

Wpływ nanokrzemionki na czas wiązania, wytrzymałość wczesną i hydratację kompozytu kopolimer styren-butadien/cement

Influence of nanosilica on the setting time, early strength and hydration of styrene-butadiene copolymer/cement composite cementitious material

Ru Wang*, Ziyang Xi, Gaoyong Wang

Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials (Tongji University), Ministry of Education; School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, PR China

*Corresponding author: R. Wang, tel.: +86-21-6958-2140, e-mail: ruwang@tongji.edu.cn

Streszczenie

Materiały z cementu modyfikowanego kopolimerem styren-butadien [KSB] są szeroko stosowane, ale dodatek KSB może opóźnić wiązanie i twardnienie cementu, co ogranicza jego zastosowanie w niektórych przypadkach. W niniejszej pracy wybrano nanokrzemionkę jako składnik modyfikujący w celu omówienia jej wpływu na wczesną hydratację, wiązanie i twardnienie kompozytowego materiału cementowego KSB/cement. Mierząc czas wiązania i wytrzymałość wczesną kompozytowego materiału cementowego KSB/cement modyfikowanego nanokrzemionką, przeanalizowano wpływ nanokrzemionki na proces wiązania i twardnienia kompozytowego materiału cementowego. Ciepło hydratacji kompozytowego materiału cementowego KSB/cement modyfikowanego nanokrzemionką wyznaczono metodą kalorymetrii izotermicznej. Produkty hydratacji zbadano metodą dyfrakcji rentgenowskiej, co pozwoliło na analizę wpływu nanokrzemionki na wczesny proces hydratacji kompozytowego materiału cementowego. Wyniki badań wykazują, że dodatek nanokrzemionki może przyspieszać proces wiązania i twardnienia kompozytowego materiału cementowego, a im większa jest jej dawka, tym efekt ten jest wyraźniejszy. Dodatek nanokrzemionki przyspiesza tworzenie się ettringitu i wodorotlenku wapnia poprzez wpływ na hydratację glinianu trójwapniowego i krzemianu trójwapniowego – skraca okres indukcji i czas trwania głównego efektu termicznego, to jest przyspiesza proces hydratacji, a tym samym skraca czas wiązania i zwiększa wytrzymałość wczesną.

Słowa kluczowe: cement, kopolimer styren-butadien, nanokrzemionka, czas wiązania, wytrzymałość wczesna, hydratacja wczesna

Summary

Styrene-butadiene copolymer [SB] modified cement-based materials are widely used, but the addition of SB can delay the setting and hardening of cement, which limits its application in some projects. In this paper, nanosilica was selected as the modifying component to study its influence on the early hydration, setting and hardening of SB/cement composite material. By measuring the setting time and early strength of nanosilica modified SB/cement composite material, the influence of nanosilica on the setting and hardening process of composite cementitious material was analyzed. The hydration heat of nanosilica modified SB/cement composite material was determined by isothermal calorimetry, and its hydration products were examined by X-ray diffraction, so as to analyze the influence of nanosilica on the early hydration process of composite cementitious material. The results show that the addition of nanosilica can effectively promote the setting and hardening process of composite cementitious material, and the higher the dosage is, the more significant the effect is. It also indicates that addition of nanosilica accelerates the formation of ettringite and calcium hydroxide, by promoting the hydration of tricalcium aluminate and tricalcium silicate. Shortens the hydration induction period and acceleration period of the composite cementitious material and accelerates the hydration process, thereby shortening the setting time and increasing the early strength.

Keywords: cement, styrene-butadiene copolymer, nanosilica, setting time, early strength, early hydration

1. Wprowadzenie

Jako najczęściej stosowany materiał wiążący w budownictwie, cement portlandzki ma szereg zalet: dobrą urabialność, trwałość, przy małych kosztach produkcji. Jednocześnie, ze względu na niejednorodną budowę wewnętrzną, istnieją również problemy, do których trzeba zaliczyć dużą kruchość, małą ciągliwość i ograniczoną odporność na korozję. Wraz ze zwiększaniem się wymagań budowlanych, polimery są coraz częściej stosowane do modyfikacji materiałów z cementu, aby uzupełnić powyższe braki i poprawić efektywność stosowania cementu. Kopolimer styren-butadien [KSB] jest rodzajem powszechnie stosowanego materiału modyfikowanego polimerami, który jest często dodawany do cementu. W porównaniu z materiałami niemodyfikowanymi, mieszanka z KSB ma lepszą zdolność utrzymywania wody i urabialność, a także wykazuje pewne zmniejszenie zapotrzebowania na wodę (1,5,7). Poprawiają się właściwości mechaniczne, znacznie wzrasta wytrzymałość na zginanie, rozciąganie a więc i ciągliwość (6-9). Jednocześnie poprawia się struktura porów i zdecydowanie zwiększa się liczba zamkniętych porów, dzięki czemu zmniejsza się absorpcja wody i poprawia się urabialność (1,3,5-7). Ponadto poprawia się odporność na karbonatację, odporność na przenikanie jonów chlorkowych i trwałość (2,10-12).

Kompozytowe materiały cementowe KSB/cement znalazły szerokie zastosowanie w naprawach dróg i mostów (8,13-15). Jednakże, podobnie jak w przypadku innych polimerów (16-18), dodatek KSB znacznie opóźnia proces hydratacji cementu. Jak wynika z dotychczasowych badań, podczas procesu hydratacji, w wyniku adsorpcji KSB na powierzchni cząstek cementu, tworzy się film polimerowy (19). Z jednej strony może on hamować rozwój mikropęknięć w warstwie przejściowej zaczynu cementowego z kruszywem, co sprzyja poprawie właściwości mechanicznych (5). Jednak adsorpcja polimeru będzie również utrudniać dalszą hydratację cementu oraz hamować zarodkowanie i wzrost produktów hydratacji, wydłużając w ten sposób okres indukcji i przyspieszenia hydratacji cementu (19, 20). W znacznym stopniu ogranicza to zastosowanie kompozytowych materiałów cementowych KSB/cement, dlatego szczególnie ważne jest zbadanie jaki materiał będzie miał wpływ na wiązanie, odpowiedni dla tego układu.

Obecnie na rynku jest wiele rodzajów domieszek, które mogą skutecznie przyspieszyć proces hydratacji i twardnienia cementu, ale większość z nich jest droga. Równocześnie mają one skutki uboczne, przede wszystkim na wytrzymałość zaczynu, dlatego nie jest wskazane stosowanie ich na szeroką skalę (21).

Wcześniejsze badania wykazały, że materiały zawierające aktywną krzemionkę, między innymi popiół z łusek ryżowych lub zeolit, mogą wspomagać hydratację kompozytowego materiału cementowego KSB/cement. Popiół z łusek ryżowych może przyspieszać proces hydratacji C_3S i reagować z $Ca(OH)_2$, tym samym przyspieszając proces hydratacji i twardnienia cementu. Jednak popiół z łusek ryżowych można uzyskać jedynie w wyniku prażenia w wysokiej temperaturze [24]. Zeolit może również wspomagać

1. Introduction

As one of the most widely used cementitious materials in the construction industry, cement has the advantages of good workability, good durability and low production cost. At the same time, due to its non-homogeneous microstructure, there are also problems such as high brittleness, low ductility and limited corrosion resistance. With the continuous improvement of building requirements, polymers are more and more widely used in the modification of cement-based materials, to make up for the above shortcomings and improve the comprehensive performance of cement. Styrene-butadiene copolymer [SB] is a kind of commonly used polymer modifying material, which is often added to cement-based materials. Compared with unmodified materials, the mixture has improved water-retaining property and workability, and obtains some water reducing effect (1, 5, 7). The mechanical properties of this kind of modified materials are also improved, including flexural strength, tensile strength and toughness (6-9). In the meanwhile, the pore structure is improved too and the content of closed pores is greatly increased, so the water absorption is reduced, and the the microstructure is more compact (1,3,5-7). In addition, the carbonation resistance, chloride ions permeability resistance and durability are improved as well (2,10-12). SB/cement composite cementitious materials have been widely used in roads and bridges repairs (8,13-15). However, similar to other polymers (16-18), the hydration process of cement is significantly retarded in the addition of SB. According to previous studies, polymer film forms during the hydration process, that can hinder the development of microcracks in the interface between cement paste and aggregates, which may lead to the improvement of the mechanical properties of materials [5]. However, the adsorption of polymer will hinder the further hydration of cement particles and inhibit the nucleation and growth of hydration products, thus prolonging the induction period and acceleration period of cement hydration (19, 20). This largely inhibits the application of SB/cement composite, so it is particularly important to study a kind of setting control material, suitable for the discussed system.

At present, there are many kinds of accelerators on the market that can effectively accelerate the hydration and hardening process of cement. But most of them are expensive and have large side effects on the strength of materials, so it is not advisable to use them on a large scale (21). Previous studies have shown that materials containing active silica such as rice husk ash and zeolite can promote the hydration of SB/cement composite. With the addition of rice husk ash, the hydration process of C_3S can be promoted and the pozzolanic reaction between $Ca(OH)_2$ and silica also takes place in this case, leading to the formation of high amounts of C-S-H gel. However, such rice husk ash can only be obtained by calcination at high temperatures (24). Zeolites can also promote the hydration process of C_3S , shorten the setting time of SB/cement composite and promote the formation of AFT and $Ca(OH)_2$, which is conducive to the early strength. However, only when the dosage of zeolite is as high as 10%, the effect will be significant (25). In order to find more efficient materials, the effect of nanosilica was studied.

proces hydratacji C_3S i C_3A , skracając w ten sposób czas wiązania kompozytu cementowego KSB/cement, a także sprzyjąc tworzeniu się Aft i $Ca(OH)_2$. To z kolei przyczynia się do zwiększenia wytrzymałości wczesnej. Jednak dopiero gdy dodatek zeolitu wynosi aż 10%, efekt będzie znaczny (25). W celu znalezienia bardziej wydajnych materiałów, zbadano wpływ nanokrzemionki.

