properties of cement mortars. *Materials Science and Engineering A*, **532**, 354– 361 (2012).
19. L. Senff, J. A. Labrincha, V. M. Ferreira et al., Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars, *Constr. Build. Mat.*, **23**, 2487–2491 (2009).
20. L. Senff, J. A. Labrincha, V. M. Ferreira et al., Mortars with nano-SiO₂ and micro-SiO₂ investigated by experimental design. *Constr. Build. Mat.*, **24**, 1432–1437 (2010).
21. G. Shakhmenko, I. Juhnevica, A. Korjamins, Influence of Sol-Gel Nanosilica on Hardening Processes and Physically-Mechanical Properties of Cement Paste. *Procedia Engineering*, **57**, 1013 – 1021 (2013).
22. L. P. Singh et al., Beneficial role of nanosilica in cement based materials – A review. *Construction and Building Materials*, **27**, 1069-1077 (2013).
23. K. Sobolev, I. Flores, R. Hermsillo et al., Nanomaterials and Nanotechnology for High-Performance Cement Composites. *Proceedings of ACI Session on "Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives"*, Denver, pp. 91-118 (2006).
24. K. Sobolev, M. F. Gutiérrez, How nanotechnology can change the concrete world. *American Ceramic Society Bulletin*, **84**, 14–18 (2005).
25. M. Stefanidou, I. Papayianni, Influence of nano-SiO₂ on the Portland cement pastes. *Composites: Part B*, **43**, 2706-2710 (2012)
26. J. Vera-Agullo, V. Chozas-Ligero, D. Portillo-Rico et al., Mortar and Concrete Reinforced with Nanomaterials. *Nanotechnology in Construction*, **3**, 383-388 (2009).
27. H. Yang, Strength and Shrinkage Property of Nano Silica Powder Concrete. *2nd International Conference on Electronic & Mechanical Engineering and Information Technology (EMEIT-2012)*.
28. M.-H. Zhang, J. Islam, S. Peethamparan, Use of nano-silica to increase early strength and reduce setting time of concretes with high volumes of slag. *Cem. Concr. Comp.*, **34**, 650-662 (2012).