W ostatnich latach nanokrzemionka była szeroko stosowana w spoiwach cementowych, ze względu na małe rozmiary ziaren, dużą powierzchnię właściwą i reaktywność (22,23). Może ona nie tylko odgrywać rolę wypełniacza, zwiększając gęstość zaczynu, ale także służyć jako zarodki produktów hydratacji, a także może reagować z $Ca(OH)_2$ z utworzeniem żelu C-S-H, zwiększając szybkość hydratacji cementu, (26,28-30). Efekty i mechanizm działania nanokrzemionki w zaczynach cementowych modyfikowanych polimerami, są mało poznane. W artykule omówiono głównie wpływ nanokrzemionki na czas wiązania i wczesną wytrzymałość kompozytu KSB/cement oraz zbadano działanie nanokrzemionki w kompozycie KSB/cement, oznaczając ciepło hydratacji i skład produktów hydratacji.

2. Badania doświadczalne

2.1. Surowce

Do badań wybrano cement portlandzki CEM II 52,5 R, którego skład chemiczny i mineralny podano odpowiednio w tablicach 1 i 2. Polimerem jest lateks ECO7623 kopolimer styren-butadien [KSB], a jego właściwości przedstawiono w tablicy 3. Nanokrzemionkę [NK] stanowił aerożel o czystości 99,5% i wielkości ziaren około 150 nm. Woda do sporządzenia mieszanki była wodą wodociągową.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY [% MASOWY] CEMENTU PORTLANDZKIEGO CEM II 52,5 R

CHEMICAL COMPOSITION [MASS %] OF CEM II 52.5 R PORTLAND CEMENT

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	CaO _{free}
62.1	20.7	4.76	3.33	1.20	2.57	0.85	0.33	0.26	0.28

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD FAZOWY [% MASOWY] CEMENTU PORTLANDZKIEGO CEM II 52,5R

PHASE COMPOSITION [MASS %] OF CEM II 52.5R PORTLAND CEMENT

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaSO ₄
61	13	7	10	4

Tablica 3 / Table 3

PODSTAWOWE PARAMETRY LATEKSU KOPOLIMERU STYREN-BUTADIEN [KSB]

BASIC PROPERTIES OF STYRENE-BUTADIENE COPOLYMER LATEX [SB]

Average particle size Średni rozmiar cząstek, μm	pH	Minimum film-forming temperature Minimalna temperatura tworzenia filmu, °C	Solids content Zawartość suchej masy, %	Viscosity Lepkość, mPa·s ⁻¹	Glass transition temperature Temperatura zeszklenia, °C
0.200	7.0-9.0	15	51±1	35–150	14

In recent years, nanosilica has been widely used in cement-based materials, because of its small particle size, large specific surface area and high reactivity (22,23). It not only acts as a filler, increasing the cement paste density, but also serves as nucleation sites for hydrates formation. Nanosilica can also react with $Ca(OH)_2$ to form C-S-H gel, to increase the hydration rate of cement, accelerate the reaction processes, and shorten the setting time (26,28-30). However, the effect and mechanism of nanosilica in polymer modified cement-based materials was poorly investigated. This paper mainly discusses the effect of nanosilica on the setting time and early strength of SB/cement composite and analyzes the role of nanosilica in SB/cement composite from the perspective of hydration heat and hydration products, so as to regulate the setting and hardening process of SB/cement composite, economically and effectively.

2. Experimental

2.1. Raw materials

CEM II 52.5R Portland cement was selected for the tests, and its chemical and phase composition are shown in Tables 1 and 2, respectively. The polymer used was ECO7623 styrene-butadiene copolymer [SB] latex and its properties are shown in Table 3. The nanosilica [NA] used was the aerogel with a purity of 99.5% and particle size of about 150 nm. Mixing water was the tap water.

2.2. Sample preparation

Mixture ratio: the water to cement ratio in the experiment was fixed at 0.4. The ratio of polymer to cement – the mass ratio of solid SB to cement was 0.1. The ratio of nanosilica to cement in mass, m_{NA}/m_C , was 0.25%, 0.50%, 0.75%, 1.00%, 1.25% and 1.5%, respectively.

Mixing mode: first, the SB latex was mixed with water evenly, then the corresponding amount of nanosilica and cement homogeneous mixture was added. The mixture was then mixed for 120 s at a low speed, following by a break for 15 s, and then fast mixing for 120 s in the blender.

2.2. Przygotowanie próbek

Skład mieszanek: stosunek wody do cementu był stały i wynosił 0,4. Stosunek masowy polimeru do cementu [stosunek masowy stałego KSB do cementu] wynosił 0,1. Dodatek nanokrzemionki w stosunku do masy cementu, m_{NA}/m_c wynosił odpowiednio 0,25%, 0,50%, 0,75%, 1,00%, 1,25% i 1,5%.

Przygotowanie mieszanek: lateks KSB wymieszano z wodą, a następnie dodano odpowiednią ilość nanokrzemionki i cementu oraz mieszano w mieszalniku przez 120 s na niskich obrotach, z 15 sekundową przerwą, a następnie na szybkich obrotach przez 120 s.

2.3. Metody

Czas wiązania oznaczono zgodnie z chińską normą GB/T 1346-2011 *Standardowa metoda badania zapotrzebowania na wodę, czasu wiązania dla zwykłej konsystencji i właściwości cementu portlandzkiego, w celu określenia czasu wiązania kompozytowego materiału cementowego*.

Wczesna wytrzymałość: po wymieszaniu zaczynu zaformowano próbki w formie kostek o wymiarach 20 mm × 20 mm × 20 mm. Próbki umieszczono w komorze, w temperaturze 20°C i wilgotności względnej 90 ± 5%, na 24 godziny. Następnie próbki rozformowano i przechowywano w tych samych warunkach, aż do czasu badania. Wytrzymałość na ściskanie próbek mierzono odpowiednio po 24 h, 36 h, 48 h, 60 h i 72 h. Każda wytrzymałość na ściskanie jest średnią z badania sześciu próbek.

Szybkość wydzielania oraz ilość wydzielonego ciepła hydratacji cementu zostały zmierzone przy użyciu kalorymetru izotermicznego TAM Air 08. Temperatura hydratacji wynosiła 20°C. Dane zarejestrowano co 1 minutę, w ciągu 72 godzin.

Skład fazowy produktów hydratacji oznaczono za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej, przy użyciu dyfraktometru Rigaku D/max 2550 z grafitowym monochromatorem i promieniowaniem CuK α , generowanym przy 40 kV i 200 mA. Dyfraktogramy zebrano w zakresach kątowych: 8-13°, 17-19° i 30-36°. Wielkość kroku wynosiła 0,02° 2 theta zaś czas zliczania 4s, dla każdego kroku. Próbki przygotowywano i pielęgnowano w taki sam sposób, jak w przypadku badania wytrzymałości. Skład fazowy badano po 1 h, 6 h, 12 h, 24 h, 48 h i 72 h. Próbki pobrano z głębokości ≥ 1 mm od powierzchni, pokruszono na małe kawałki i moczo w absolutnym alkoholu etylowym, aby zatrzymać hydratację. Próbki były następnie suszone próżniowo w temperaturze 45°C i ciśnieniu 13 mbar do stałej masy, a następnie mielone na proszek.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Czas wiązania

W badaniach zastosowano cement portlandzki P II 52,5 R, przy stosunku wodno-cementowym 0,4. Czas początku wiązania cementu wynosił 160 min, a końca 240 min. Po dodaniu 10% KSB początek czasu wiązania wydłużył się do 420 min, a czas końca

2.3. Methods

Setting time was determined according to the Chinese standard GB/T 1346-2011 *Test methods for water requirement of normal consistency, setting time and soundness of the Portland cement*.

Early strength: after mixing, the paste was cast in 20 mm × 20 mm × 20 mm molds. All the samples were put into a curing room with a temperature of 20°C and a relative humidity of 90 ± 5% and cured for 24 h. Next, samples were demoulded and cured in the same conditions until the set age. The compressive strength of the samples was measured after 24 h, 36 h, 48 h, 60 h and 72 h, respectively. The compressive strength is an average of six specimens.

Heat of hydration: the heat evolution of cement hydration was measured with TAM Air 08 isothermal calorimeter. The hydration temperature was 20°C. Data were recorded every 1 minute for 72 h.

The samples phase composition, after right period of hydration, was examined with the XRD analysis using a Rigaku D/max 2550 X-ray diffractometer with graphite-monochromatized CuK α radiation, generated at 40 kV and 200 mA. Patterns were collected within the range of 8-13°, 17-19° and 30-36° with a step length of 0.02° and a 4s settle time for each step. Samples for XRD measurements were prepared and cured in the same way as samples for the early strength tests. The samples were examined after 1 h, 6 h, 12 h, 24 h, 48 h and 72 h of hydration respectively, taken at a depth of ≥ 1 mm from the surfaces, broken into small pieces, and soaked in superior pure ethanol to stop hydration. The samples were then dried in vacuum-oven at 13 mbar and 45°C until constant mass and then ground into powder.

3. Results and discussion

3.1. Setting Time

When the water to cement ratio is 0.4, pure cement has an initial setting time of 160 min and a final setting time of 240 min. With the addition of 10% SB, the initial setting time was prolonged to 420 min, while the final setting time was prolonged to 490 min. The initial setting time and the final setting time increased by 162% and 104% respectively, which means the rate of setting and hardening process is very slow.

Fig. 1 shows the relationship between the setting time of SB/cement composite cementitious material and the addition of nanosilica. It can be seen that the setting time decreases rapidly with the increase of nanosilica addition. When the addition of nanosilica is 1.50%, the initial setting time is reduced to 100 min, and the final setting time is reduced to 270 min, shortened by 76% and 45% respectively, which has reached the setting time of neat cement, indicating that nanosilica can significantly shorten the setting time of SB /cement composite cementitious materials

wiązania do 490 min. Czasy początku i końca wiązania wydłużyły się odpowiednio o 162% i 104%.

Na rys. 1 przedstawiono zależność czasu wiązania kompozytu cementowego KSB/cement, od dodatku nanokrzemionki. Można zauważyć, że czas wiązania gwałtownie maleje wraz ze zwiększeniem dodatku nanokrzemionki. Gdy dodatek nanokrzemionki wynosi 1,50%, początek czasu wiązania skraca się do 100 min, a koniec czasu wiązania skraca się do 270 min, czyli odpowiednio o 76% i 45%, osiągając szybkość wiązania zwykłego cementu. Wskazuje to, że nanokrzemionka może znacznie skrócić czas wiązania kompozytowych materiałów cementowych KSB/cement.

3.2. Wczesna wytrzymałość

Na rys. 2 przedstawiono zależność czasu wczesnej wytrzymałości kompozytu cementowego KSB/cement, od dodatku nanokrzemionki. Można zauważyć, że gdy dodatek nanokrzemionki wynosi od 0,25% do 0,50%, wytrzymałość wczesna kompozytu cementowego KSB/cement wzrasta gwałtownie, wraz ze wzrostem dodatku nanokrzemionki. Natomiast, gdy dodatek wynosi od 0,5% do 1,50%, wytrzymałość wczesna wzrasta powoli, wraz ze zwiększeniem dodatku. Gdy dodatek nanokrzemionki wynosi 1,50%, wytrzymałość kompozytu cementowego KSB/cement po 24 h, 36 h, 48 h, 60 h i 72 h wynosi odpowiednio: 13,7 MPa, 24,7 MPa, 25,1 MPa, 26,1 MPa i 26,4 MPa. Natomiast, wytrzymałość wczesna tych próbek bez nanokrzemionki w tym samym wieku, wynosi odpowiednio 10,1 MPa, 15,5 MPa, 18,7 MPa, 19,0 MPa i 21,0 MPa. W porównaniu z tymi ostatnimi, wczesna wytrzymałość w odpowiednim wieku wzrasta odpowiednio o 35%, 59%, 34%, 37% i 26%. Dlatego nanokrzemionka może wspomagać wczesny rozwój wytrzymałości kompozytu cementowego KSB/cement, to znaczy wspomagać proces jego twardnienia.

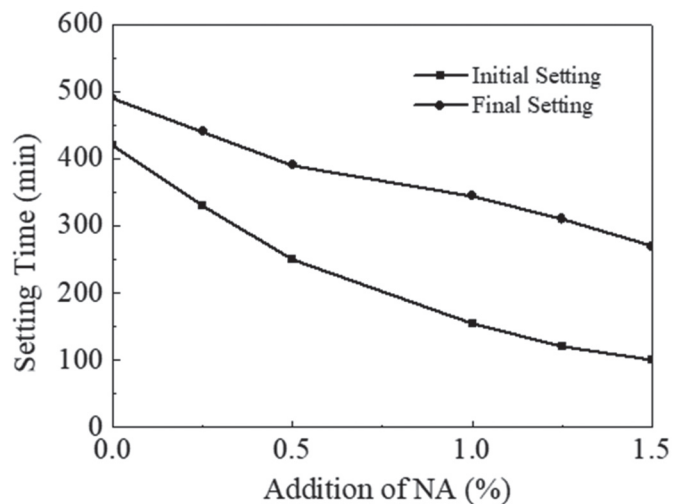
3.3. Hydratacja

W niniejszej części opisano wyniki badania procesu hydratacji kompozytu KSB/cement z 1,5% nanokrzemionki. Określono wpływ dodatku nanokrzemionki, na hydratację kompozytu cementowego. w celu poznania jak wpływa nanokrzemionka na wiązanie i twardnienie kompozytu cementowego KSB/cement.

Szybkość wydzielania ciepła

Na rys. 3 przedstawiono krzywe kalometryczne hydratacji kompozytu cementowego KSB/cement z dodatkiem 1,50% i bez nanokrzemionki [a: 0-0,3 godz.; b: 0-72 godz.]. Na rys. 3(a) widać, że pierwszy efekt egzotermiczny pojawia się zarówno w próbce modyfikowanej jak i kontrolnej po 2-3 min hydratacji, a szybkość hydratacji próbki modyfikowanej jest nieco większa niż wzorcowej, w ciągu pierwszych 18 minut. Rozpuszczanie ziaren cementu i tworzenie się ettringitu odgrywa ważną rolę w procesie hydratacji, co wykazuje, że nanokrzemionka przyspiesza ten proces.

Jak wynika z rys. 3(b), okres indukcji próbki z dodatkiem nanokrzemionki kończy się po 2h, natomiast kontrolnej, po 5 h. W porównaniu z próbką kontrolną, okres indukcji próbki zmodyfikowanej



Rys. 1. Zależność czasu wiązania kompozytu KSB/cement od dodatku nanokrzemionki

Fig. 1. Relationship between the setting time of SB/cement composite cementitious material and the addition of NA

3.2. Early Strength

Fig. 2 shows the relationship between the early strength of SB/cement composite cementitious material and the addition of nanosilica. It can be seen that when the addition of nanosilica is between 0.25% and 0.50%, the early strength of SB/cement composite cementitious material increases rapidly with the increase of nanosilica addition. When the addition is between 0.5% and 1.50%, the early strength increases slowly as the addition increases. When the addition of nanosilica is 1.50%, the strength of SB/cement composite cementitious material after 24h, 36h, 48h, 60h and 72h is 13.7 MPa, 24.7 MPa, 25.1MPa, 26.1 MPa and 26.4 MPa respectively, while the early strength of those samples without nanosilica at the same age is 10.1 MPa, 15.5 MPa, 18.7 MPa, 19.0 MPa and 21.0 MPa, respectively. Compared with the latter, the former early strength at corresponding age increases by 35%, 59%, 34%, 37% and 26%, respectively. Therefore, nanosilica can promote the early strength development of SB/cement composite cementitious material, that is, to promote the hardening process of composite cementitious material.

3.3. Hydration

In this section, the hydration of SB/cement composite with 1.5% nanosilica addition is studied. The influence of nanosilica on the hydration of the composite cementitious material is studied to explore the improvement mechanism of nanosilica on the setting and hardening of SB/cement composite cementitious material.

Heat evolution rate

Fig. 3 shows the calorimetric curve of hydrating SB/cement composite cementitious material with 1.50% and without nanosilica [a: 0-0.3 h; b: 0-72h]. It can be seen from Fig. 3(a) that the first exothermic peak appears in both the modified sample and the control

nanokrzemionką, skrócił się o 60%. Rys. 3(b) pokazuje również, że okres przyspieszenia hydratacji próbki z nanokrzemionką trwa około 11 h, a maksymalna szybkość reakcji egzotermicznej wynosi 2,7 mW/g, podczas gdy dla próbki kontrolnej trwa 13 h, a maksymalna szybkość reakcji egzotermicznej wynosi 2,3 mW/g. Główny efekt egzotermiczny, w przypadku zmodyfikowanej próbki, pojawia się 5 godzin wcześniej niż w przypadku próbki wzorcowej. Jak wiadomo, ciepło hydratacji tego etapu pochodzi głównie z hydratacji C_3S . Widać więc, że nanokrzemionka sprzyja hydratacji C_3S , w okresie przyspieszenia hydratacji.

W okresie spowolnienia hydratacji, dyfuzja jonów stopniowo zajmuje miejsce reakcji chemicznej, jako czynnik kontrolujący szybkość hydratacji. Szybkość reakcji po tym okresie dla obu próbek jest prawie taka sama. Ponadto, w próbce wzorcowej po 40 h hydratacji, pojawia się słaby efekt egzotermiczny związany z przemianą AFt w AFm. Na krzywej kalorymetrycznej próbki z nanokrzemionką nie stwierdzono takiego efektu, a przyczyna tego zjawiska pozostaje do przeanalizowania.

Ilość wydzielonego ciepła oraz stopień przereagowania

Na rys. 4 przedstawiono całkowitą krzywą kalorymetryczną hydratacji kompozytu KSB/cement, z dodatkiem 1,50% i bez nanokrzemionki. Wyraźnie widać, że próbka zmodyfikowana nanokrzemionką, w całym badanym okresie wydziela więcej ciepła hydratacji, niż próbka wzorcowca.

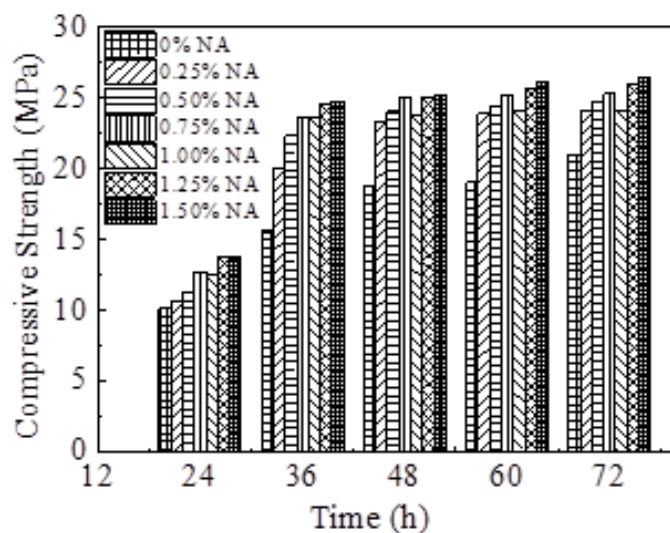
Na podstawie ciepła hydratacji można obliczyć stopień hydratacji (34). W tabelicy 4 podano stopień hydratacji kompozytu cementowego KSB/cement z dodatkiem 1,50% oraz bez dodatku nanokrzemionki. Z danych zawartych w tabelicy wynika, że w okresie 0-72 h stopień hydratacji zaczynu cementowego z nanokrzemionką jest zawsze większy niż we wzorcu i istnieje różnica, która jednak ulega zmniejszeniu. Pomimo tego, nadal istnieje duża różnica między nimi w stopniu hydratacji, po 72 h jej przebiegu. Można więc stwierdzić, że nanokrzemionka może zwiększać wczesną hydratację kompozytu.

Produkty hydratacji

Produkty hydratacji glinianów wapnia

Na rys. 5 pokazano dyfraktogramy zaczynów KSB/cement z dodatkiem 1,50% i bez nanokrzemionki w różnym okresie, dla kątów 2θ pomiędzy 8° a 13° . Refleks, który pojawia się przy wartości 2θ około $9,1^\circ$ odpowiada charakterystycznej płaszczyźnie krystalograficznej (100) AFt, a około $11,6^\circ$ uwodnionemu glinianowi wapnia C_4AH_{13} , natomiast około $12,2^\circ$ - C_4AF (31). Z rysunku wynika, że próbka zmodyfikowana i wzorcowca mają prawie takie same intensywności refleksów, pochodzących od C_4AH_{13} i C_4AF po 72h hydratacji, co wykazuje, że nanokrzemionka ma niewielki wpływ na tworzenie się C_4AH_{13} , jak również na hydratację C_4AF .

Program MDI Jade 6.5 zastosowano do opracowania danych z dyfraktogramów, w celu obliczenia odległości międzypłaszczyznowych $[d]$ oraz intensywności refleksów $[I_{integ}]$. Stosunek $[R]$ za-



Rys. 2. Zależność pomiędzy wytrzymałością wczesną kompozytu KSB/ cementa a dodatkiem nanokrzemionki

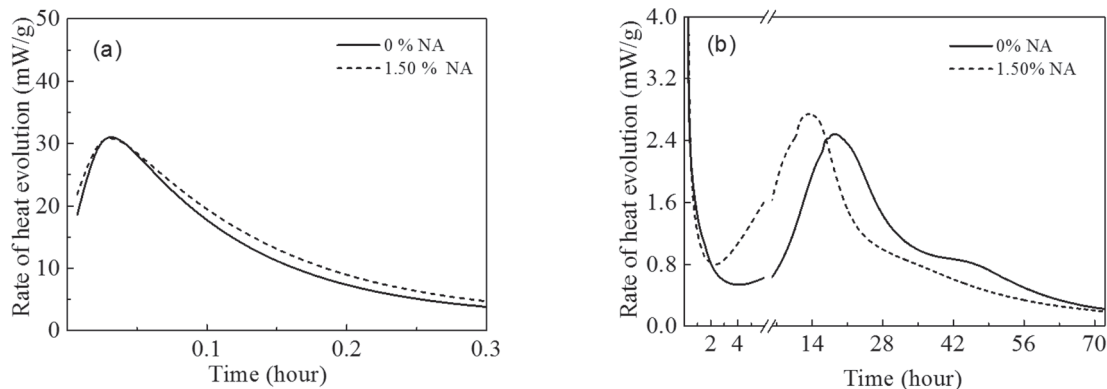
Fig. 2. Relationship between the early strength of SB/cement composite cementitious material and the addition of NA

after 2-3 min of hydration, and the hydration rate of the modified sample is slightly higher than that of the control within 0.3h. The dissolution of cement particles and the formation of ettringite play important roles in the heat evolution during hydration, which indicates that nanosilica promotes the development of this process. In Fig. 3(b), it is shown that the induction period of the modified sample with nanosilica ends after 2 h of hydration, while that of the control ends after 5 h of hydration. Compared with the control, the induction period of the modified sample is shortened by 60%. Fig. 3(b) also exhibits that the hydration acceleration period of the modified sample lasts for about 11 h, and the maximum exothermic rate is 2.7 mW/g, while that of the control lasts for 13 h, and the maximum exothermic rate is 2.3 mW/g. The second exothermic peak of the modified sample appears 5 h earlier than that of the control. As is known that the hydration heat of this stage is mainly from C_3S hydrolysis. Therefore, it is obvious that nanosilica promotes the hydration of C_3S in the acceleration period.

When getting to the hydration deceleration period, ions diffusion rate gradually take place of chemical reaction to control the hydration rate of the modified sample and the control, and completely takes charge after the hydration stabilization period finally. The exothermic rate of the two samples is almost the same in the stabilization period. In addition, a weak peak of exothermic rate generated by the transformation from AFt to AFm, appears in the control sample after 40 h hydration, but there is no corresponding exothermic rate peak in the modified sample, and the reason remains to be analyzed.

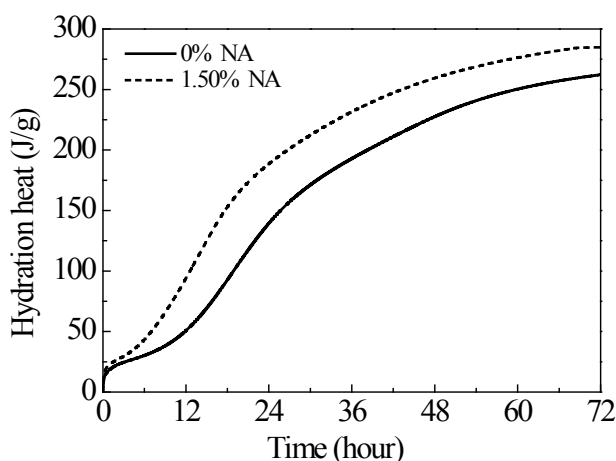
The heat of hydration and degree of hydration

Fig. 4 shows the hydration heat of SB/cement composite cementitious material with 1.50% and without nanosilica. It is clear that the modified sample with nanosilica always has much higher hydration



Rys. 3. Krzywe kalometryczne hydratacji kompozytu KSB/cement z dodatkiem 1,50% i bez dodatku nanokrzemionki [0-0,3 h; b: 0-72h]

Fig. 3. Calorimetric curves of SB/cement with 1.50% and without NA [a: 0-0.3 h; b: 0-72h]



Rys. 4. Ciepło hydratacji kompozytu cementowego KSB/cement z dodatkiem 1,50% i bez nanokrzemionki

Fig. 4. Hydration heat of SB/cement composite cementitious material with 1.50% and without nanosilica

wartości hydratów w kompozycie KSB/cement z nanokrzemionką i w próbce wzorcowej, obliczany był za pomocą równania (1).

$$R = (I_{\text{integ}})_{\text{próbka zmodyfikowana}} / (I_{\text{integ}})_{\text{próbka kontrolna}} \quad (1)$$

W tabelicy 5 zestawiono intensywności refleksów pochodzących od AFt, dla zaczynów KSB/cement z dodatkiem 1,50% nanokrzemionki i bez nanokrzemionki, w różnym wieku. Zaczyn z nanokrzemionką ma generalnie nieco większą zawartość AFt niż zaczyn wzorcowy w ciągu pierwszych 12 h hydratacji, odpowiednio 1,13, 1,08 i 1,15 razy w wieku 1 h, 6 h i 12 h. Odwrotną zależność notuje się w okresie hydratacji 24-72 h, co przypisuje się konwersji AFt do AFm. Zawartość AFt w próbce zmodyfikowanej wynosi 0,84,

Tablica 4 / Table 4sample

STOPIEŃ HYDRATACJI KOMPOZYTU CEMENTOWEGO KSB/CEMENT Z DODATKIEM 1,50% I BEZ DODATKU NANOKRZEMIONKI [NK], %
THE HYDRATION DEGREE OF SB/CEMENT COMPOSITE CEMENTITIOUS MATERIAL WITH 1.50% AND WITHOUT NANOSILICA [NA], %

Hydration time / Czas hydratacji, h	12	24	36	48	60	72
Without NA / Bez udziału NK	10	30	41	48	53	55
With 1.50% NA / Z 1,50% udziałem NK	20	40	49	55	58	61

heat than the control in the period of 0-72 h, and a certain gap between two of them is always kept, but both of them tend to be stable in the end.

Based on the hydration heat, the hydration degree can be calculated [34]. Table 4 exhibits the hydration degree of SB/cement composite cementitious material with 1.50% and without nanosilica. It can be seen from the table that there is always higher hydration degree in the cementitious material with nanosilica than in the control during the period of 0-72h and there is a gap, which however is narrowing. Nonetheless, there is still a much big gap between two of them in the hydration degree at the age of 72h hydration. So it can be concluded that nanosilica can promote the early hydration of the composite.

Hydration products

Aluminates hydration products

The XRD patterns for SB/cement composite cementitious material with 1.50% and without nanosilica at different ages are shown in Fig. 5 for scattering angle 2θ between 8° and 13° . Among them, the peak which appears at a 2θ value around 9.1° corresponds to characteristic crystallographic plane (100) of AFt, around 11.6° to hydrated calcium aluminate C_4AH_{13} , around 12.2° to C_4AF (31). It is shown from the figure that the modified sample and the control had almost the same peaks of C_4AH_{13} and C_4AF after 0-72h hydration, indicating that nanosilica has little effect on the formation of C_4AH_{13} as well as the hydration of C_4AF .

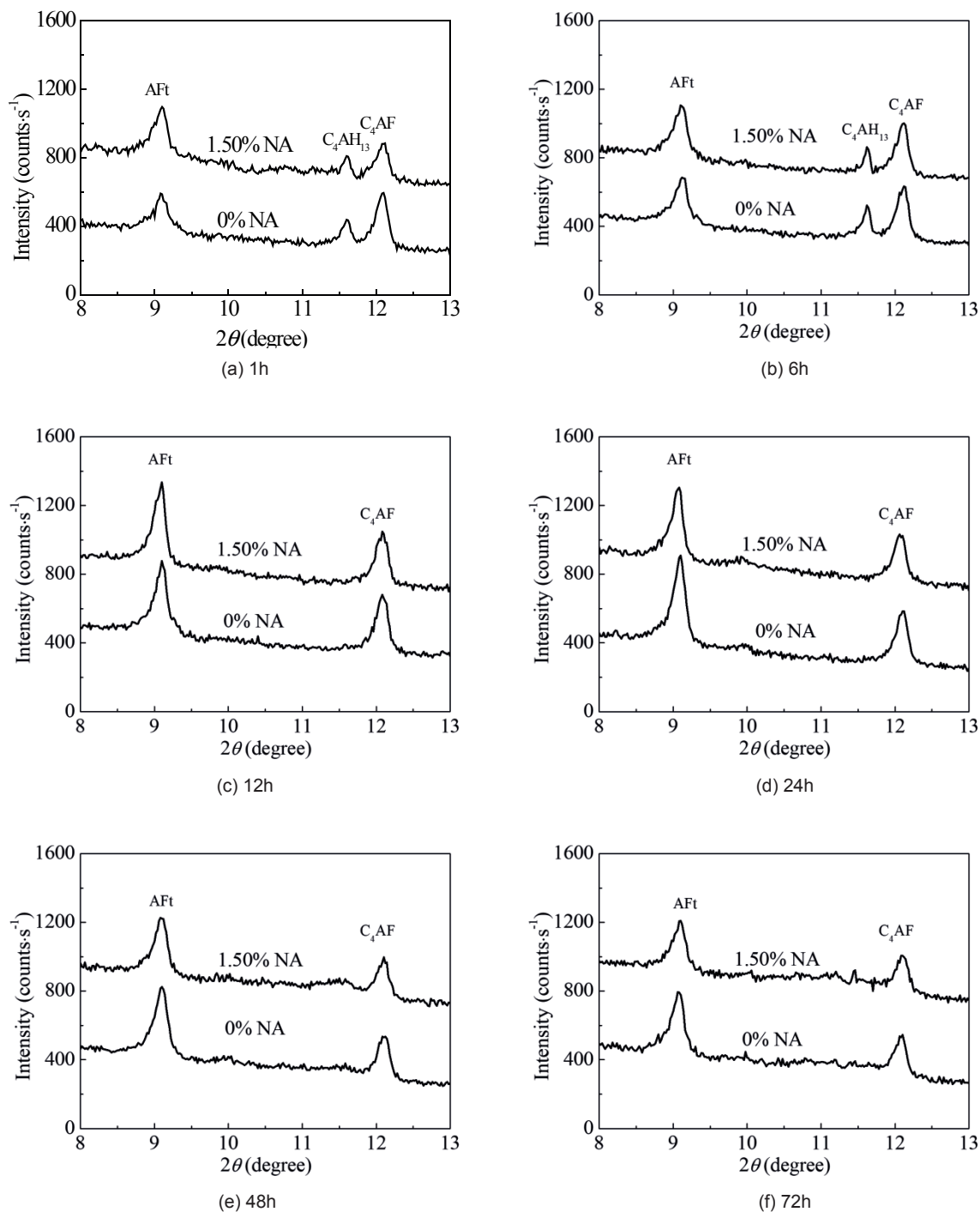
The program of MDI Jade 6.5 was used to process the XRD results to obtain the interplanar spacing $[d]$ and integrated intensity $[I_{\text{integ}}]$. The ratio $[R]$ of hydrates content in SB/cement with nano-silica and in the control was calculated using equation (1).

0,96 i 0,71 zawartości AFt w próbce wzorcowej, odpowiednio po 24 h, 48 h i 72 h. Można stwierdzić, że zmodyfikowana próbka ma nieco większą szybkość hydratacji niż próbka kontrolna, szybciej powstaje AFt i konwersja AFt w AFm, co wskazuje, że nanokrzemionka może przyspieszać hydratację C_3A , ale nie wykazuje dużego efektu.

Na rys. 6 pokazano dyfraktogramy zaczynów KSB/cement z dodatkiem 1,50% i bez nanokrzemionki, w zakresie kątów 2θ pomiędzy 30° a 36° . Refleks, który pojawia się przy wartości 2θ około $33,2^\circ$ odpowiada charakterystycznej płaszczyźnie krystalograficznej (440) dla C_3A , a refleks około $32,2^\circ$ odpowiada charakterystycz-

$$R = (I_{\text{integ}})_{\text{modified sample}} / (I_{\text{integ}})_{\text{control}} \quad (1)$$

The integrated results of XRD characteristic diffraction peaks are listed in Table 5 for AFt from SB/cement composite cementitious material with 1.50% and without nanosilica, at different ages. Combined Fig. 5 with Table 5, it can be found that the modified sample has slightly higher content of AFt than the control during the first 12 h of hydration in general, and the former at the age of 1h, 6h and 12 h is 1.13, 1.08 and 1.15 times of the latter, respectively. The situation is opposite during the hydration period of 24-72h, which is attributed to the conversion of AFt to AFm, and the content of AFt in the modified sample is 0.84, 0.96 and 0.71 times of that in



Rys. 5. Wycinki dyfraktogramów zaczynów KSB/cement z dodatkiem 1,50% i bez nanokrzemionki [NA] w różnym wieku dla kątów 2θ pomiędzy 8° a 13° .

Fig. 5. The XRD patterns for SB/cement composite cementitious material with 1.50% and without nanosilica [NA] at different ages for 2θ angles between 8° and 13°

Tablica 5 / Table 5

INTENSYWNOŚCI REFLEKSÓW DLA AFT DLA ZACZYNÓW KSB/CEMENT Z DODATKIEM 1,50% NANOKRZEMIONKI I BEZ NANOKRZEMIONKI W RÓŻNYM WIEKU

THE INTEGRATED RESULTS OF XRD CHARACTERISTIC DIFFRACTION PEAK FOR AFT FROM SB/CEMENT COMPOSITE CEMENTITIOUS MATERIAL WITH 1.50% AND WITHOUT NANOSILICA AT DIFFERENT AGES

Curing time	m_{NA}/m_c	$D, \text{Å}$	$I_{\text{integ}}, \text{counts}$	$R, -$
1h	0	9.730	11849	1.00
	1.50%	9.710	13357	1.13
6h	0	9.687	15586	1.00
	1.50%	9.708	16833	1.08
12h	0	9.709	19281	1.00
	1.50%	7.912	22177	1.15
24h	0	9.712	26137	1.00
	1.50%	9.734	21888	0.84
48h	0	9.710	19686	1.00
	1.50%	9.729	18909	0.96
72h	0	9.750	17201	1.00
	1.50%	9.711	12254	0.71

nej płaszczyźnie krystalograficznej (220) C_3S (31). W tablicy 6 zestawiono intensywności refleksów C_3A kompozytu KSB/cement, z dodatkiem 1,50% nanokrzemionki i bez nanokrzemionki, w różnym wieku.

Analizując wyniki pokazane na rys. 6 i w tabeli 6 można stwierdzić, że próbka zmodyfikowana ma nieco mniejszą zawartość C_3A , niż próbka wzorcowa, a dla próbek zmodyfikowanych w wieku 1h, 6h, 12h, 24h, 48h i 72h zawartość C_3A wynosi 0,95, 0,96, 0,84,

Tablica 7 / Table 7

INTENSYWNOŚĆ REFLEKSÓW C_3S DLA ZACZYNÓW KSB/CEMENT Z DODATKIEM 1,50% NANOKRZEMIONKI I BEZ NANOKRZEMIONKI W RÓŻNYM WIEKU

THE INTEGRATED RESULTS OF XRD CHARACTERISTIC DIFFRACTION PEAKS FOR C_3S FROM SB/CEMENT COMPOSITE CEMENTITIOUS MATERIAL WITH 1.50% AND WITHOUT NANOSILICA AT DIFFERENT AGES

Curing time	m_{NA}/m_c	$D, \text{Å}$	$I_{\text{integ}}, \text{counts}$	$R, -$
1h	0	2.778	320344	1.00
	1.50%	2.779	310734	0.97
6h	0	2.779	313937	1.00
	1.50%	2.776	281903	0.89
12h	0	2.779	278699	1.00
	1.50%	2.779	240258	0.86
24h	0	2.778	246665	1.00
	1.50%	2.779	214630	0.87
48h	0	2.778	205020	1.00
	1.50%	2.781	179393	0.88
72h	0	2.781	140951	1.00
	1.50%	2.781	128138	0.91

Tablica 6 / Table 6

INTENSYWNOŚCI REFLEKSÓW C_3A DLA ZACZYNÓW KSB/CEMENT Z DODATKIEM 1,50% NANOKRZEMIONKI I BEZ NANOKRZEMIONKI W RÓŻNYM WIEKU

THE INTEGRATED RESULTS OF XRD CHARACTERISTIC DIFFRACTION PEAK FOR C_3A FROM SB/CEMENT COMPOSITE CEMENTITIOUS MATERIAL WITH 1.50% AND WITHOUT NANOSILICA AT DIFFERENT AGES

Curing time	m_{NA}/m_c	$D, \text{Å}$	$I_{\text{integ}}, \text{counts}$	$R, -$
1h	0	2.695	16784	1.00
	1.50%	2.695	15972	0.95
6h	0	2.693	15961	1.00
	1.50%	2.693	15339	0.96
12h	0	2.693	13857	1.00
	1.50%	2.696	11646	0.84
24h	0	2.696	10183	1.00
	1.50%	2.695	7586	0.74
48h	0	2.693	2309	1.00
	1.50%	2.693	1475	0.64
72h	0	2.696	1364	1.00
	1.50%	2.696	-	-

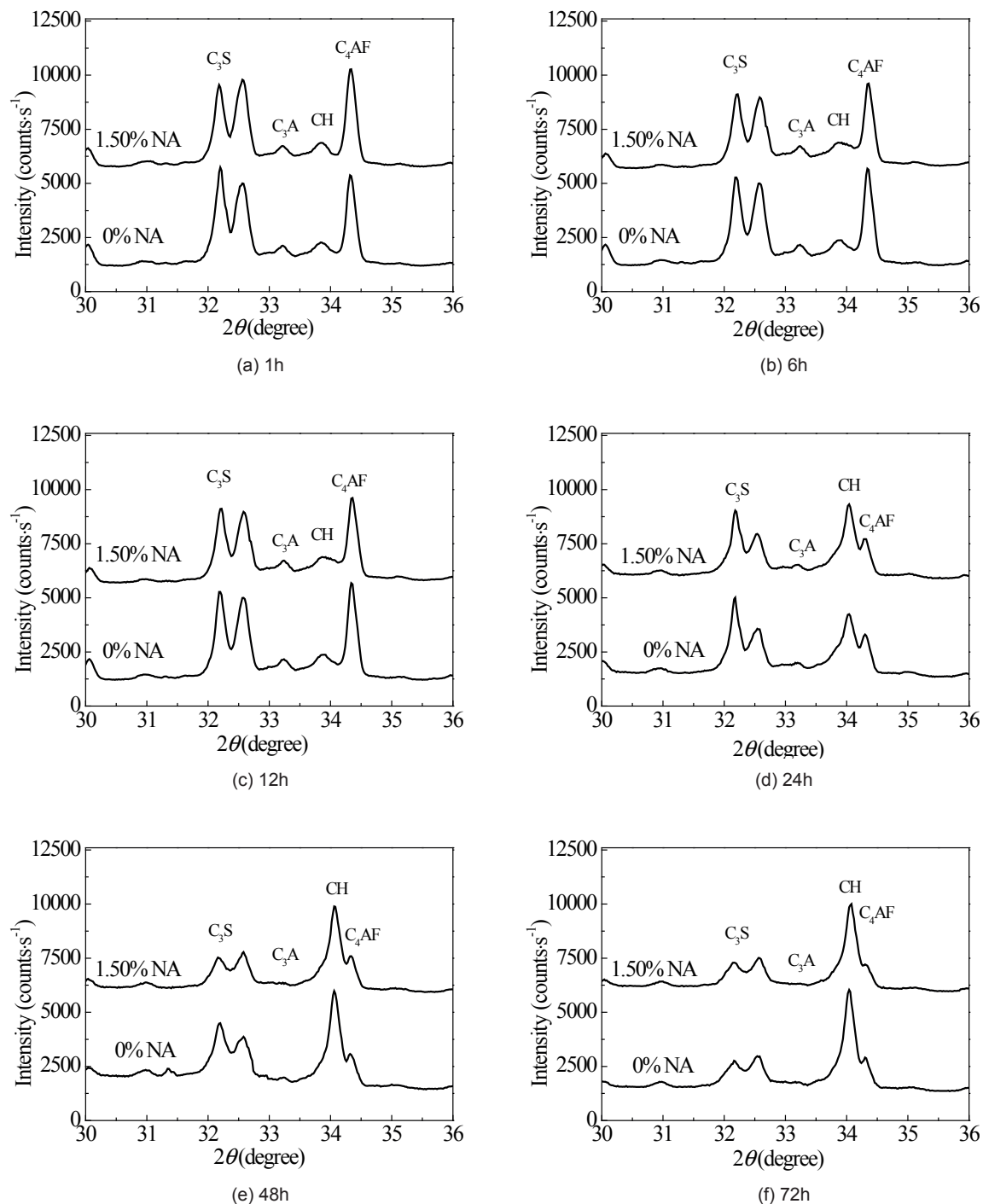
the control at 24h, 48h and 72h, respectively. It can be concluded that the modified sample has slightly faster reaction rate than the control in the formation of Aft and the conversion from Aft to AFm, which indicates that nanosilica can promote the hydration of C_3A , but it doesn't show a strong effect.

The XRD patterns for SB/cement composite cementitious material with 1.50% and without nanosilica at different ages are shown in Fig.6 for scattering angle 2θ between 30° and 36° . Among them, the peak which appears at a 2θ value around 33.2° corresponds to characteristic crystallographic plane (440) of C_3A , and the peak around 32.2° corresponds to characteristic crystallographic plane (220) of C_3S [31]. The integrated results of XRD characteristic diffraction peak are listed in Table 6 for C_3A from SB/cement composite cementitious material with 1.50% and without nanosilica at different ages.

Combined Fig. 6 with Table 6, it can be found that the modified sample has slightly lower content of C_3A than the control, and for the modified samples at the age of 1h, 6h, 12h, 24h, 48h and 72h, the content of C_3A is 0.95, 0.96, 0.84, 0.74, 0.64 and 0 times of that in the control, which indicates that more C_3A is involved in the hydration of modified sample at the same age compared with the control, thus in this way the effect of nanosilica on the hydration of C_3A is further confirmed.

Calcium silicate hydration products

The integrated results of XRD characteristic diffraction peak corresponding to C_3S in Fig. 6 are listed in Table 7. Data in Fig. 6 and Table 7 show that the modified sample always has lower content of C_3S than the control within 72h, and for the modified sample at the age of 1h, 6h, 12h, 24h, 48h and 72h, the content of C_3S is



Rys. 6. Dyfraktogramy zaczynów KSB/cement z dodatkiem 1,50% i bez nanokrzemionki [NA] w różnym wieku dla kąta 2θ pomiędzy 30° a 36°

Fig. 6. The XRD patterns for SB/cement composite cementitious material with 1.50% and without nanosilica at different ages for scattering angle 2θ between 30° and 36°

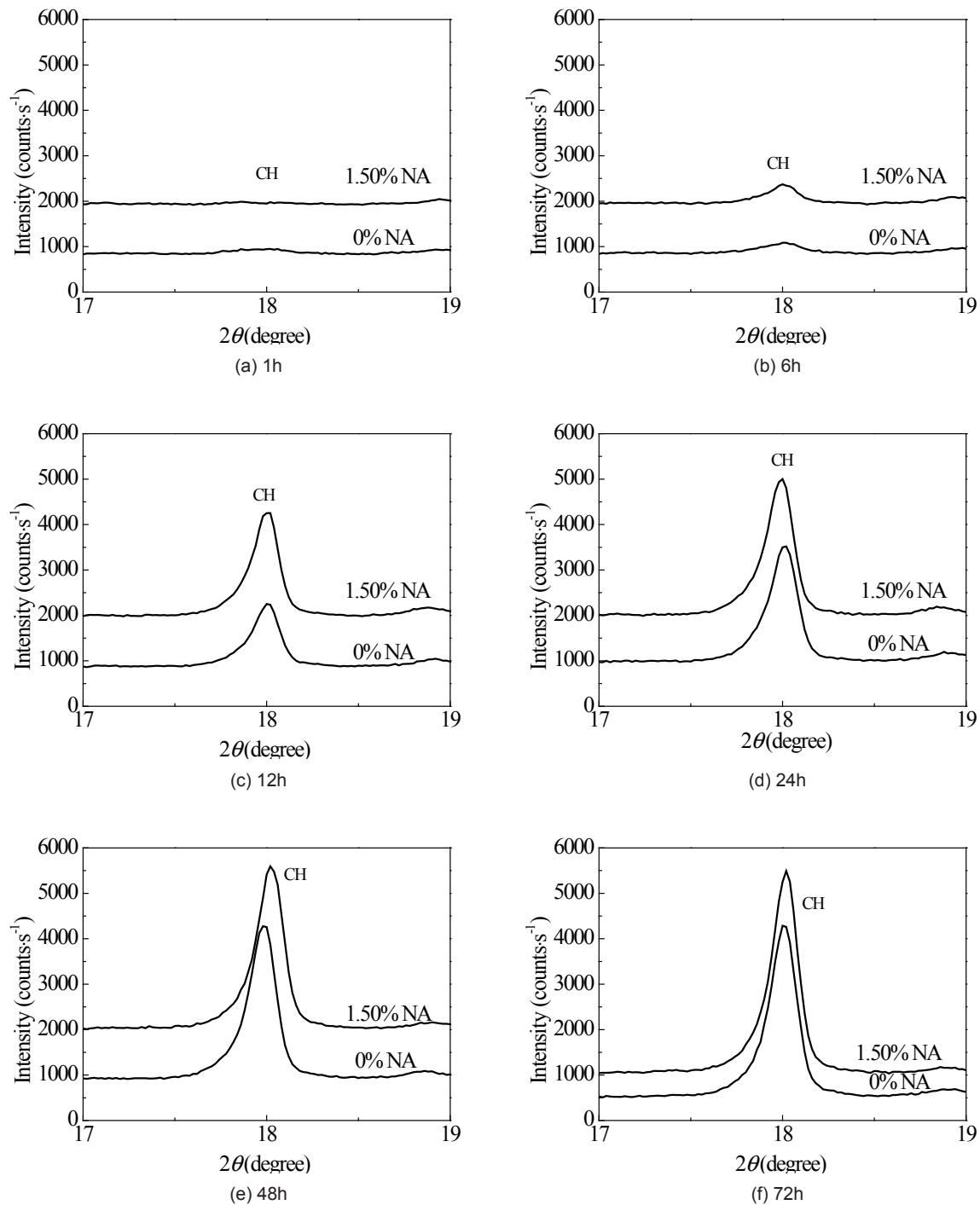
0,74, 0,64 i 0 zawartości C_3A w próbce wzorcowej, co wykazuje na większy stopień przereagowania C_3A w zaczynie z dodatkiem nanokrzemionki, w porównaniu z próbką wzorcową. Pozwala to dodatkowo potwierdzić wpływ nanokrzemionki na hydratację C_3A .

Produkty hydratacji krzemianów wapnia

Intensywności refleksu odpowiadającego C_3S na rys. 6, zestawiono w tabelicy 7. Zaczyn z nanokrzemionką ma mniejszą zawartość C_3S niż próbka wzorcową, w całym badanym okresie 72 godzin. W wieku 1h, 6h, 12h, 24h, 48h i 72h, zawartość C_3S w próbce z nanokrzemionką wynosi odpowiednio 0,97, 0,89, 0,86, 0,87,

0,97, 0,89, 0,86, 0,87, 0,88 and 0,91 times of that in the control respectively, which indicates that the nanosilica plays a role to the hydration of C_3S .

In order to further find out the effect of nanosilica on the hydration of C_3S in the composite cementitious material, the hydration product $Ca(OH)_2$ was characterized. The XRD patterns for SB/cement composite cementitious material with 1.50% and without nanosilica at different ages are shown in Fig.7 for scattering angle 2θ between 17° and 19° . Among them, the peak which appears at a 2θ value around 18° corresponds to characteristic crystallographic plane (001) of $Ca(OH)_2$ [31]. The integrated results of the XRD characteristic diffraction peak are listed in Table 8.



Rys. 7. Dyfraktogramy zaczynów KSB/cement z dodatkiem 1,50% i bez nanokrzemionki [NA] w różnym wieku dla kątów 2θ pomiędzy 17° a 19°

Fig. 7. The XRD patterns for SB/cement composite cementitious material with 1.50% and without nanosilica [NA] at different ages for scattering angles 2θ between 17° and 19°

0,88 i 0,91 jego zawartości w próbce wzorcowej. Wykazuje to, że nanokrzemionka odgrywa rolę w hydratacji C_3S .

W celu dalszego poznania wpływu nanokrzemionki na hydratację C_3S , w kompozytach KSB/cement, zbadano powstawanie $Ca(OH)_2$. Dyfraktogramy zaczynów KSB/cement z dodatkiem 1,50% i bez nanokrzemionki, dla kątów 2θ pomiędzy 17° a 19° , pokazano na rys. 7. Refleks przy wartości 2θ około 18° odpowiada charakterystycznej płaszczyźnie krystalograficznej (001) $Ca(OH)_2$ (31). Obliczone intensywności tego refleksu pokazano w tabelicy 8.

Based on the data presented in Fig. 7 and Table 8, it can be found that the modified sample with nanosilica always has a higher content of $Ca(OH)_2$ than the control within 72 h of hydration, and for the modified sample at the age of 1h, 6h, 12h, 24h, 48h and 72h, the content of $Ca(OH)_2$ is 1.60, 1.49, 1.65, 1.16, 1.05 and 1.03 times of that in the control. $Ca(OH)_2$ is the hydration product of C_3S . Its higher content reflects the contribution of nanosilica to the hydration of C_3S , which is mutually confirmed with the earlier hydration acceleration period and higher exothermic rate peak appeared in Fig. 3.

Zestawiając dane z rys. 7 i tabeli 8 można stwierdzić, że próbka zmodyfikowana nanokrzemionką ma większą zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$ niż próbka kontrolna, w czasie pierwszych 72 h hydratacji. Dla próbki zmodyfikowanej po 1h, 6h, 12h, 24h, 48h i 72h zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wynosi odpowiednio 1,60, 1,49, 1,65, 1,16, 1,05 i 1,03 zawartości $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w próbce wzorcowej. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jest produktem hydrolizy C_3S . Jego większa zawartość odzwierciedla przyspieszający wpływ nanokrzemionki na hydrolizę C_3S , co zostało potwierdzone przez badania kalorymetryczne, których wyniki pokazano na rys. 3.

3.4. Dyskusja wyników

Jak wykazano wcześniej, nanokrzemionka może przyspieszać hydratację C_3A i C_3S , przyspieszając w ten sposób wczesną hydratację cementu, co wynika prawdopodobnie z nanometrycznego rozmiaru cząstek krzemionki. Zastosowano nanokrzemionkę o średnicy ok. 150 nm, stąd ma ona bardzo dużą powierzchnię właściwą. Z tego powodu może pełnić prawdopodobnie rolę zarodków heterogenicznych, w procesie hydratacji cementu. Mały rozmiar ziaren nanokrzemionki umożliwia jej fizyczny wpływ na hydratację cementu [27]. Ponadto, nanokrzemionka może w reakcji pucolanowej reagować z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – produktem hydrolizy C_3S , w wyniku czego przyspieszeniu ulega hydroliza C_3S [32].

Przyczyną wpływu nanokrzemionki na hydratację C_3A we wczesnym okresie jest, że może ona przyspieszać hydrolizę C_3S i zwiększać ilość powstającego $\text{Ca}(\text{OH})_2$, właśnie w tym okresie, co może także przyspieszać powstawanie AFt, z hydratacji C_3A .

Powodem, dla którego nanokrzemionka ma zdolność przyspieszania procesu wiązania i twardnienia kompozytu polimer/cement jest nie tylko wcześniejsze tworzenie się kryształów AFt, służących jako szkielet nośny. Jest to również hydroliza C_3S , a także samej nanokrzemionki, która w znacznych ilościach łączy się z żelem C-S-H, który ma duże znaczenie dla mikrostruktury cementu, łącząc jej poszczególne elementy (33). Prowadzi to do szybkiego rozwoju wytrzymałości i większej szybkości procesu wiązania i twardnienia kompozytu polimer/cement.

4. Wnioski

Nanokrzemionka może przyspieszać proces wiązania i twardnienia kompozytu cementowego KSB/cement, co objawia się skróceniem czasu wiązania i zwiększeniem wytrzymałości wczesnej. Gdy dodatek nanokrzemionki wynosi 1,50%, początkowy i końcowy czas wiązania skraca się odpowiednio o 76% i 45%, osiągając szybkość wiązania zwykłego cementu portlandzkiego, a wytrzymałość w czasie 24 h, 36 h, 48 h, 60 h i 72 h wzrasta odpowiednio o 35%, 59%, 34%, 37% i 26%.

Przyspieszający wpływ nanokrzemionki na proces wiązania i twardnienia kompozytu cementowego KSB/cement, jest ściśle związany z jej przyspieszającym wpływem na hydratację. Nanokrzemionka może znacznie skrócić okres indukcji kompozytu cementowego KSB/cement. Gdy dodatek nanokrzemionki wynosi 1,50%, okres

Tablica 8 / Table 8

INTENSOWNOŚCI REFLEKSÓW $\text{Ca}(\text{OH})_2$ DLA ZACZYŃNÓW KSB/CEMENT Z DODATKIEM 1,50% NANOKRZEMIONKI I BEZ NANOKRZEMIONKI W RÓŻNYM WIEKU

THE INTEGRATED RESULTS OF XRD CHARACTERISTIC DIFFRACTION PEAK FOR $\text{Ca}(\text{OH})_2$ FROM SB/CEMENT COMPOSITE CEMENTITIOUS MATERIAL WITH 1.50% AND WITHOUT NANOSILICA AT DIFFERENT AGES

Curing time	m_{NA}/m_c	$D, \text{Å}$	I_{integ} , counts	$R, -$
1h	0	4.918	7976	1.00
	1.50%	4.908	12730	1.60
6h	0	4.917	13289	1.00
	1.50%	4.924	19838	1.49
12h	0	4.9248	57852	1.00
	1.50%	4.920	95232	1.65
24h	0	4.930	107273	1.00
	1.50%	4.924	124927	1.16
48h	0	4.929	141675	1.00
	1.50%	4.918	149360	1.05
72h	0	4.924	157345	1.00
	1.50%	4.919	162102	1.03

3.4. Discussion

As has been shown before, nanosilica can promote the hydration of C_3A and C_3S , thus accelerating the early hydration of cement, which is mainly due to the nanometer size of silica particles. Nanosilica with a diameter of about 150 nm was used so that it has a very high specific surface area for the ability to act as the nucleation site of hydration products. In other words, the advantage of nanometer size enables nanosilica to induce the hydration of cement at the physical level [27]. In addition, nanosilica can consume $\text{Ca}(\text{OH})_2$, the hydrolysis product of C_3S , by pozzolanic reaction, as a result, continuous C_3S hydration takes place [32].

The reason why nanosilica plays a role in the early age hydration of C_3A is that it can promote the hydration of C_3S and increase the quantities of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formed in a short time, which can accelerate the formation of AFt from C_3A hydration.

The reason why nanosilica has the ability to promote the setting and hardening process of polymer/cement composite cementitious material is not only that the earlier formation of AFt crystal serving as a load-bearing framework is promoted, but also C-S-H gel is formed in considerable amounts from the reaction of C_3S hydration as well as nanosilica itself which is of great importance to cement structure by gluing various crystals [33], leading to rapid development and a higher rate of setting and hardening process of polymer/cement composite cementitious material.

4. Conclusions

Nanosilica can promote the setting and hardening process of SB/cement composite cementitious material, which appears as the

indukcji zmodyfikowanej próbki skraca się o 60% tak, że okres przyspieszenia hydratacji pojawia się wcześniej. Główny efekt egzotermiczny pojawia się 5 godzin wcześniej niż w przypadku próbki wzorcowej. Tworzenie się Aft i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ulega wyraźnemu przyspieszeniu w początkowym okresie hydratacji, co wykazuje, że nanokrzemionka sprzyja jednoczesnej hydratacji C_3A i C_3S . Ma to wpływ na przyspieszenie hydratacji kompozytu KSB/cement.

Podziękowania

Autorzy dziękują za wsparcie finansowe ze strony National Natural Science Foundation of China (nr grantu 51872203 i 51572196).

Literatura / References

1. R. Wang, P. Wang, Physical properties of SBR latex-modified mortar under different curing conditions. *J. Chinese Ceram. Soc.* **37**(12), 2118-23 (2009).
2. J.J. Assaad, Development and use of polymer-modified cement for adhesive and repair applications. *Constr. Build. Mater.* **163**, 139-48 (2018).
3. K. Sun, S. Wang, L. Zeng, Effect of styrene-butadiene rubber latex on the rheological behavior and pore structure of cement paste. *Comp. B Eng.* **15**, 282-289 (2019).
4. M. Wang, R. Wang, H. Yao et al. Research on the mechanism of polymer latex modified cement. *Constr. Build. Mater.* **111**(15), 710-718 (2016).
5. Y. Mei, P. Wang et al. Mechanism of the Effect of Styrene-Butadiene Latex on the Water Absorption and Carbonization of Cement Mortar. *J. Build. Mater.* **3**, 276-281 (2007).
6. S. Yao, Y. Ge, Effect of Styrene Butadiene Rubber Latex on Mortar and Concrete Properties. *Adv. Intelligent Transp. Sys. Techn.* **5**, 283-288 (2012).
7. F. Li, Y. Yang, F. Qin, Study on Physical Properties of Styrene-Butadiene Emulsion Modified Cement Mortar. *J. Mater. Sci. Eng.* **2**, 254-258 (2004).
8. P. Wang, Q. Xu, J. Stark, Mechanical Properties of Styrene-butadiene Emulsion Modified Cement Mortar Used for Repair of Bridge Surface. *J. Build. Mater.* **1**, 1-6 (2001).
9. B.S. Al Numan, F.R. Ahmed, K. Kamaran, Effect of Styrene Butadiene Rubber Latex on Mechanical Properties of Eco Concrete: Limestone Powder Concrete. *Aro Sci. J. Koya Univ.* **6**, 1-6 (2018).
10. F. Liu, B. Wang, X. Yuan et al. Experimental analysis of mechanical properties and durability of cement concrete modified by SBR latex. *Funct. Mater.* **50**(06), 6167-6173 (2019).
11. Z. Wang, G. Diao, Prepare of high-performance SBR latex modified repairing concrete. *Build. Mater. World.* **35**(02), 19-22 (2014).
12. F. Shaker, A. El-dieby, M. Reda, Durability of styrene-butadiene latex modified concrete. *Cem. Concr. Res.* **27**(5), 711-720 (1997).
13. Y. Hu, Application of styrene butadiene latex SD623 in modified cement mortar. In: Proc. 10th National Waterproof materials technology exchange conference. China Silicate Society Building Materials Branch waterproof materials professional committee: China Silicate Society, 246-251 (2008).
14. Y. Guo, A. Shen, X. Sun, Exploring Polymer-Modified Concrete and Cementitious Coating with High-Durability for Roadside Structures in Xinjiang, China. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2017**, 1-9 (2017).
15. S. Deng, Performances and Applications of high strength polymer modified cement mortar [Dissertation]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2011.

shortened setting time and the enhanced early strength. When the addition of nanosilica is 1.50%, the initial and final setting times are reduced by 76% and 45% respectively, which have reached the setting time of ordinary Portland cement, and the strength at 24 h, 36 h, 48 h, 60 h and 72 h is increased by 35%, 59%, 34%, 37% and 26% respectively.

The accelerating effect of nanosilica on the setting and hardening process of SB/cement composite cementitious material is closely related to its promoting effect on hydration. Nanosilica can significantly shorten the hydration induction period of SB/cement composite cementitious material. When the addition of nanosilica is 1.50%, the induction period of the modified sample is shortened by 60%, so that the hydration acceleration period appears ahead of time, and the second exothermic rate peak appears 5 h earlier than that of the control. The results of XRD shows that the formation of Aft and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ increases obviously in an early period of hydration, indicating that nanosilica promotes the hydration of C_3A and C_3S simultaneously, which accelerates the early hydration of SB/cement composite cementitious material.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51872203 and 51572196).

16. X. Kong, Sebastian E., et al. Retardation effect of styrene-acrylate copolymer latexes on cement hydration. *Cem. Concr. Res.* **35**, 23-41 (2015).
17. G. Zhang, P. Wang, Effects of Vinyl Redispersible Polymer on Cement Hydration Products. *J. Build. Mater.* **13**(2), 143-149 (2010).
18. R. Wang, Q. Wan, G. Wang, Effect of Nano-silica on the Setting and Hardening Process of Styrene-acrylic Ester/Cement Composite Cementitious Material. *Mater. Rep.* **33**(22), 3712-3719 (2019).
19. R. Wang, G. Xu, Effect of styrene-butadiene rubber (SBR) latex on hydration heat of the composite system composed by synthesized clinker minerals and gypsum. *J. Build. Mater.* **19**(2), 214-220 (2016).
20. R. Wang, P. Wang. Effect of styrene-butadiene rubber latex/powder on cement hydrates. *J. Chinese Cer. Soc.* **7**, 912-919+926 (2008).
21. Y. Wang, Y. Ye, X. Zhong et al. Application and research status of new concrete early strength agent. *Sichuan Arch.* **4**, 105-106 (2005).
22. L. Senff, J. Labrincha, V. Ferreira et al. Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. *Constr. Build. Mater.* **23**(7): 3487-3491 (2009).
23. J.I. Tobón, J.J. Payá, M.V. Borrachero et al. Mineralogical evolution of Portland cement blended with silica nanoparticles and its effect on mechanical strength. *Const. Build. Mater.* **36**, 736-742 (2012).
24. R. Wang, G. Wang, T. Zhang et al. Function of Rice Husk Ash in Setting and Hardening Process of Styrene-Butadiene Rubber Latex/Cement Composite Cementitious Material. *J. Chinese Cer. Soc.* **45**(02), 190-195 (2017).
25. R. Wang, S. Zhang, G. Wang, Effect of zeolite on the setting, hardening and early hydration of Styrene-Butadiene copolymer/cement. *J. Build. Mater.* **21**(02), 179-184+201 (2018).
26. S. Kawashima, P. Hou, D. Corr et al. Modification of cement-based materials with nanoparticles. *Cem. Concr. Comp.* **36**(1), 8-15 (2013).
27. J.J. Thomas, H.M. Jennings, J. Chen, Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement. *J. Phys. Chem. C.* **113**(11), 4327-4334 (2009).
28. C. Huang, D. Wang, H. Tian, Research progress of the effect of nanosilica on fluidity of cement based materials. *Mater. Rep.* **32**(S1), 458-461+465 (2018).
29. G. Liu, L. Fan, D. Jin et al. Effect of Nano-SiO₂ on the Hydration and Hardening of Glass Powder Cementitious Materials. *Bull. Chinese Cer. Soc.* **36**(06), 2112-2116 (2017).
30. Z. Lv, Y. Luo, B. Ma et al. Effect of Nano-silica on the Chloride Immobilization Capacity of Cement-Fly Ash System. *Bull. Chinese Cer. Soc.* **38**(7), 1997-2003 (2019).
31. N. Yang, W. Yue, Handbook of a Collection of Illustrative Plates of Inorganic Nonmetal Materials, Wuhan University of Technology Publishing Company, Wuhan, 2000.
32. X. Xu, Z. Lu. Effect of nanosilicon dioxide on hydration and hardening of Portland cement. *J. Chinese Cer. Soc.* **35**(4), 2478-2484 (2007).
33. J. Fan, Z.H. Sun, R.G. Chen et al. Study on mechanism of Portland cement performances as NS affected. *J. Guangxi Univ.* **34**(2), 158-163 (2009).
34. P. Wang, X. Feng, X. Liu, Research approaches of cement hydration degree and their development. *Build. Mater.* **8**, 646-651 (2005).